

SIMPLIFICAÇÃO DA OTIMIZAÇÃO TERMODINÂMICA DO SISTEMA Ti-Si*

Marina Fiore¹

Flávio Beneduce²

Cesar Roberto de Farias Azevedo³

Resumo

As otimizações termodinâmicas de sistema ternários ou de maior ordem contendo titânio necessitam que os sistemas binários Ti-X estejam consistentemente definidos e otimizados. O sistema Ti-Si já foi amplamente estudado e otimizado termodinamicamente. Um dos seus compostos intermediários, a fase Ti_5Si_3 , foi inicialmente considerada estequiométrica nas primeiras otimizações termodinâmicas para facilitar os cálculos, embora os resultados experimentais confirmassem a sua não estequiométrica. A otimização mais recente modelou esta fase como sendo não-estequiométrica com 3 sub-redes. A solubilidade foi considerada em duas das três sub-redes, uma na sub-rede do Si e outra na sub-rede do Ti. O problema dessa abordagem é que ela pode aumentar significativamente o número de variáveis a serem otimizadas no cálculo de sistemas ternários Ti-Si-X, dificultando assim a sua convergência durante processamento computacional. O presente trabalho simplifica a otimização do sistema Ti-Si, considerando que o Ti_5Si_3 é sempre hiper-estequiométrico somente em relação ao Ti. Deste modo, mantêm três sub-redes, mas elimina-se a ocupação do Si na sub-rede do Ti. Os resultados mostram que esta simplificação não afetou significativamente o valor das propriedades termodinâmicas do sistema.

Palavras-chave: Ti-Si; Otimização termodinâmica; Thermocalc; Parrot.

SIMPLIFICATION OF THE THERMODYNAMIC OPTIMIZATION Ti-Si SYSTEM

Abstract

The thermodynamic optimization of ternary or higher order systems containing titanium requires that the Ti binary systems are consistently defined and optimized. The Ti-Si system has been widely studied and optimized thermodynamically. The Ti_5Si_3 was initially considered stoichiometric to facilitate the thermodynamic calculations, although the experimental results showed that this phase was a non-stoichiometric intermetallic. The most recent optimization of the Ti-Si system described this phase using the sub-lattice model as non-stoichiometric intermetallic containing 3 sublattices. The problem of this approach is that it increases considerably the number of variables to be optimized during the calculation of the Ti-Si-X phase diagrams, hindering the convergence of the computational processing. The present work simplifies the optimization of the Ti-Si system, assuming that Ti_5Si_3 is mostly hyper-stoichiometric with respect to Ti. The results show that this simplification does not affect significantly the values of the thermodynamic properties of the system.

Keywords: Ti-Si; Thermodynamic optimization; Thermocalc.

¹ *Tecnóloga, mestranda do Departamento de Eng^a Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, São Paulo-SP, Brasil.*

² *Engenheiro Metalurgista, Doutor, Professor do Departamento de Eng^a Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, São Paulo-SP, Brasil.*

³ *Engenheiro Metalurgista, PhD, Professor do Departamento de Eng^a Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, São Paulo-SP, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

O interesse pelo estudo termodinâmico consistente do sistema Ti-Si está relacionado fundamentalmente pelo efeito do Si no aumento das propriedades a altas temperaturas (fluência e resistência à corrosão) das ligas de Ti, em particular das ligas Ti-Al [1-3].

Hansen [4], na década de 50, foi o primeiro a apresentar um diagrama do sistema, ainda com várias incertezas, sem algumas fases intermediárias, mas já considerando a fase Ti_5Si_3 como não-estequiométrica. Quase 20 anos depois, Svechnikov et al. [5] apresentaram uma nova versão do sistema que é aceita até hoje. A primeira otimização termodinâmica do sistema foi realizada, após cerca de 10 anos, por Kaufmann [6], que estranhamente não considerou o diagrama proposto por Svechnikov et al. [5] e sim o de Hansen [4], ou seja, sem contemplar a presença das fases Ti_3Si e Ti_5Si_4 e considerando a fase Ti_5Si_3 como estequiométrica. Vahlas et al. [7], realizou uma otimização termodinâmica baseando-se nos dados de Svechnikov et al. [5], mas ainda considerando a fase Ti_5Si_3 como estequiométrica. Somente em meados da década de 90 que Seifert et al. [8] realizou uma otimização termodinâmica do sistema Ti-Si consistente com os resultados experimentais. As variáveis calculadas nesta otimização foram incorporadas aos bancos de dados termodinâmicos dos programas de termodinâmica computacional. A grande diferença da abordagem realizada por Seifert et al. [8] foi considerar o intermetálico não-estequiométrico Ti_5Si_3 com 3 sub-redes, com uma configuração representada por $(Ti,Si)_2(Si,Ti)_3(Ti)_3$. Vale mencionar que boa parte das fases intermediárias dos sistemas binários Si-X são hiper-estequiométricas com relação ao elemento representado por X [9] como, por exemplo, as fases Y_5Si_3 e V_3Si .

O sistema ternário Ti-Al-Si foi obtido experimentalmente por Crossley et al [10, 11], Schob et al. [12], Wu et al. [13], Azevedo et al [1, 2, 14], Bulanova et al. [15] e Perrot [16], indicando que o Al era solúvel na fase Ti_5Si_3 . Este sistema foi otimizado termodinamicamente por Azevedo et al [1-3], supondo que a fase Ti_5Si_3 era estequiométrica e sem solubilidade de Al, mas usando uma descrição mais precisa do intermetálico Ti_3Al , considerando solubilidade de Si nesta fase. Para a otimização termodinâmica do ternário Ti-Al-Si usando a descrição da fase Ti_5Si_3 com 3 sub-redes proposta por Seifert et al. [8], seria necessário o uso de pelo menos 21 parâmetros de interação, o que deve dificultar consideravelmente a convergência dos cálculos destes parâmetros.

O objetivo do presente trabalho é realizar uma simplificação da otimização do sistema Ti-Si, usando 3 sub-redes e supondo que apenas o Ti ocupa a sub-rede do Si: $(Ti)_2(Si,Ti)_3(Ti)_3$. O número de variáveis a serem otimizadas para o cálculo do sistema binário passa de 9 - Seifert et al. [8] - para 3. Dessa forma, uma futura avaliação termodinâmica do ternário Ti-Al-Si usaria somente 7 variáveis durante a otimização, simplificando o cálculo computacional.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os invariantes considerados na otimização termodinâmica do sistema estão apresentados na tabela 1 e as entalpias de formação das fases intermediárias estão apresentadas na tabela 2.

Tabela 1: Dados dos invariantes do sistema Ti-Si [5]

Equilíbrio	Reação	T(K)	100.X _{Si}
L ↔ Ti ₅ Si ₃	Fusão congruente	2403	37,5
L ↔ TiSi ₂	Fusão congruente	1773	66,66
L ↔ β + Ti ₅ Si ₃	Eutética	1613	13,7
L ↔ TiSi ₂ + Si	Eutética	1603	86
L ↔ TiSi + TiSi ₂	Eutética	1743	64,1
L + Ti ₅ Si ₃ ↔ Ti ₅ Si ₄	Peritética	2193	48
L + Ti ₅ Si ₄ ↔ TiSi	Peritética	1843	60
β + Ti ₅ Si ₃ ↔ Ti ₃ Si	Peritetóide	1443	25
β ↔ α + Ti ₃ Si	Eutetóide	1133	1,1

X_{Si} = fração atômica de Si

Tabela 2: Entalpias de formação das fases intermediárias do sistema Ti-Si (J/mol)

Ti ₅ Si ₃	Ti ₅ Si ₄	TiSi	TiSi ₂	Ti ₃ Si	Ref
-73,8	-78,5	-72,6			[17]
-78,1	-75,9	71,5	-53,5		[18]
-72,53	-74,63	-72,23		-47,11	[19]
			-55	-48	[20]
			-56,97		[21]
-72,42					[22]
-72,52					[23]
-72,383		64,852	44,769		[24]

O líquido e as soluções sólidas terminais foram descritas termodinamicamente utilizando o modelo da solução substitucional [21]. Dessa forma:

$$G_{fase} = G_{ref} + G_{id} + G_{ex}$$

$$G_{fase}^{Ref} = x_{Si} G_{Si}^{Ref} + x_{Ti} G_{Ti}^{Ref}$$

Onde: $G_i^{ref} = G_i^{SER}$

$$G_{fase}^{Id} = RT[x_{Si} \ln x_{Si} + x_{Ti} \ln x_{Ti}]$$

$$G_{fase}^{Exc} = x_{Si} x_{Ti} L_{fase}$$

O parâmetro de interação foi descrito por um polinômio de Redlich-Kister. Assim:

$$L_{fase} = L_{fase}^0 + L_{fase}^1(x_{Si} - x_{Ti}) + \dots + L_{fase}^v(x_{Si} - x_{Ti})^v$$

Onde: $L_{fase}^v = a + bT + \dots$

Para a fase Ti_5Si_3 foi utilizado o modelo das sub-redes (*Compound Energy Formalism* - CEF) [25] com uma configuração das sub-redes $(Ti)_2(Si,Ti)_3(Ti)_3$:

$$G_{Ti_5Si_3} = y'_{Ti} y''_{Si} y'''_{Ti} G_{Ti:Si:Ti}^{Ref} + y'_{Ti} y''_{Ti} y'''_{Ti} G_{Ti:Ti:Ti}^{Ref} + 3RT[y'_{Ti} \ln(y'_{Ti}) + y''_{Si} \ln(y''_{Si}) + y''_{Ti} \ln(y''_{Ti}) + y'''_{Ti} \ln(y'''_{Ti})] + G_{Ti_5Si_3}^{Exc}$$

$$G_{Ti_5Si_3} = y''_{Si} G_{Ti:Si:Ti}^{Ref} + y''_{Ti} G_{Ti:Ti:Ti}^{Ref} + 3RT[y''_{Si} \ln(y''_{Si}) + y''_{Ti} \ln(y''_{Ti})] + G_{Ti_5Si_3}^{Exc}$$

$$G_{Ti_5Si_3}^{Exc} = y'_{Ti} y''_{Ti} y''_{Si} y'''_{Ti} L_{Ti:Si,Ti:Ti} = y''_{Ti} y''_{Si} L_{Ti:Si,Ti:Ti}$$

Onde: y é a fração de sítios da sub-rede e os índices ', '' e ''' referem-se à 1ª, 2ª e 3ª sub-redes do composto, respectivamente. Como na 1ª e na 3ª sub-redes só há Ti, a fração de sítios de Ti nelas é igual à unidade.

As energias livres dos compostos terminais ou *end-members*, $G_{Ti:Ti:Ti}^{\circ}$ e $G_{Ti:Si:Ti}^{\circ}$, foram as mesmas utilizadas por Seifert et al. [8]. Para as fases intermediárias estequiométricas foi considerada a regra de Kopp-Neumann, ou seja, para uma fase Ti_aSi_b [25]:

$$G_{fase} = aG_{Ti}^{SER} + bG_{Si}^{SER} + c + dT$$

Os parâmetros termodinâmicos utilizados no presente trabalho estão relacionados na tabela 3. Os parâmetros de GHSER foram obtidos dos dados do SGTE [26]. Os dados foram otimizados termodinamicamente usando a técnica do CALPHAD com a ajuda do módulo PARROT do Thermocalc.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado de otimização do parâmetro de interação ${}^0L_{Ti:Ti,Si:Ti}^{Ti_5Si_3}$ foi:

$$V11 = +1,74102703E+05 \text{ (J/mol)}$$

$$V12 = -9,77215453E+01 \text{ (J/mol.K)}$$

Os resultados dos invariantes estão apresentados na tabela 4. As diferenças apresentadas nesta tabela referem-se ao trabalho de Svechnikov et al.[5]. As entalpias de formação dos compostos estão apresentadas na tabela 5. Foi colocada nesta tabela os valores calculados por Seifert et al. [8] para comparação.

Tabela 3: Parâmetros termodinâmicos utilizados no presente trabalho (J/mol) [8].

Fase	Parâmetro	Equação
L	${}^0L_{Ti:Si}^{liq}$	255852,17+21,87411T
	${}^1L_{Ti:Si}^{liq}$	25025,35-2,00203T
	${}^2L_{Ti:Si}^{liq}$	83940,65-6,71526T
HCP	${}^0L_{Ti:Si:Va}^{HCP}$	-302731,04+69,08469T
	${}^1L_{Ti:Si:Va}^{HCP}$	+25025,35-2,00203T
	${}^2L_{Ti:Si:Va}^{HCP}$	+83940,65-6,71526T
BCC	${}^0L_{Ti:Si:Va}^{BCC}$	-275629,1+42,5094T
	${}^1L_{Ti:Si:Va}^{BCC}$	+25025,35-2,00203T
	${}^2L_{Ti:Si:Va}^{BCC}$	+83940,65-6,71526T
Diamante	${}^0L_{Ti:Si}^{Diam}$	80T
Ti ₃ Si Ti ₅ Si ₄ TiSi TiSi ₂	${}^0L_{Ti:Si}^{Ti3Si}$	-175038,5+4,548T+GHSERTI+2GHSERSI
	${}^0L_{Ti:Si}^{Ti5Si4}$	-711000+22,37355T+4GHSERSI+5GHSERTI
	${}^0L_{Ti:Si}^{TiSi}$	-155061,7+7,6345T+GHSERSI+GHSERTI
	${}^0L_{Ti:Si}^{TiSi2}$	-200000+3,19924T+GHSERSI+3GHSERTI
Ti ₅ Si ₃	${}^0G_{Ti:Si:Ti}^{Ti5Si3}$	-583564,31+2,68514T+5GHSERTI+3GHSERSI
	${}^0G_{Ti:Ti:Ti}^{Ti5Si3}$	+40000+20T+8GHSERTI
	${}^0L_{Ti:Ti:Si:Ti}^{Ti5Si3}$	V11+V12*T

Tabela 4: Resultados de otimização dos invariantes do sistema Ti-Si.

Reação	Valor calculado		Diferença (experimental – calculado)	Diferença* %
	T(K)	X_{Si}		
L=Ti ₅ Si ₃	T(K)	2391	-11,71	0,5
	X_{Si}	0,374	-9,9E-4	0,3
L=TiSi ₂	T(K)	1757	-15,78	0,9
	X_{Si}	0,6667	6,7E-3	1,0
L=β + Ti ₅ Si ₃	T(K)	1618	4,84	0,3
	X_{Si}^L	0,1296	-7,4E-3	6,1
	X_{Si}^β	4,70E-2	4E-5	0,1
	$X_{Si}^{Ti_5Si_3}$	0,3434	1,8E-2	5,0
L=TiSi ₂ + Si	T(K)	1604	1,27	0,1
	X_{Si}^L	0,8149	-4,5E-2	5,8
	$X_{Si}^{TiSi_2}$	0,6667	6,7E-5	0,0
	X_{Si}^{Si}	1	-3,5E-11	0,0
L=TiSi ₂ + TiSi	T(K)	1747	4,4	0,3
	X_{Si}^L	0,6365	-4,5E-3	0,7
	X_{Si}^{TiSi}	0,5	0	0,0
	$X_{Si}^{TiSi_2}$	0,6667	6,7E-5	0,0
L + Ti ₅ Si ₃ =Ti ₅ Si ₄	T(K)	2213	-20,05	0,9
	X_{Si}^L	0,4727	-3,8E-3	0,8
	$X_{Si}^{Ti_5Si_3}$	0,3750	-1,4E-5	0,0
	$X_{Si}^{Ti_5Si_4}$	0,4444	4,4E-5	0,0
L + Ti ₅ Si ₄ =TiSi	T(K)	1843	-0,17	0,0
	X_{Si}^L	0,6044	4,4E-3	0,7
	$X_{Si}^{Ti_5Si_4}$	0,4444	4,4E-5	0,0
	X_{Si}^{TiSi}	0,5000	0	0,0
β + Ti ₅ Si ₃ =Ti ₃ Si	T(K)	1435	-7,61	0,5
	X_{Si}^β	3,61E-2	2,8E-4	0,8
	$X_{Si}^{Ti_5Si_3}$	0,3572	-7,8E-3	2,2
	$X_{Si}^{Ti_3Si}$	0,25	0	0,0
β=α + Ti ₃ Si	T(K)	1139	6,38	0,6
	X_{Si}^β	1,17E-2	6,6E-4	5,3
	X_{Si}^α	4,88E-3	-1.62E-3	24,9
	$X_{Si}^{Ti_3Si}$	0,25	0	0,0

*(experimental – calculado)/experimental

Tabela 5: Entalpias de formação das fases intermediárias do sistema Ti-Si (J/mol).

Fase					Referência
Ti ₅ Si ₃	Ti ₅ Si ₄	TiSi	TiSi ₂	Ti ₃ Si	
-72,67	-79	-77,76	-57,036	-50	[8]
-72,95	-78,95	-77,53	-58,33	-50	Presente trabalho

Observa-se na tabela 4 que os valores dos invariantes são muito próximos daqueles utilizados na otimização. Além disso, as entalpias de formação calculadas (tabela 5) com os dados de otimização são quase iguais aquelas obtidas por Seifert et al. [8] e muito próximas dos valores experimentais apresentados na tabela 2. Dos nove invariantes do sistema, apenas um resultado dos 32 valores calculados apresentou um desvio relativo considerável (acima de 10%) entre os valores calculado e experimental (tabela 4), justamente no valor do limite de solubilidade da fase α na reação eutetóide $\beta = \alpha + \text{Ti}_3\text{Si}$.

Na figura 1 pode ser observado o diagrama de equilíbrio calculado e os dados experimentais utilizados na otimização. Na figura 2 está apresentada a entalpia integral de mistura do líquido a 2000K calculada junto com os dados experimentais em Vahlas [7].

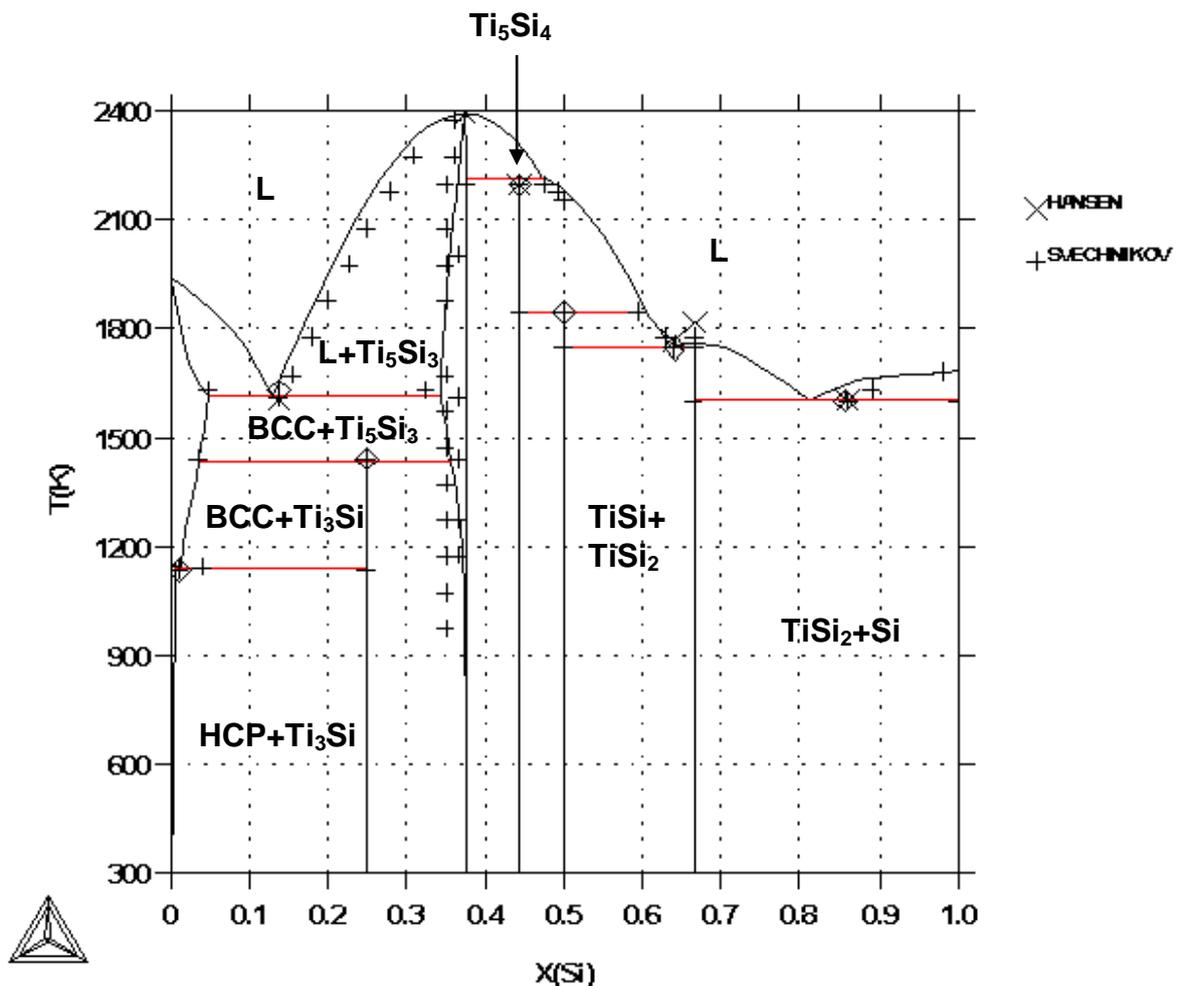


Figura 1: Diagrama de equilíbrio de fases Ti-Si calculado com os dados do presente trabalho.

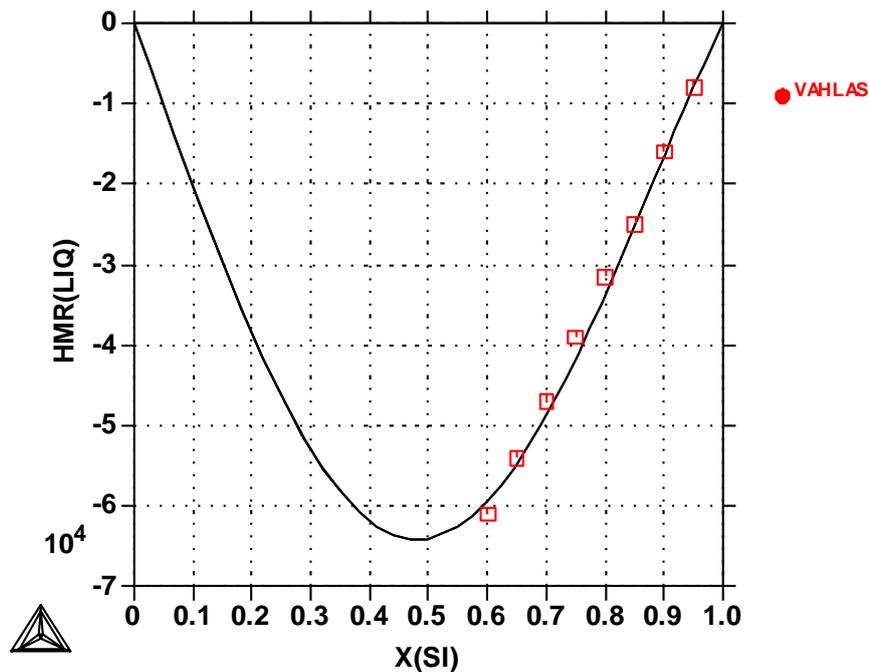


Figura 2: Variação da entalpia integral de mistura do líquido do sistema Ti-Si a 2000K (J/mol).

Pode ser observado nas figuras 1 e 2 que os dados experimentais utilizados ajustaram-se consistentemente com os resultados da otimização. Por exemplo, há uma diferença relativa de ~ 6% (vide tabela 4) na composição do líquido do eutético ($L = \text{TiSi}_2 + \text{Si}$). Esta mesma situação, também encontrada por Seifert et al [8], foi solucionada utilizando o modelo do líquido iônico, procedimento pouco comum para este tipo de sistema. Uma das justificativas para essa diferença (de um valor experimental de 86 at% para um calculado de 81,5 at%) deve ser a maior tendência do sistema a um ordenamento local a altas concentrações de Si. Tal fato é bastante razoável pela quantidade de fases intermediárias presentes no sistema. Se isso for correto, a utilização dos modelos, como o do líquido associado ou quase-químico, resultaria num melhor ajuste dos pontos experimentais. Vale ressaltar, entretanto, que o interesse tecnológico está focalizado na região rica em Ti cujo ajuste dos dados experimentais foi melhor, possibilitando assim a sua utilização para a otimização do ternário Ti-Si-Al. Finalmente, outra região de baixo ajuste foi o perfil do campo da fase Ti_5Si_3 no lado rico em Ti, dado pelo equilíbrio entre o campo Ti_5Si_3 e o campo $(\text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_3\text{Si})$, o que já era esperado já que todos os dados do modelamento anterior, utilizados no presente trabalho, consideram solubilidade tanto na sub-rede do Si quanto na do Ti. De qualquer forma, a utilização de uma maior quantidade de dados experimentais poderia minimizar tais diferenças.

4 CONCLUSÕES

Foi possível modelar termodinamicamente o sistema Ti-Si considerando solubilidade somente na sub-rede do Si. Os resultados de otimização foram bastante próximos dos dados experimentais utilizados assim como dos resultados de otimização de trabalhos anteriores. Esses resultados permitirão uma maior facilidade na otimização termodinâmica do sistema Ti-Si-Al, próxima etapa deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 Azevedo, C. R. F. *Phase Diagram and Phase Transformations in Ti-Al-Si System*. Tese (Doutorado) - Imperial College, Department of Materials, 1996.
- 2 Azevedo, C.R.F., Flower, H. M. *Experimental and calculated Ti-rich Corner of the Ti-Al-Si Ternary Phase Diagram*. *Calphad*, v.26, p.353-373, 2002.
- 3 Azevedo, C. R. F., Flower, H. M. *Calculated ternary diagram of Ti-Al-Si system*. *Materials Science and Technology*, v. 16 p. 372-381, 2000.
- 4 Hansen, M. *Constitutions of binary alloys*. McGraw-Hill Book Company INC., New York, Toronto, London, 1952.
- 5 Svechnikov V. N., Kocherzhisky Y. A., Yupko L.M., Kulik, O.G., Shinskin, E.A. Кремния-Титан. *Dokl. Akad. SSSR*, V. 193, n. 2, p. 393, 1970.
- 6 Kauffman, L. *Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems-VI**, *Calphad*, V. 3, n.1, p. 45-76, 1979.
- 7 Vahlas, C., Chevalier, P.Y., Blanquet, E. *A Thermodynamic Evaluation of Four Si-M (M=Mo, Ta, Ti, W) Binary System*. *Calphad*, V. 13, n.3, p. 273-292, 1989.
- 8 Seifert, H.J., Lukas, H.L., Petzow, G. *Thermodynamic Optimization of the Ti-Si system*. *Mettalkd*, V. 87, p.2-13, 1996.
- 9 Murray, J.L. *Phase diagrams of titanium binary alloys*. ASM international, Ohio, 1987
- 10 Crossley, F.A.; Carew, W.F.; Kessler, A.D.. *Ti-alloys for Elevated Temperature Application*, Armour Research Foundation, WADC Technical Report 53-101, (1955), p.52.
- 11 Crossley, F.A.; Turner, D.H., *Trans.AIME*, (1958), p.60.
- 12 Schob, Von O.; Nowotny, H.; Benesovsky, F.. *Plan.Berichte fur Pulvermetallurgie*, v.10, (1962), p.65.
- 13 Wu, J.S., Beaven, P.A., Wagner, R. *The $Ti_3(Al,Si)+Ti_5(Si,Al)_3$ eutectic reaction in the Ti-Al-Si system*. *Scripta metallurgica et materialia*, V. 24, p. 207-212, 1990.
- 14 Azevedo, C. R. F.; Flower, H. . *Microstructure and phase relationships in Ti-Al-Si system*. *Materials Science and Technology*, Institute of Materials, v. 15, n.8, p. 869-877, 1999.
- 15 Bulanova, M., Tretyachanko, L., Golovkova, M., Meleshevich K. *Phase Equilibria in the α -Ti-Al-Si Region of the Ti-Si-Al System*. *Journal of phase equilibria and diffusion*, v.25, p. 209-229, 2004.
- 16 Perrot, P. *Al-Si-Ti (Aluminium - Silicon - Titanium)*. *Light Metal Systems. Part 4 Landolt-Börnstein - Group Iv Physical Chemistry*, V.11, P. 1-15, 2006.
- 17 Meschel, S.V.; Kleppa, O.J.. *Standard enthalpies of formation of some 3d transition metal silicides by high temperature direct synthesis calorimetry*. *Journal of alloys and compounds*. 1998; 276:128-135.
- 18 Kematick, R.J.; Myers, C.E.. *Thermodynamics of the phase formation of the titanium silicides*. *Chem. Mater.* 1996;8: 287-291.
- 19 Colinet, C.; Tedenac, J.C.. *First-principles calculations of phase stability in the Ti-Zr-Si Ternary System*. *Calphad*. 2012;37:94-99.
- 20 Coelho, G.C.; David, N.; Gachon, J.C.; Nunes, C.A.; Fiorani, J.M.; Vilasi, M.. *Entalpias de formação de fases intermetálicas dos sistemas Ti-Si, Ti-B e Ti-Si-B medidas por calorimetria de síntese direta*. In: *Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. Anais do 61º congresso Anual da ABM; 2006; Rio de Janeiro, Brasil. São Paulo: ABM. p. 1300-1308.*
- 21 Topor, L.; Kleppa, O.J.. *Standard enthalpies of formation of $TiSi_2$ and VSi_2 by high-temperature calorimetry*. *Metallurgical Transactions A*. 1986;17(A):1217-1221.
- 22 Maslov, V.M.; Neganov, A.S.; Borovinskaya, I.P.; Merzhanov, A.G.. *Self-propagating high-temperature synthesis as a method for determination of the heat of formation of refractory compounds* *Combustion. Explosion and Shock Waves*. 1978;14(6):759-767.
- 23 Robins, D.A.; Jenkins, I.. *The heats of formation of some transition metal silicides*. *Acta Metallurgica*. 1955;3:598-603.

- 24 Engqvist, J.; Myers, C.; Carlsson, J.O.. Selective deposition of TiSi_2 from H_2 - TiCl_4 gas mixtures and Si: Aspects of thermodynamics including critical evaluation of thermochemical data in the Ti-Si system. J. Electrochem. Soc. 1992;139(11): 3197-3205.
- 25 Lukas, H.L.; Fries, S.G.; Sundman, B.. Computational Thermodynamics: The Calphad Method. Cambridge University Press, 2007
- 26 Dinsdale, A.T.. Calphad, v.15, p.317-425, 1991