KONSTITUCIJA TERNARNEGA SISTEMA AL-TI-B V ALUMINIJEVEM KOTU

CONSTITUTION OF THE TERNARY SYSTEM AL-TI-B IN THE ALUMINIUM-RICH CORNER

Franc Zupanič¹, Savo Spaić², Alojz Križman¹

¹Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Smetanova 17, 2000 Maribor ²Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za materiale in metalurgijo, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1999-07-20; sprejem za objavo - accepted for publications: 1999-07-27

V delu je sistematično raziskan aluminijev kot ternarnega sistema Al-Ti-B. Izdelali smo po pet (5) zlitin s skupno koncentracijo titana in bora 0,1; 0,5 in 1 mas.%. Z diferenčno termično analizo (DTA) smo opredelili temperature likvidus ter temperature eno- in invariantnih reakcij, z različnimi metodami metalografske analize (svetlobna mikroskopija, vrstična elektronska mikroskopija, EDS, rentgenska difrakcija) pa mikrostrukture vseh zlitin v izhodnem stanju in po DTA. Ob upoštevanju rezultatov DTA in metalografske analize ter tudi nekaterih že znanih značilnosti zlitin Al-Ti-B smo analizirali razmere pri poteku eno- in invariantnih reakcij, opredelili njihovo naravo ter podali najverjetnejšo projekcijo likvidus ploskve v aluminijevem kotu ternarnega sistema Al-Ti-B.

Ključne besede: Al-Ti-B, konstitucija, invariantna reakcija, enovariantna reakcija

In this work the Al-corner of the ternary system Al-Ti-B was systematically investigated. Several alloys with cumulative content of titanium and boron with 0.1, 0.5 and 1 weight percentage Ti + B were prepared. Differential thermal analysis (DTA) of all alloys were carried out to determine the liquidus temperatures and temperatures of uni- and invariant reactions. Microstructure of all alloys was analysed by different techniques of metallographic analysis (light and scanning electron microscopy, EDS and X-ray diffraction) in the as-cast condition and after DTA. By taking into account results of DTA, metallographic analysis and also the already known characteristics of Al-Ti-B alloys we analysed conditions in which uni- and invariant reactions are taking place. We also determined the nature of these reactions and proposed the most probable liquidus projection in the aluminium corner of the system Al-Ti-B.

Key words: Al-Ti-B, constitution, invariant reaction, univariant reaction

1 UVOD

Študiju konstitucije aluminijevega kota ternarnega sistema Al-Ti-B je bilo do sedaj posvečeno že veliko pozornosti. Osnovni razlog za to zanimanje izhaja iz velikega pomena zlitin Al-Ti-B pri doseganju drobnozrnate mikrostrukture v aluminijevih zlitinah¹⁻³. V novejšem času pa se povečuje zanimanje za kompozite z aluminijevo osnovo, ki so utrjeni z delci TiB2⁴⁻⁵. Kljub temu obstajajo med raziskovalci številna nesoglasja glede njegove konstitucije. To velja tako za število termodinamsko ravnotežnih faz, ki se pojavljajo v aluminijevem kotu, kot tudi za število in naravo in- ter enovariantnih reakcij. V dosedanjih raziskavah smo ugotovili, da se v aluminijevem kotu pojavljata le čista diborida AlB₂ in TiB₂ in ne zmesni diborid (Al,Ti)B₂ ⁶⁻⁷. To je skladno tudi z novejšimi rezultati Fjellstedta in sodelavcev⁵. Poleg tega smo opredelili tudi naravo invariantne reakcije: L + α -AlB₁₂ \rightarrow AlB₂ + TiB₂⁸. V tem delu so predstavljeni rezultati obširnih in sistematičnih eksperimentov, na osnovi katerih smo obravnavali naravo drugih eno- in invariantnih reakcij v Al-kotu ternarnega sistema Al-Ti-B.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

V okviru raziskav smo pripravili trikrat po pet zlitin Al-Ti-B. Predzlitine s šestimi do desetimi odstotki Ti + B smo izdelali z aluminotermično redukcijo titana in bora iz K_2 TiF₆ in KBF₄. Podrobnosti so v referencah ^{7,9}. Končno sestavo zlitin smo dosegli tako, da smo predzlitine razredčili z dodajanjem Al 99,99. Načrtovali smo izdelavo zlitin Al-Ti-B, v katerih naj bi bila skupna vsebnost titana in bora (Ti + B) 0,1; 0,5 in 1 mas.%; masna razmerja med Ti/B pa naj bi bila od 9:1 do 1:9. (V tem delu bodo vse koncentracije izražene v masnih odstotkih, razen če ne bo drugače navedeno.) Dejanske kemijske sestave so se nekoliko razlikovale od načrtovanih in so podane v **tabeli 1**.

Izdelane zlitine so bile raziskane z različnimi metodami metalografske analize, kot so svetlobna mikroskopija, vrstična (rastrska) elektronska mikroskopija, EDS analiza, rentgenska difrakcija in DTA.

Oznaka zlitine	masni %Al	Masni %Ti	Masni %B	Ti + B	Ti/B
KA	99,899	0,087	0,014	0,101	6,21
KE	99,901	0,082	0,017	0,099	4,82
KI	99,902	0,072	0,026	0,098	2,77
KO	99,898	0,057	0,045	0,102	1,27
KU	99,996	0,019	0,085	0,104	0,22
LA	99,449	0,509	0,042	0,551	12,12
LE	99,499	0,436	0,065	0,501	6,7
LI	99,594	0,291	0,115	0,406	2,53
LO	99,570	0,262	0,168	0,430	1,56
LU	99,443	0,109	0,448	0,557	0,24
MA	99,204	0,720	0,076	0,796	9,47
ME	99,026	0,814	0,160	0,974	5,09
MI	99,014	0,691	0,295	0,986	2,34
MO	99,114	0,523	0,363	0,886	1,44
MU	99,064	0,145	0,791	0,936	0,18

 Tabela 1: Kemijska sestava raziskovanih zlitin Al-Ti-B

 Table 1: Chemical composition of investigated Al-Ti-B alloys

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Mikrostruktura preiskovanih zlitin v izhodnem stanju in po DTA je bila predvsem odvisna od masnega razmerja Ti/B. V izhodnem stanju zlitin z masnim razmerjem Ti/B < 2,2 so v osnovi α_{Al} prevladovali submikrometrski delci zmesnega diborida (Al,Ti)B2, ki so bili praviloma združeni v aglomerate nepravilne oblike (slika 1a). Že v prejšnjem delu smo pokazali, da je zmesni diborid neravnotežna faza, ki se pri žarjenju transformira v praktično čista diborida AlB₂ in TiB₂⁷. Tudi pri DTA se iz taline izločita čista diborida AlB₂ in TiB₂ (slika 1b), kar dokazujejo tudi rezultati analize EDS (slika 2). Faza AlB₂ ima v DTA-vzorcih obliko ploščic, katerih debelina je bila 2 do 5 μ m, dolžina pa 10 do 20 µm. Delci TiB2 imajo v prerezu praviloma heksagonalno obliko in so veliki do 3 µm. V zlitini MU, ki od vseh preiskovanih vsebuje največ bora, se je pojavila tudi faza α -AlB₁₂. Delci te faze so enakoosni, z ravnimi fasetiranimi robovi, veliki pa od 5 do 10 µm. V



Slika 1: Mikrostruktura zlitine LO: a) v izhodnem stanju, b) DTA, gravitacijsko izcejana plast, c) DTA, strjena preostala talina in zlitine LA: d) v izhodnem stanju, e) DTA, gravitacijsko izcejana plast, f) DTA, strjena preostala talina. DTA (500∀1400°C, 10°C/min, argon)

a) zmesni diborid (Al,Ti)B₂ v α_{Al} , b) TiB₂: svetlo in AlB₂: temno v α_{Al} , c) lamele AlB₂ v α_{Al} , d) Al₃Ti: sivo in TiB₂: črno v α_{Al} , e) sivi delec Al₃Ti in drobni aglomerirani delci TiB₂ v α_{Al} , f) nehomogeni α_{Al} (kristalne izceje Ti)

Figure 1: Microstructure of the alloy LO: a) in the as-cast state, b) DTA, sedimented layer, c) DTA, solidified remaining liquid and of the alloy LA: d) in the as-cast state, e) DTA, sedimented layer, f) DTA, solidified remaining liquid and of the alloy. DTA ($500\forall 1400^\circ$ C, 10° C/min, argon) a) mixed diboride (Al,Ti)B₂ in α_{Al} , b) TiB₂: bright and AlB₂: dark in α_{Al} , c) lamellae AlB₂ in α_{Al} , d) Al₃Ti: grey and TiB₂: black in α_{Al} , e) grey Al₃Ti and small agglomerated TiB₂ particles in α_{Al} , f) inhomogeneous α_{Al} (microsegregation of Ti)



Slika 2: Karakteristična EDS spektra a) TiB_2 in b) AIB_2 v zlitini LO v gravitacijsko izcejani plasti po DTA **Figure 2:** Characteristic EDS spectra of a) TiB_2 and b) AIB_2 in the alloy LO in the sedimented layer after DTA

zlitinah z masnim razmerjem Ti/B > 2,2 se tako v izhodnem stanju kot tudi po DTA pojavlja praktično čisti TiB₂ v obliki šestkotnih delcev, ki so veliki največ 5 μm (**slika 1d,e**). Poleg njih so večinoma v središčih kristalnih zrn α_{Al} še delci faze Al₃Ti, ki imajo obliko ploščic (debelina: 2 do 5 μm, dolžina: 10 do 50 μm). EDS-analiza je pokazala, da so vse vmesne spojine binarne, saj je topnost tretjega elementa pod analizno mejo metode EDS (< 0,1%). To je skladno z rezultati prejšnjih raziskav^{1,3-8}.

Na krivuljah DTA so vrhovi, ki nakazujejo pričetek primarne kristalizacije TiB₂ in druge reakcije, zelo neizraziti, tako da je bilo temperaturo pričetka teh reakcij težko, v nekaterih primerih pa celo nemogoče, določiti. Najbolj nedvoumen je bil vselej endotermni vrh, ki kaže pričetek zaključne reakcije (slika 3). Pokazalo se je, da se strjevanje vseh zlitin konča med 659 in 665°C. To se sklada tudi z rezultati drugih raziskovalcev 1. Za vzorce po DTA je značilno, da se na dnu lončkov nahajajo delci vmesnih spojin, ki so nastali pri primarni in sekundarni kristalizaciji (slika 1b,e), medtem ko v zgornjem delu vzorcev sestava in mikrostruktura ustrezata tistima pri strjeni preostali talini (slika 1c,f). Razlog za to gravitacijsko izcejanje izhaja iz dejstva, da je gostota vseh vmesnih spojin večja od gostote taline, zato te faze pri relativno počasnem ohlajanju (10°C/min) potonejo na dno lončkov. Čeprav so vzorci tako makroskopsko nehomogeni, pa takšna razporeditev delcev vmesnih spojin olajša interpretacijo procesov, ki potekajo med strjevanjem.

Slika 4 prikazuje povezavo med kemijsko sestavo vzorcev ter (1) fazami, ki so na dnu DTA-lončkov; (2) mikrostrukturo strjene preostale taline v vrhnjem delu DTA-vzorcev in (3) temperaturo, pri kateri se pri ohlajanju pojavi končni eksotermni vrh. Iz teh rezultatov lahko povzamemo, da se fazi AlB₂ in α -AlB₁₂ pojavita le v zlitinah z masnim razmerjem Ti/B < 2,2, medtem ko se faza Al₃Ti pojavi v zlitinah z razmerjem Ti/B > 2,2 (masno razmerje Ti/B = 2,2 je razmerje med maso titana in bora v stehiometričnem TiB₂). Enofazno področje taline je močno stisnjeno v aluminijev kot, saj je pri vseh zlitinah s skupno maso Ti + B = 0,1% navzoč primarni TiB₂.

Na podlagi rezultatov DTA in fazne analize smo shematično konstruirali projekcijo likvidus ploskve v aluminijevem kotu, v projekcijo pa je vrisan potek



Slika 3: Ohlajevalni krivulji pri DTA a) zlitine LO in b) zlitine ME (1400→500°C, 10°C/min, argon)

Figure 3: Cooling curves of the alloy LO and b) the alloy ME (DTA: 1400→500°C, 10°C/min, argon)

KOVINE, ZLITINE, TEHNOLOGIJE 33 (1999) 5

F. ZUPANIČ ET AL.: KONSTITUCIJA TERNARNEGA SISTEMA...



Slika 4: V koncentracijskih trikotnikih so prikazane sestave preiskovanih zlitin. Številke v okvirčkih pomenijo temperature v °C, pri katerih se pojavi zaključni eksotermni vrh pri ohlajanju. Simboli označujejo, katere vmesne spojine so na dnu DTA-lončkov, in kakšna je mikrostruktura strjene preostale taline

Figure 4: In concentration triangles are shown compositions of investigated alloys. The numbers in the frames represent temperatures expressed in $^{\circ}$ C at which the final exothermic peak appears upon cooling. The symbols designate, which phases are present at the bottom of the DTA crucibles and microstructure of the solidified remaining liquid

strjevanja nekaterih karakterističnih zlitin (**slika 5**). Kot je razvidno, potekajo v aluminijevem kotu tri invariantne reakcije, in to v točkah D, F in R. Prehodno invariantno reakcijo v točki R: L + α -AlB₁₂ \leftrightarrow AlB₂ + TiB₂, smo opredelili že v prejšnjem delu⁸, do enakega rezultata pa so na osnovi termodinamskih izračunov prišli tudi Fjellstedt in sodelavci⁴. V nadaljevanju bomo podrobneje obravnavali naravo invariantnih reakcij v točkah F in R,



Slika 5: Kvalitativna projekcija likvidus ploskve v aluminijevem kotu ternarnega sistema Al-Ti-B z vrisanim potekom strjevanje nekaterih karakterističnih zlitin

Figure 5: Qualitative projection of the liquidus surface in the aluminium corner of the ternary system Al-Ti-B. Solidification paths of some characteristic alloys are also drawn

prav tako pa tudi naravo enovariantnih reakcij, še posebej enovariantno reakcijo vzdolž krivulje R - F.

3.1 Opredelitev invariantnih reakcij v točkah R in F

Pri obravnavi narave invariantnih reakcij v točkah R in F izhajamo iz dejstev, (1) da sta v aluminijevem kotu ternarnega sistema Al-Ti-B termodinamsko obstojna čista diborida AlB₂ in TiB₂ in ne zmesni diborid (Al, Ti)B₂ ter (2) da sta porazdelitvena koeficienta titana k_{Ti} in bora $k_{\rm B}$ enaka kot v robnih binarnih sistemi Al-B in Al-Ti: $k_{\rm B} \sim 0.5$ in $k_{\rm Ti} \sim 8^{10}$.

Najprej poglejmo, kakšne so razmere pri temperaturi invariantne reakcije (tik pod 660 °C) v točki F. V reakciji sodelujejo štiri faze: talina (njena sestava je v točki F), trdna raztopina α_{A1} ter oba diborida AlB₂ in TiB₂. Če velja, da je $k_B \sim 0.5$ in $k_{Ti} \sim 8$, je sestava trdne faze približno v točki G; trdna raztopina α_{A1} vsebuje torej več titana in manj bora kot talina. Sedaj povežimo sestave vseh udeleženih faz v reakciji in dobimo štirikotnik F - AlB₂ - TiB₂ - G (**slika 6a**). Takšna štiristrana ravnina je značilna za invariantno prehodno reakcijo, ki jo nekateri imenujejo kvaziperitektična reakcija:

$$L + TiB_2 \leftrightarrow \alpha_{Al} + AlB_2.$$
(1)

To reakcijo sta predložila že Abdel-Hamid in Durand ¹⁰, medtem ko sta Maxwell in Hellawell¹ predložila ternarno evtektično reakcijo: $L \leftrightarrow \alpha_{Al} + TiB_2 + AlB_2$.

KOVINE, ZLITINE, TEHNOLOGIJE 33 (1999) 5

Toda ta bi bila možna le v primeru, če bi bila porazdelitvena koeficienta tako titana kot bora manjša od ena, to pa je v nasprotju z dosedanjimi ugotovitvami. Reakcija (1) se sklada tudi z mikrostrukturo strjene preostale taline, ki je sestavljena iz trdne raztopine α_{A1} in ploščic AlB₂, njuna morfologija pa je praktično enaka kot v binarnem evtektiku α_{A1} + AlB₂ iz robnega sistema Al-B.

Pri invariantni reakciji, ki poteče v točki R (~665°C) so v ravnotežju talina (sestava v točki R), trdna raztopina α_{Al} (sestava v H), TiB₂ in Al₃Ti (**slika 6b**). Sestava trdne raztopine je skladno s porazdelitvenima koeficientoma titana in bora pod črto R - Al₃Ti. Če povežemo sestave soudeleženih faz, prav tako nastane štiristrana ravnina, ki je značilna za prehodno (kvaziperitektično) reakcijo:

$$L + Al_3Ti \leftrightarrow \alpha_{A1} + TiB_2,$$
 (2)

ki sta jo predložila že Abdel-Hamid in Durand ¹⁰. V nasprotju s tem so Stolz in sodelavci ³ predložili ternarno peritektično reakcijo L + Al₃Ti + TiB₂ $\leftrightarrow \alpha_{Al}$,



Slika 6: Shematična ponazoritev razmer pri poteku invariantnih reakcij, ki omogoča določitev njihove narave: a) $L + TiB_2 \leftrightarrow \alpha_{Al} + AlB_2$ in b) $L + Al_3Ti \leftrightarrow \alpha_{Al} + TiB_2$

Figure 6: Schematic presentation of circumstances occurring at invariant reactions, which allows the determination of their nature: a) $L + TiB_2 \leftrightarrow \alpha_{Al} + AlB_2$ and b) $L + Al_3Ti \leftrightarrow \alpha_{Al} + TiB_2$

KOVINE, ZLITINE, TEHNOLOGIJE 33 (1999) 5

ki pa bi bila možna le v primeru, če bi bil porazdelitveni koeficient bora nekoliko manjši ali celo večji od ena. Tega pa eksperimentalni rezultati ne potrjujejo.

3.2 Opredelitev enovariantnih reakcij

Odseki enovariantnih reakcij, ki izhajajo iz binarnih invariantnih, so tako kratki, da ni pričakovati, da bi se narava reakcij spremenila. Iz tega lahko sklepamo, da je reakcija vzdolž krivulje pR peritektična: L + Al₃Ti \leftrightarrow α_{Al} , vzdolž krivulje p₁D peritektična: L + α -AlB₁₂ \leftrightarrow AlB₂ in vzdolž krivulje eF evtektična: L $\leftrightarrow \alpha_{Al}$ + AlB₂. Naši rezultati in tudi rezultati Abdel-Hamida in Duranda¹⁰ nakazujejo, da je reakcija vzdolž krivulje DF evtektična: L \leftrightarrow AlB₂ + TiB₂. Največ dvomov je glede narave enovariantne reakcije vzdolž krivulje RF. Poleg tega je njen pomen velik predvsem v zvezi s pojasnitvijo udrobnilnega učinka zlitin Al-Ti-B.

Kot je razvidno s **slike 5**, se krivulja RF spušča od točke R (0,15% Ti, nekaj ppm B ¹⁰) proti točki F (0,022% B, nekaj ppm Ti). Odsek te enovariantne krivulje je prikazan s polno črto na **sliki 7**. S črtkano krivuljo je podano spreminjanje sestave trdne raztopine α_{Al} . V točki R je talina v ravnotežju s trdno raztopino, ki vsebuje 1,15% Ti in polovico manj bora, medtem ko je v ravnotežju s talino v točki F trdna faza z manj kot 0,01% B in nekoliko večjo vsebnostjo titana kot talina.

Spremljajmo ohlajanje zlitine 1. Ko figurativna točka zadene likvidus ploskev TiB₂, se prične iz taline izločati faza TiB₂, sestava taline pa se pomika diametralno od TiB₂. V točki 2 pri temperaturi T doseže sestava taline enovariantno krivuljo RF. Pri tem se tvori skrajno majhna količina trdne raztopine α_{Al} , katere sestava je v



Slika 7: Shematična ponazoritev razmer vzdolž krivulje RF. Polna črta je krivulja RF, ki ponazarja sestavo taline v ravnotežju s TiB₂ in trdno raztopino α_{Al} . Spreminjanje sestave trdne raztopine predstavlja črtkana krivulja. Puščice na polni in črtkani krivulji nakazujejo smer zmanjševanja temperature

Figure 7: Schematic presentation of circumstances along RF curve. Full curve is RF curve, which represents the liquid composition in equilibrium with TiB₂ and the solid solution α_{Al} . Composition of the solid solution is presented by the dashed line. Arrows on the full and the dashed line indicate the direction of the decreasing temperature točki 2'. Ker je porazdelitveni koeficient bora manjši, titana pa večji od ena, se talina trenutno obogati z borom in osiromaši s titanom. Njena sestava se začasno pomakne iz točke 2 v 3. Pri znižanju temperature za dT je sestava taline v ravnotežju s TiB₂ in α_{A1} v točki 4. V tej točki pa je koncentracija tako bora kot titana večja kot v točki 3. Torej se sestava taline lahko spremeni iz točke 3 v 4 le v primeru, če se del TiB₂ raztopi. To pomeni, da je reakcija peritektična: L + TiB₂ $\leftrightarrow \alpha_{A1}$.

Razmere vzdolž krivulje RF nekoliko zapleta dejstvo, da se pri strjevanju vzdolž žleba RF spreminjata tako sestava taline kot trdne raztopine α_{Al} . Iz analitične obravnave Abdel-Hamida in Duranda¹⁰ izhaja, da se pri kritičnem volumskem deležu taline peritektična reakcija sprevrže v evtektično. Tega naši rezultati ne potrjujejo.

4 SKLEPI

Rezultati metalografske analize so pokazali, da so v zlitinah Al-Ti-B po DTA ugotovljene le čiste binarne vmesne spojine: TiB₂, AlB₂, Al₃Ti in α -AlB₁₂.

Invariantna reakcija pri štirifaznem ravnotežju med talino, trdno raztopino α_{Al} , AlB₂ in TiB₂ je prehodna reakcija: L + TiB₂ $\leftrightarrow \alpha_{Al}$ + AlB₂.

Invariantna reakcija pri štirifaznem ravnotežju med talino, trdno raztopino α_{Al} , TiB₂ in Al₃Ti je prehodna reakcija: L + Al₃Ti $\leftrightarrow \alpha_{Al}$ + TiB₂.

Na krivulji RF je najverjetnejša binarna peritektična reakcija L + TiB₂ $\leftrightarrow \alpha_{Al}$. Eksperimentalni rezultati ne potrjujejo, da bi se ta peritektična reakcija pri kritičnem volumskem deležu taline sprevrgla v evtektično, kot sta predpostavila Abdel-Hamid in Durand¹⁰.

5 LITERATURA

- ¹I. Maxwell, A. Hellawell: The Constitution of the System Al-Ti-B With Reference to Aluminium-Base Alloys, *Metallurgical Transactions*, 2 (**1972**) 1487-1493
- ² F. H. Hayes, H. L. Lucas, G. Effenberg, G. Petzow: Thermodynamic Calculation of the Al-Rich Corner of the Al-Ti-B System, Z. *Metallkunde*, 80 (**1989**) 361-365
- ³U. K. Stoltz, F. Sommer, B. Predel: Phase Equilibria of Aluminium-rich Al-Ti-B Alloys - Solubility of TiB₂ in Aluminium Melts, *Aluminium*, 71 (**1995**) 350-355
- ⁴ J. Fjellstedt, A. E. W. Jarfors: On the Al-Ti-B Phase Diagram, Trita -Mg - Inr - 009, ISRN KTH/MG-INR-009-SE, The Royal Institute of Technology, Department of Materials Processing, Stockholm, **1997**
- ⁵J. Fjellstedt, A. E. W. Jarfors, L. Svendsen: Experimental analysis of the intermediary phases AlB₂, AlB₁₂ and TiB₂ in the Al-B and Al-Ti-B systems, *Journal of Alloys and Compounds* 283 (**1999**) 192-197
- ⁶ F. Zupanič, S. Spaić, A. Križman: Contribution to ternary system Al-Ti-B, Part 1 - Study of diborides present in the aluminium corner, *Materials Science and Technology*, 14 (1998) 601-607
- ⁷ F. Zupanič, S. Spaić, A. Križman: Transformation of Diborides in Al-Ti-B Alloys Prepared by an Aluminothermic Synthesis, *Metall*, 53 (**1999**) 125-130
- ⁸ F. Zupanič, S. Spaić, A. Križman: Contribution to ternary system Al-Ti-B, Part 2 - Study of alloys in Al-AlB₂-TiB₂ triangle, *Materials Science and Technology*, 14 (**1998**) 1203-1212
- ⁹ F. Zupanič: Konstitucija zlitin v ternernem sistemu Al-Ti-B v aluminijevem kotu, Doktorska disertacija, Ljubljana, **1998**
- ¹⁰ A. Abdel-Hamid, F. Durand: Liquid-Solid Equilibria of Al-Rich Al-Ti-B Alloys, Part 1: Nature of Four and Three-Phase Reactions, *Z. Metallkde*. 76 (1985) 739-743