

ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS DOS SISTEMAS Ti–Si, Ti–B E Ti–Si–B MEDIDAS POR CALORIMETRIA DE SÍNTESE DIRETA ¹

Gilberto Carvalho Coelho ²

Nicolas David ³

Jean Claude Gachon ³

Carlos Ângelo Nunes ²

Jean Marc Fiorani ³

Michel Vilasi ³

Resumo

Medidas de entalpia de formação de compostos intermetálicos são fundamentais para os trabalhos de termodinâmica computacional pois a entalpia de formação constitui a principal parcela da energia de Gibbs de um composto. Neste trabalho, foram determinadas as entalpias de formação de compostos intermetálicos binários do sistema Ti–Si–B através da técnica de calorimetria de síntese direta em altas temperaturas. Pós dos elementos puros (mín 99%) foram prensados a frio sob atmosfera de argônio. As reações ocorreram em cadinho de alumina sob atmosfera de argônio em temperaturas entre 900°C e 1260°C. Após a reação, as amostras foram analisadas por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos até o momento são comparados com medidas experimentais e com valores previstos por modelos teóricos ou semi-empíricos disponíveis na literatura.

Palavras-chave: Calorimetria de síntese direta; Entalpia de formação; Silicetos de Ti; Boretos de Ti.

ENTHALPIES OF FORMATION OF INTERMETALLIC PHASES OF THE Ti–Si, Ti–B E Ti–Si–B SYSTEMS MEASURED BY DIRECT SYNTHESIS CALORIMETRY

Abstract

Experimental measurements of enthalpies of formation of intermetallic compounds are fundamental values for thermodynamic modeling of phase diagrams since the enthalpy values give the most important contribution to the Gibbs energy of a compound. In this work, the enthalpies of formation of binary compounds of the Ti–Si–B system were measured using high-temperature, direct synthesis calorimetry. Powder mixtures of pure elements (min 99%) were cold-pressed under argon atmosphere. The pellets were dropped under argon flow into alumina crucibles kept at temperatures between 900°C e 1260°C. After reaction, the microstructures of the samples were analyzed by X-ray diffractometry and scanning electron microscopy. The results are compared with values reported in the literature, obtained by experimental investigations or derived from calculations using theoretical or semi-empirical models.

Key words: Direct synthesis calorimetry; Enthalpy of formation; Ti-silicides; Ti-borides.

¹ Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

² Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Caixa Postal 116, 12600-970, Lorena-SP (BRASIL)

³ Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, UMR 7555, Université Henri Poincaré Nancy 1, 54506 Vandoeuvre-Lès-Nancy (FRANCE)

INTRODUÇÃO

Ligas dos sistemas contendo metal refratário, boro e silício têm potencial para aplicações estruturais em altas temperaturas devido tanto às suas elevadas temperaturas de fusão quanto à resistência à oxidação e à elevada resistência mecânica em temperatura ambiente bem como em temperaturas acima de 1200°C.⁽¹⁻³⁾ Acredita-se que possam ser atingidos níveis aceitáveis de tenacidade à fratura em temperatura ambiente com a presença de uma segunda fase dúctil em suas microestruturas.⁽⁴⁾ Inspirados no potencial destas ligas e no histórico do Departamento de Engenharia de Materiais da Faenquil de trabalhos com metais refratários, o Grupo de Diagrama de Fases e Termodinâmica Computacional desenvolve pesquisas relativas à determinação experimental e à otimização termodinâmica (método CALPHAD) de diagrama de fases de sistemas Me–Si–B (Me = metal de transição).⁽⁵⁻¹⁷⁾ Um caminho natural para a continuação das atividade do grupo está sendo o da determinação experimental de grandezas termodinâmicas. Medidas de entalpia de formação dos compostos intermetálicos dos sistemas em consideração são fundamentais para a evolução dos trabalhos de termodinâmica computacional pois a entalpia de formação constitui a principal parcela da energia de Gibbs de um composto. Assim, o presente trabalho teve como objetivo principal a determinação das entalpias de formação de compostos intermetálicos binários e ternários do sistema Ti–Si–B através da técnica de calorimetria de síntese direta em altas temperaturas.

Os silicetos estáveis do sistema Ti–Si, cujo diagrama é mostrado na Figura 1a,⁽¹⁸⁾ são Ti_3Si , Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , $TiSi$ e $TiSi_2$. Valores de entalpia de formação são relatados para os silicetos Ti_5Si_3 ,⁽¹⁹⁻²⁴⁾ Ti_5Si_4 ,^(19,20) $TiSi$ ^(19,20,22-24) e $TiSi_2$.⁽²⁵⁾ Não foram encontrados valores de entalpia de formação para o siliceto Ti_3Si .

O diagrama Ti–B mostrado na Figura 1b⁽¹⁸⁾ indica a estabilidade dos boretos TiB , Ti_3B_4 e TiB_2 neste sistema. Valores de entalpia de formação são relatados para as fases TiB ⁽²⁶⁾ e TiB_2 .⁽²⁶⁻²⁹⁾ Não foram encontrados na literatura valores de entalpia de formação para a fase Ti_3B_4 .

O sistema Ti–Si–B foi recentemente estudado em nosso grupo.⁽¹¹⁾ Foi encontrada uma fase ternária do sistema Ti–Si–B de estequiometria Ti_6Si_2B , cuja composição em percentagem atômica é 66,7%Ti–22,2%Si–11,1%B. Não foi observada solubilidade de qualquer dos seus elementos componentes nesta fase.

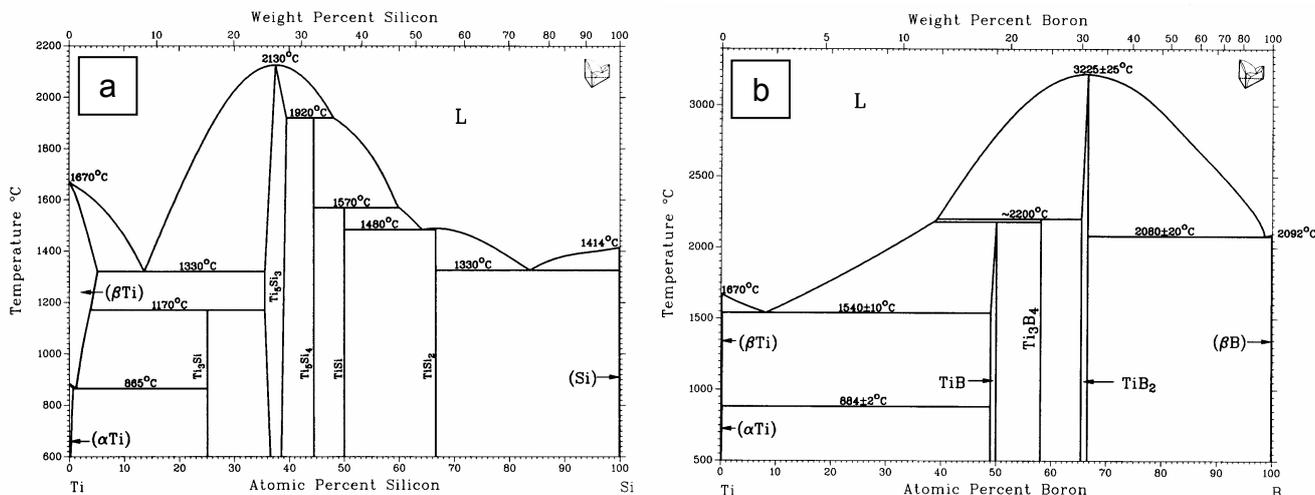


Figura 1. Diagramas de fases dos sistemas (a) Ti–Si e (b) Ti–B. ⁽¹⁹⁾

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação das Amostras

Para preparação das amostras, foram usados titânio (99,5% mín.), silício (99,99% mín.) e boro (99,5% mín.) de alta pureza. O pó de Ti, de granulometria inferior a 325 mesh, foi adquirido da Alfa Aesar (Alfa Aesar – Johnson Matthey Company, 30 Bond Street, Ward Hill, MA 01835-8099, USA). O Si e o B, também da Alfa Aesar, foram cominuídos antes do experimento. Para pesagem dos pós, foi usada balança analítica de precisão 10^{-4} g.

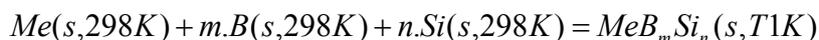
Todas as amostras foram preparadas sob argônio purificado (*glove box*). Para cada amostra, os pós dos elementos componentes foram misturados em um almofariz de porcelana e posteriormente compactados em uma prensa uniaxial sob pressão de algumas centenas de megapascal (prensa do tipo parafuso-rosca). A pastilha obtida foi, então, quebrada em fragmentos de massa entre 10 e 120 mg (doravante denominados amostras), os quais foram introduzidos, sempre sob argônio purificado, em um carrossel cilíndrico contendo 11 compartimentos individuais. As amostras metálicas foram intercaladas com amostras de Al_2O_3 de alta pureza para calibração. O carrossel foi, então, selado, retirado da *glove box* e transportado até o calorímetro.

O Experimento

O sistema experimental consiste de um forno com elemento resistivo de grafite, cuja temperatura é controlada via sinal de um termopar tipo S (Pt/Pt–10%Rh) e da câmara calorimétrica. Esta câmara é constituída de um suporte tubular de alumina que conecta um cadinho de trabalho, também de alumina, em sua parte inferior ao suporte de amostras (carrossel) localizado em sua parte superior. O cadinho de trabalho, por sua vez, fica no interior da termopilha que mede os eventos térmicos que ocorrem após a chegada de cada amostra no cadinho. No presente trabalho, a termopilha foi construída com fios de Cromel–Alumel.

O calorímetro é levado, com seu cadinho vazio, à temperatura da medida. A calibração é feita através da introdução de alumina alfa dentro do cadinho e a medição de sua entalpia de aquecimento desde a temperatura ambiente até a temperatura do calorímetro. As amostras metálicas, de três a cinco, são introduzidas individualmente no calorímetro, intercaladas com as de alumina. Como a entalpia de aquecimento da alumina é bem conhecida,⁽³⁰⁾ a média dos valores obtidos para as amostras de alumina medidos imediatamente antes e após a amostra de interesse é usado como valor de referência. A elevação de temperatura sofrida pela amostra provoca, por difusão, a reação de formação da liga. Em cada experimento foi estudada somente uma composição (de três a cinco amostras) para evitar qualquer possibilidade de reação entre amostras de composições diferentes.

Sendo os experimentos realizados a temperatura $T1$, a seguinte reação ocorre no calorímetro



Devido ao fato da entalpia ser uma função de estado e, portanto, dependente somente dos estados inicial e final do sistema, o balanço térmico pode ser escrito como



$$\Delta H_{f,T1} = \Delta H(1) - \Delta H(2)$$

A integração do sinal obtido no calorímetro, $\Delta H(1)$, representa a soma dos dois termos: a entalpia de aquecimento dos metais puros, $\Delta H(2)$, desde a temperatura ambiente (298K) até a temperatura do calorímetro ($T1$) e a entalpia de formação da liga a $T1$, $\Delta H_{f,T1}$. No presente trabalho, as entalpias de aquecimento dos metais puros foram calculadas a partir de valores tabulados em Barin.⁽³¹⁾

Controle dos Produtos de Reação

Após cada experimento, as microestruturas de amostras selecionadas foram caracterizadas por microanálise eletrônica (microsonda, WDS), por microscopia eletrônica de varredura através de imagens obtidas no modo elétrons retroespalhados (MEV/ERE) e por difração de raios X (XRD) a fim de verificar a homogeneidade microestrutural e de identificar as fases presentes nas microestruturas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 1. Entalpia de formação de fases do sistema Ti–Si–B e seus binários.

Fase	Composição da amostra (% atômica)	Entalpia de formação (kJ/mol de átomos)			
		Resultados experimentais			Previsão (25°C) (a)
		Próprios /T°C	Literat. (25°C)	Ref.	
Ti ₃ Si	25,0%Si	-51,3±0.7 (1110)	—	—	-48
Ti ₅ Si ₃	37,5%Si	-73,0±1,7 (1013)	-72 a -78	(b)	-68
Ti ₅ Si ₃ + Ti ₅ Si ₄	41,7%Si	-75,2±1,8 (1163)	—	—	—
Ti ₅ Si ₄	44,4%Si	-79,3±1,5 (1013)	-76 a -79	(c)	—
TiSi	50,0%Si	-75,1±1,1 (1007)	-65 a -82	(d)	-74
TiSi ₂	66,7%Si	-52,0±0.5 (1155)	-45 a -60	(e)	-55
TiB	50,0%B	-69±2 (1167)*	-80	(f)	-84
Ti ₃ B ₄	57,1%B	—	—	—	—
TiB ₂	66,7%B	-60*	-98 a -109	(g)	-74
Ti ₆ Si ₂ B	25%Si-12,5%B	—	—	—	—

* Valores provisórios.

(a) (32); (b) (19-24); (c) (19,20); (d) (19,20,22-24); (e) (23-25); (f) (26); (g) (26-29).

A Tabela 1 resume os resultados obtidos até o momento neste trabalho e os compara com valores reportados na literatura. Para cada composição, foram medidas pelo menos 4 amostras.

Fases do Sistema Ti–Si

Os estudo foi iniciado com as medidas de entalpia de formação das fases intermetálicas do sistema Ti–Si uma vez que a quantidade de informação experimental disponível na literatura é maior, permitindo uma melhor avaliação da confiabilidade dos resultados deste trabalho. A Figura 2 apresenta os resultados obtidos para as amostras do sistema Ti–Si e os compara com os dados experimentais disponíveis na literatura, obtidos por diferentes técnicas. Considerando que as quantidades das fases em amostras com composições nos

campos bifásicos correspondem àquelas previstas pelo diagrama de equilíbrio na temperatura da medida, as entalpias de formação calculadas representam valores proporcionais às entalpias de formação das fases presentes na microestruturas. Este é o caso, p. ex., da amostra Ti–41,7 %at. Si que se situa sobre a reta que liga as entalpias de formação das fases vizinhas.

Observa-se na Tabela 1 que os nossos resultados se situam dentro da faixa de resultados experimentais reportados para todos os silicetos. Em uma revisão das informações termodinâmicas disponíveis para vários sistemas Me–Si (Me = metal de transição),⁽³³⁾ Schlesinger considera normalmente os dados reportados pelo grupo do Prof. O.J. Kleppa como os mais confiáveis. Para os silicetos de Ti eles são (em kJ/mol de átomos): $Ti_5Si_3 = -73,8 \pm 2,0$; $Ti_5Si_4 = -78,5 \pm 2,1$ e $TiSi = -72,6 \pm 1,9$ ⁽¹⁹⁾ e $TiSi_2 = -57,0 \pm 2,8$.⁽²⁵⁾ Note que os resultados do presente trabalho estão em boa concordância com os valores de Topor e Kleppa⁽²⁵⁾ e de Meschel e Kleppa.⁽¹⁹⁾ Vale ressaltar que Topor e Kleppa⁽²⁵⁾ usaram a técnica de calorimetria de dissolução para a determinação da entalpia de formação do $TiSi_2$, onde a maior discrepância é observada.

As medidas de entalpia de formação da fase Ti_3Si ainda não são válidas devido à ausência deste composto nas microestruturas das amostras, ocorrida em função do caráter peritetóide de formação do Ti_3Si . Apesar das medidas terem sido feitas abaixo da temperatura da transformação peritetóide (Figura 1a), o calor liberado durante a reação entre os pós de Ti e Si aumentou a temperatura para valores superiores à da transformação eutética. Durante o resfriamento, ocorreu a precipitação primária de Ti_5Si_3 seguida da formação do microconstituente eutético $Ti_5Si_3 + Ti_{SS}$. Dentro dos limites de detecção das técnicas de caracterização, as microestruturas finais das amostras não apresentaram Ti_3Si . Assim, o resultado apresentado na Tabela 1 é relativo a esta microestrutura bifásica e é proporcional ao calor de formação da fase Ti_5Si_3 , com o fator de proporcionalidade igual à relação entre as composições das amostras ($25 \div 37,5 = 0,667$).

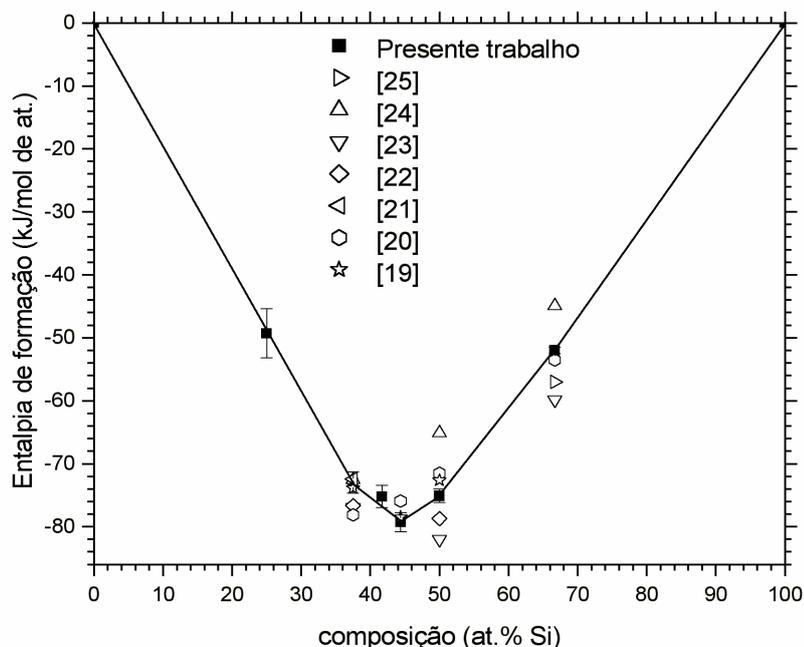


Figura 2. entalpias de formação de compostos do sistema Ti–Si, obtidas por diferentes técnicas: (i) calorimetria de reação direta;⁽²⁴⁾ (ii) calorimetria de combustão;⁽²³⁾ (iii) calorimetria de redução por Na;⁽²²⁾ (iv) calorimetria de dissolução;⁽²⁵⁾ (v) medidas de espectroscopia de massa;⁽²⁰⁾ (vi) calorimetria de síntese direta^(19,21), e presente trabalho.

Fases do sistema Ti–B

Dificuldades ainda não superadas foram encontradas nas medidas de entalpia de formação das fases intermetálicas do sistema Ti–B. Dessa forma, os valores apresentados na Tabela 1 são provisórios. Observa-se que os nossos resultados se situam abaixo da faixa de valores experimentais reportados na literatura. Vale salientar que nenhum dos outros autores usou a técnica de calorimetria de síntese direta em seus estudos.

Os experimentos neste sistema foram iniciados com as medidas de amostras contendo 66,7%at.B, ou seja, na composição do boreto TiB_2 . Até o momento, já foram feitos experimentos entre 1107 e 1266°C usando 15 amostras com massas variando entre 17 e 120 mg. Na primeira tentativa, 5 amostras foram ensaiadas a 1107, 1207, 1213, 1236 e 1266°C, respectivamente. As amostras foram preparadas com pós de Ti e B de granulometrias inferiores a 45 μ m e 100 μ m, respectivamente. As amostras pesavam entre 17 e 120 mg. Em todos os ensaios as reações foram lentas e não se completaram mesmo após 15 minutos de medida. Os valores obtidos para a entalpia de formação do TiB_2 foram de aproximadamente –28 kJ/mol de átomos, bem abaixo daqueles reportados na literatura para esta fase (Tabela 1). A variação de massa entre as amostras não teve influência perceptível nos resultados. Além disso, em função das temperaturas terem sido próximas do limite dos fios termopares (tipo K, Cromel-Alumel), a termopilha se deteriorou rapidamente, ocorrendo fragilização e ruptura em diversos segmentos dos fios. Acreditando poder acelerar a reação usando pós mais finos, um segundo lote de 5 amostras foi então preparado após classificação do pó de B e seleção da fração abaixo de 25 μ m. As massas das amostras variaram entre 22 e 38 mg. A temperatura da medida foi ajustada para 1238°C, a fim de preservar a termopilha. Houve uma ligeira melhora na porção exotérmica do sinal calorimétrico, mas as reações continuaram bastante lentas e só se completaram após 25 minutos de medida. Os valores obtidos ficaram em torno de –50 kJ/mol de átomos, ainda longe do esperado. Novamente, houve deterioração da termopilha com fragilização e rupturas nos fios termopares. O terceiro lote de 5 amostras foi preparado a partir de pós de Ti e B com granulometrias abaixo de 25 μ m. Após pesagem, os pós foram misturados mecanicamente em um almofariz cerâmico, aplicando-se manualmente a maior força possível durante aproximadamente 15 minutos. A temperatura da medida foi ajustada para 1213°C e as massas das amostras variaram de 50 a 70 mg. Não houve variação significativa na altura da porção exotérmica do sinal, mas a reação foi um pouco mais rápida. Os resultados obtidos ficaram próximos de –60 kJ/mol de átomos, ainda abaixo do esperado. Mais uma vez, houve a degradação da termopilha com ruptura dos fios termopares. A Figura 3a compara os sinais de amostras representativas de cada um dos lotes, normalizados pelas massas e linhas de base. Em todos os casos, as fases TiB_2 e TiB estavam presentes de forma majoritária nas microestruturas das amostras. Pretendemos no futuro, aumentar a ativação mecânica dos pós e construir uma termopilha com outros tipos de fios termopares que possibilitem medidas em temperaturas maiores.

A partir da experiência com as medidas de amostras na composição do TiB_2 , as medidas da entalpia de formação da fase TiB foram feitas a partir de pós de Ti e B com granulometria abaixo de 25 μ m. Para permitir um ajuste na temperatura das medidas em valores mais baixos e para tentar acelerar ainda mais a reação entre os pós de Ti e B, decidimos aumentar a reatividade por ação mecânica. A técnica de moagem de alta energia certamente irá ativar a mistura, mas sua aplicação poderia

levar à contaminação dos pós, causar perda preferencial de algum dos componentes, além de ser necessária uma quantidade bem maior de material para moagem. Assim, decidimos inicialmente tentar somente um aumento no tempo de mistura manual forçada no almofariz de cerâmica de 15 para 45 minutos. A temperatura da medida foi ajustada para 1167°C. Foram usadas amostras com massas entre 24 e 44 mg. A Figura 3b apresenta os sinais obtidos nas medidas calorimétricas. A reação ocorreu satisfatoriamente rápida com um nítido sinal exotérmico e o retorno à linha de base em menos de 5 minutos. Entretanto, a caracterização das amostras indicou que a reação ainda não ocorreu de forma completa, o que torna o resultado para a entalpia de formação do TiB também provisório. Pretendemos, no futuro, realizar medidas em temperaturas mais elevadas para tentar contornar este problema.

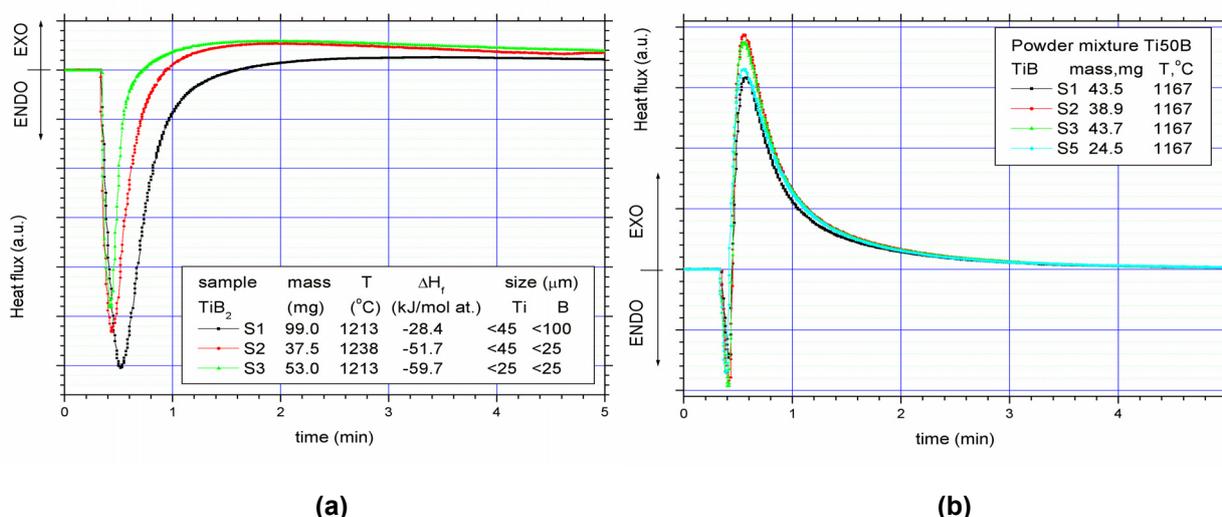


Figura 3. Curvas resultantes das medidas calorimétricas das amostras relativas a misturas de pós de Ti e B nas composições (a) Ti-67,7%at.B e (b) Ti-50% at.B, normalizadas pelas massas.

Fases do Sistema Ti-Si-B

Em função dos problemas enfrentados nas medidas dos boretos, ainda não foram realizadas as medidas planejadas para a entalpia de formação da fase Ti₆Si₂B.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos para as entalpias de formação das fases intermetálicas do sistema Ti-Si por calorimetria de síntese direta estão em boa concordância com os valores reportados na literatura, obtidos em diferentes laboratórios e usando diferentes técnicas experimentais. Apesar dos resultados obtidos até o momento para as entalpias de formação dos boretos de Ti terem caráter provisório, as alternativas testadas indicam que resultados confiáveis podem ser obtidos usando a técnica de calorimetria de síntese direta.

REFERÊNCIAS

- 1 B.P. Bewlay, M.R. Jackson, J.C.Zhao, P.R. Subramanian, "A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites" *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34, 2043-2052, 2003.
- 2 J.C. Zhao, J.H. Westbrook, "Ultrahigh-temperature materials for jet engine", *MRS Bulletin*, 28, 622-630, 2003.
- 3 M. Yamaguchi, H. Inui, K. Ito, "High temperature structural intermetallics", *Acta Materialia*, 48(1), 307-322, 2000.
- 4 J.J. Petrovic, "Toughening strategies for MoSi₂-based high temperature structural intermetallics", *Intermetallics*, 8, 1175-1182, 2000.
- 5 M.I.S.T. Faria, G.C. Coelho, C.A. Nunes, R.R. Avillez, "Microstructure characterization of as-cast Co-Si alloys", *Materials Characterization*, 56(1), 66-72, 2006.
- 6 G. Rodrigues, C.A. Nunes, P.A. Suzuki, G.C. Coelho, "Thermal expansion of the Ti₅Si₃ and Ti₆Si₂B phases investigated by high-temperature X-ray diffraction", *Intermetallics*, 14(3), 236-240, 2006.
- 7 C.A. Nunes, D. Kaczorowski, P. Rogl, M.R. Baldissera, P.A. Suzuki, G.C. Coelho, A. Grytsiv, G. André, F. Boureé, S. Okada, "The NbB₂-phase revisited: homogeneity range, defect structure, superconductivity", *Acta Materialia*, 53(13), 3679-3687, 2005.
- 8 B.B. de Lima, C.A. Nunes, G.C. Coelho, P.A. Suzuki, P. Rogl, "Evaluation of the invariant reactions of the V-B system", *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25(2), 134-139, 2004.
- 9 C.A. Nunes, B.B. de Lima, G.C. Coelho, P. Rogl, P.A. Suzuki, "On the stability of the V₅B₆-phase", *Journal of Alloys and Compounds*, 370(1-2), 164-168, 2004.
- 10 G. Rodrigues, C.A. Nunes, P.A. Suzuki, G.C. Coelho, "Lattice parameters and thermal expansion of the T₂-phase of the Nb-Si-B system investigated by high-temperature X-ray diffraction", *Intermetallics*, 12(2), 181-188, 2004.
- 11 A.S. Ramos, C.A. Nunes, G. Rodrigues, P.A. Suzuki, G.C. Coelho, A. Grytsiv, P. Rogl, "Ti₆Si₂B, a new ternary phase in the Ti-Si-B system", *Intermetallics*, 12(5), 487-491, 2004.
- 12 L.A. Borges Junior, G.C. Coelho, C.A. Nunes, P.A. Suzuki, "New data on phase equilibria in the Nb-rich region of the Nb-B system", *Journal of Phase Equilibria*, 24(2), 140-146, 2003.
- 13 D.M. Pinto Junior, C.A. Nunes, G.C. Coelho, F. Ferreira, "Liquidus projection of the Nb-B-Si system in the Nb-rich region", *Intermetallics*, 11(03), 251-255, 2003 .
- 14 P.B. Fernandes, F. Ferreira, G.C. Coelho, C.A. Nunes, B. Sundman, "Thermodynamic modeling of the Nb-Si system", *Intermetallics*, 10(10), 993-999, 2002.
- 15 C.A. Nunes, G.C. Coelho, A.S. Ramos, "On the invariant reactions in the Mo-rich side of the Mo-Si system", *Journal of Phase Equilibria*, 22(5), 556-559, 2001.
- 16 K.C.G. Candioto, C.A. Nunes, G.C. Coelho, P.A. Suzuki, "Microstructural Characterization of Nb-B-Si alloys with composition in the Nb-Nb₅Si₂B (T₂-Phase) vertical section", *Materials Characterization*, 47(3-4), 241-245, 2001.
- 17 C.A. Nunes, R. Sakidja, Z. Dong, J.H. Perepezko, "Liquidus projection on the Mo-rich side of the Mo-B-Si system", *Intermetallics*, 8(4), 327-337, 2000.
- 18 T. Massalski (ed.), "Binary Alloy Phase Diagram", ASM, Metals Park, Ohio, 1990.

- 19 S.V. Meschel, O.J. Kleppa, "Standard enthalpies of formation of some 3d transition metal silicides by high temperature direct synthesis calorimetry", *Journal of Alloys and Compounds*, 267, 128-135, 1998.
- 20 R.J. Kematick, C.E. Myers, "Thermodynamics of phase formation of the titanium silicides", *Chem. Mater.*, 8(1), 287-291, 1996.
- 21 V.M. Maslov, A.S. Neganov, I.P. Borobinskaya, A.G. Merzhanov, "Self-propagating high-temperature synthesis as a method of determining heats of formation of refractory compounds", *Fizika Goreniya i Vzryva*, 14, 73-82, 1978.
- 22 V.D. Savin, "Determination of thermochemical properties of processes and substances by thermal-analysis", *Russ. J. Phys. Chem.*, 47(10), 1423-1426, 1973.
- 23 Yu.M. Golutvin, "O teplotack obrasovaniya silitsidov titana", *Zh. Fiz. Khim.*, 30(10), 2251-2259, 1956.
- 24 D.A. Robins, I. Jenkins, "The heats of formation of some transition metal silicides", *Acta Met.*, 3(6), 598-604, 1955.
- 25 L. Topor, O.J. Kleppa, "Standard enthalpies of formation of $TiSi_2$ and VSi_2 by high-temperature calorimetry", *Metallurgical Transactions A*, 17, 1217-1221, 1986.
- 26 E.P. Kirpichev, Yu.I. Rubtsov, T.V. Sorokina, V.K. Prokudina, "Standard enthalpies of formation of some Group IV-V element borides", *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 53(8), 1980-1983, 1979.
- 27 V.V. Akhachinskij, N.A. Chirin, *Thermodynamics of Nuclear Materials 1974*, Vol. II (Proc. Symp. Vienna, 1974), IAEA-SM-190-63, Vienna, 467-, 1975.
- 28 T.J. Yurick, K.E. Spear, *Thermodynamics of Nuclear Materials 1979*, Vol. I (Proc. Symp. Vienna, 1979), IAEA-SM-236/53, Vienna, 73-, 1980.
- 29 L. Topor, O.J. Kleppa, "Enthalpies of formation of 1st-row transition-metal diborides by a new calorimetric method", *Journal of Chemical Thermodynamics*, 17(11), 1003-1016, 1985.
- 30 D.G. Archer, "Thermodynamic properties of synthetic sapphire ($\alpha-Al_2O_3$), standard reference material 720 and the effect of temperature-scale differences on thermodynamic properties", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 22(6), 1441-1953, 1993.
- 31 I. Barin, "Thermochemical data of pure substances", 3rd. edition, VCH, Weinheim, 1995.
- 32 F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen, "Cohesion in Metals – Transition Metal Alloys", Second Edition, North Holland, Amsterdam, 1989.
- 33 M.E. Schlesinger, "Thermodynamics of solid transition-metal silicides", *Chemical Reviews*, 90(4), 607-628, 1990.