

ホットプレス焼結 TiSi_2 - WSi_2 系複合セラミックスの 機械的・電気的特性

堀口勝三*¹・森山実*²Mechanical and electrical properties of hot-pressed TiSi_2 - WSi_2 composite ceramics

HORIGUCHI Katsumi and MORIYAMA Minoru

TiSi_2 and WSi_2 ceramics have high electrical conductivity and good oxidation resistance. The composite ceramics of them were sintered by hot-pressing method at 1170-1670 °C ×40min under mold-pressure of 28.3MPa in Ar atmosphere. Their properties were examined in the TiSi_2 - WSi_2 system with compositional change of 0.2mol step.

As a result, the ceramics showed bulk density of 3423-9347kg/m³, relative density 83.3-94.8%. Vickers hardness 4.59-14.7GPa, flexural strength 136-280MPa, fracture toughness(K_{IC}) 1.83-3.28MPa · m^{1/2}, Young's modulus 170-412GPa and electrical conductivity 0.63-6.13MS/m. The electrical conductivity is below 1MS/m because of the crystal disorder in the composite, contrary to expectations.

キーワード : TiSi_2 , WSi_2 , composite ceramics, hot-pressing

1. 緒 言

耐酸化性を有する高強度・高導電性複合セラミックスは、一般に Si 系セラミックスが多く、代表的候補材料として TiB_2 , TiSi_2 , TaSi_2 , WSi_2 などが挙げられる^{1),2)}。これらのセラミックスは、高温ストレインゲージへの応用³⁾ や FET のゲート電極並びにバイポーラ・トランジスタのエミッタ電極への適用⁴⁾、さらに、CVD 法による Si デバイスの表面処理への応用⁵⁾ などが既に試みられている。著者らは、これらの Si 系の中でも電気伝導度が大きい TiSi_2 と WSi_2 セラミックスを対象とし、これらの複合系についてホットプレス(HP)法を用いて焼結し、特性評価した。具体的には、 TiSi_2 から WSi_2 まで、 WSi_2 を 20mol% ステップで 0 ~ 100mol% 含有量を変化させた複合セラミックスを、Ar ガス雰囲気中、組成に応じて温度 1170~1670°C で 40 分間、HP 圧 28.3MPa の条件でホットプレス焼結

を行ない、密度、硬度、曲げ強度、破壊靱性値、ヤング率、電気伝導度などの特性を調べた。以下、その実験および結果について報告する。

2. 実 験

2-1 原料

実験に用いたセラミックス粉末は、日本新金属製ケイ化チタン粉末 TiSi_2 -F およびケイ化タングステン粉 WSi_2 -F を用いた。表 1 に、組成成分表と平均粒径をそれぞれ示す。

2-2 試料の作製

表 2 に、作製した試料の試料名、組成、粉末量、ホットプレス焼結条件をまとめて示す。

まず、電子天秤を用いて、 TiSi_2 と WSi_2 粉末を、表中に示す所定量を計量した。空のボールミルポットに直径 10mm のナイロンボールを容積の半分程度入れ、エタノールを注ぎ、さらに計量した粉末を加えた。バインダー及び焼結助剤粉末等は一切添加していない。ポットに蓋をし、24h 間ボールミル装置で混合・粉碎し、スラリーを作製した。

スラリーをステンレス製バットに流し、自然乾燥し

*1 工学科機械ロボティクス系教授

*2 長野工業高等専門学校名誉教授

原稿受付 2023 年 5 月 19 日

表 1 実験に用いた原料粉末の組成

粉末原料	粒度 [μm]	化学成分 [mass%]			
		Si	C	Fe	O
TiSi ₂ -F	2.0~5.0	52.2~54.7	≤0.15	≤0.30	≤1.0
WSi ₂ -F	2.0~5.0	22.3~24.3	≤0.10	≤0.20	≤0.7

表 2 粉末計量と焼結条件

試料名	組成(モル分率)		組成(質量分率)		粉末量			HP 焼結条件		
	TiSi ₂ [mol%]	WSi ₂ [mol%]	TiSi ₂ [mass%]	WSi ₂ [mass%]	TiSi ₂ [g]	WSi ₂ [g]	合計 [g]	温度*1 [°C]	時間 [min]	HP 圧 [MPa]
WSi ₂ -0	100	0	100	0	60.000	0	60	1170	40	28.3
WSi ₂ -20	80	20	63.424	36.576	44.397	25.603	70	1270	40	28.3
WSi ₂ -40	60	40	39.404	60.596	33.887	52.113	86	1370	40	28.3
WSi ₂ -60	40	60	22.421	77.579	22.421	77.579	100	1470	40	28.3
WSi ₂ -80	20	80	9.778	90.222	11.734	108.266	120	1570	40	28.3
WSi ₂ -100	0	100	0	100	0	135.000	135	1670	40	28.3

*1 焼結温度：粉末素材の融点 T (K) $\times 0.8$ を基準にして設定

TiSi₂ の焼結温度 (1500+273) $\times 0.8=1418\text{K} \rightarrow 1145^\circ\text{C} \rightarrow 1170^\circ\text{C}$ に設定

WSi₂ の焼結温度 (2160+273) $\times 0.8=1945\text{K} \rightarrow 1672^\circ\text{C} \rightarrow 1670^\circ\text{C}$ に設定

上記の複合体焼結温度は、WSi₂ の 0.2mol 組成変化に対して、100°C ステップで焼結温度を上昇させた。

表 3 試料形状と粉末の型充填量

試料名	複合体 理論密度 kg/m ³	粉末型充填量 (1 個分) g
WSi ₂ -0	4043	36.390g
WSi ₂ -20	5155.2	46.401g
WSi ₂ -40	6291.8	56.631g
WSi ₂ -60	7453.8	67.090g
WSi ₂ -80	8641.9	77.784g
WSi ₂ -100	9857	88.721g

た後、さらに約 60°C で電気炉乾燥した。乾燥スラリーを乳鉢に移し、細かく粉砕した。布ふるいを通し(粗い粒を取除き)、直径 100μm 程度の顆粒(granule)を作製した。

表 3 に示す 1 回の焼結分の顆粒を計量し、ホットプレス黒鉛型に均一な厚みとなるように充填した。黒鉛型は、内径 42mm の円筒型で、厚さ 6.5mm で充填した場合、その粉末充填体積は 9000.8mm³ となる。ホットプレス法による焼結は、抵抗発熱式ホットプレス電気炉(富士電波工業製ハイマルチ 5000)を用いて、高純度 Ar 不活性ガス雰囲気中、組成に応じて設定した表 2 に示す焼結温度で 40 分間、HP 圧 28.3MPa (全圧 39.2kN) で焼結した。

JIS 規格に合わせて、曲げ試験片 (3×4mm) をダイヤモンドカッター方式の切断機で切出した。また、切出した試験片の表面を、ダイヤモンドスラリーを用いてポリッシングした。

2-3 特性評価

嵩密度は、ピクノメータ法^④により 50ml の比重瓶を用いて測定した。空の比重瓶の質量 (W_1)、比重瓶と試料の質量 (W_2)、比重瓶に試料を入れ、さらに水を満たした質量 (W_3)、比重瓶に水のみを満たした質量 (W_4) を、電子天秤を用いて測定した。またこのとき

の水温も記録した。これらの測定値から次の式を用いて密度 ρ を求めた。

$$\rho = \frac{(W_2 - W_1)S}{(W_4 - W_1) - (W_3 - W_2)} \quad [\text{kg/m}^3] \quad (1)$$

ここで、 S は水の密度 [kg/m³] であり、測定時の水温にから求まる。

相対密度は、TiSi₂、WSi₂ 単体それぞれの理論密度とモル分率を用いて、次式により複合体の理論密度^⑥を求め、複合体理論密度に対する嵩密度計測値の割合で示した。

$$\rho_{TW} = \frac{M_T f_T + M_W f_W}{\frac{M_T}{\rho_T} f_T + \frac{M_W}{\rho_W} f_W} \quad [\text{kg/m}^3] \quad (2)$$

ただし、 ρ_{TW} は、複合体の理論密度、 ρ_T 、 M_T 、 f_T は、それぞれ TiSi₂ 単体の理論密度(X 線密度 4043kg/m³)、分子量、モル分率である。また、 ρ_W 、 M_W 、 f_W は、それぞれ WSi₂ 単体の理論密度(X 線密度 9857 kg/m³)、分子量、モル分率である。なお、理論密度は、X 線密度^⑦を基準として求めた。

硬度は、試験印加荷重 P を 9.8N(圧子質量 1kgf)としてビッカース硬さを測定した。圧痕の対角線長さ d より(3)式を用いてビッカース硬さを算出した。

$$H_V = \frac{P}{S} = \frac{1.8544P}{d^2} \quad [\text{Pa}] \quad (3)$$

ここで、 H_V : ビッカース硬さ [Pa]、 P : 試験荷重 [N]、 S : 圧痕の表面積 [m²]、 d : 圧痕の対角線の長さの平均 [m] である。

曲げ強度(抗折強度)は JIS R 1601 の規格に沿って 3 点曲げ強度の測定を行った。スパン長は 17.9mm として曲げ破断荷重を測定し、曲げ強度を(4)式より求めた。なお、試験片は幅 4mm×厚さ 3mm、試験機のクロスヘッドの送り速度は 0.5mm/min とした。

$$\sigma_{b3} = \frac{3PL}{2wt^2} \quad [\text{Pa}] \quad (4)$$

ここで、 σ_{b3} : 3点曲げ強度 (抗折強度) [Pa], P : 試験片が破断したときの最大荷重[N], L : 下部支点間距離[m], w : 試験片の幅[m], t : 試験片の高さ[m]である。

また、上記の曲げ強度 (抗折強度)試験と同時に、JIS R 1602⁹⁾に従い、曲げ応力-ひずみ特性の直線比例部の傾きからヤング率を求めた。これを曲げ法によるヤング率と呼ぶことにする。

破壊靱性は、SENB (Single Edge Notched Beam) 法⁹⁾を用いて、応力拡大係数 K_{Ic} の値を求めた。曲げ試験片の中央に幅 0.15mm のダイヤモンドカッターを用いてスリット (溝) を入れ、3点曲げ試験をおこなった。抗折試験と同様に試験片が破壊するまでの最大荷重を測定し、(5)式を用いて破壊靱性を求めた。

$$K_{Ic} = \frac{3PL\sqrt{A}}{2wt^2} Y \quad [\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}] \quad (5)$$

ここで、 K_{Ic} : 破壊靱性 [$\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$], P : 試験片が破壊したときの最大荷重[N], w : 試験片の幅[m], t : 試験片の高さ[m], L : 下部支点間距離[m] (14.97mm), A : 試験片のスリットの深さ[m], Y : A/t 比率に依存する係数 (本実験条件の場合 1.7935) である。

ヤング率 E 、剛性率 G およびポアソン比 ν は、超音波パルス法⁹⁾により測定した。周波数 5MHz の縦波振動子および横波振動子を用いて、石英ガラスの伝播速度を基準として縦波音速および横波音速を求め、(6)式、(7)式および(8)式を用いてそれぞれ計算した。

$$E = \rho \frac{3V_t^2 \cdot V_l^2 - 4V_t^4}{V_l^2 - V_t^2} \quad [\text{Pa}] \quad (6)$$

$$G = \rho V_t^2 \quad [\text{Pa}] \quad (7)$$

$$\nu = 0.5 \frac{V_l^2 - 2V_t^2}{V_l^2 - V_t^2} \quad (8)$$

ただし、 ρ は嵩密度 [kg/m^3], V_l : は縦波音速 [m/s], V_t は横波音速 [m/s] である。

電気伝導度 (抵抗率の逆数) σ は、4端子法 (電圧降下法)¹⁰⁾を用いて(9)式より求めた。

$$\sigma = \frac{l \cdot I}{S \cdot V} \quad [\text{S}/\text{m}] \quad (9)$$

ただし、 l は電圧端子間距離 [m] (17.0mm), I は電流端子に直列に接続した直流電流計の読み [A], S は試料断面積 [m^2], V は電圧端子間に並列に接続した直流電圧計の読み [V] である。

表面の組織は、試料を砕き、走査型電子顕微鏡 (SEM) (日立製 CU3500 型, Oxford Instruments 製 X-Max50 型 EDS 装置付属) を用いて試料破面を観察した。結晶相と格子定数は、Cu-K α 線を用いた X 線回折法により求めた。

3. 結果

3-1 密度

図 1 に、TiSi₂ から WSi₂ まで 20mol% ステップで組成を変化させた系について、Ar 雰囲気中 (雰囲気圧 1.2atm), 温度 1170~1670°C で 40 分間、プレス圧力 28.3MPa でホットプレス焼結した場合の、理論密度と嵩密度測定値を示す。また、図 2 に、相対密度 (理論密度に対する嵩密度の比率) を示す。横軸パラメータは、WSi₂ 含有量 [mol%] で表した (他の図も同様)。

理論密度は、組成の変化に従い、4043~9857 kg/m^3 まで一様に大きく変化した。相対密度は、およそ 93~95% が得られた。ただし、相対密度は、WSi₂ が 0 および 60% のときに低く、83~85% 程度であった。機械的特性は、基本的に相対密度に比例して変化するので、機械的特性と併せて比較が必要である。

3-2 ビッカース硬度

図 3 に、ビッカース硬度の変化を示す。ビッカース硬度は、TiSi₂ 組成で約 4.6GPa, WSi₂ 組成で約 14.7GPa, これらの複合組成で約 10.2~11.8GPa を示した。相対密度の変化に対応していると言える。

3-3 曲げ強及び最大ひずみ

図 4 に、曲げ強度 (抗折強度) と曲げ試験時に試験片にかかる最大ひずみの結果を示す。曲げ強度や最大ひずみは、硬度や相対密度に比例せず、TiSi₂ 側で比較的

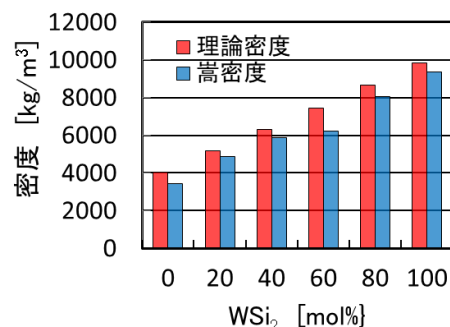


図 1 TiSi₂-WSi₂ 系の理論密度および嵩密度

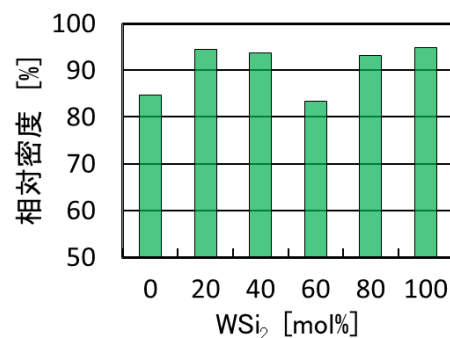


図 2 相対密度の変化

大きな値(251~266MPa, 0.096~0.137%)が得られた。WSi₂を60, 80mol%を含む場合は低く、曲げ強度136~154MPa, 最大ひずみ0.037~0.044%であった。

3-4 破壊靱性値

図5に、SENB法で求めた破壊靱性値 K_{Ic} の変化を示す。 K_{Ic} は、TiSi₂~WSi₂までの組成変化に対し、1.83~3.28MPa \cdot m^{1/2}と向上しているが、全体的に値は低く、構造セラミックスとしての用途には、もう一段、特性の改善が必要とされる。

3-5 ヤング率及び剛性率

図6に、ヤング率、剛性率の特性を示す。ヤング率は、3-3節で示した曲げ試験法による曲げ応力-ひずみ特性の直線部勾配から求めた方法(曲げ試験法)と、超音波の縦波および横波音速から求めた方法(超音波法)の両方を示した。両者ともにほぼ同じ値で、測定法による違いは認められなかった。曲げ試験法によるヤング率は、TiSi₂で約170GPa, WSi₂で約412GPaと求まり、大きく変化した。硬度の変化や破壊靱性値の変化に比例していた。超音波法で求めた剛性率は、69~186GPa程度であり、全組成にわたりヤング率の値の50%以下であった。

3-6 縦波及び横波音速

図7に、5MHzの超音波インパルスに対する縦波および横波音速を示す。縦波音速は、全体として約7047~8159m/s, 横波音速は、4457~4935m/sであり、

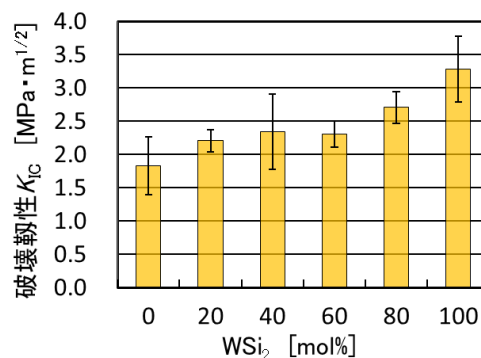


図5 破壊靱性値(K_{Ic})

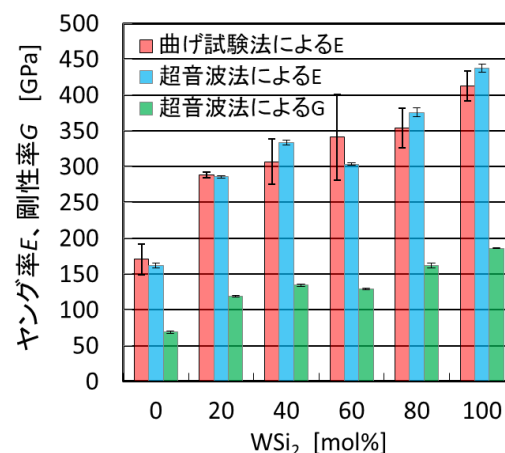


図6 ヤング率及び剛性率

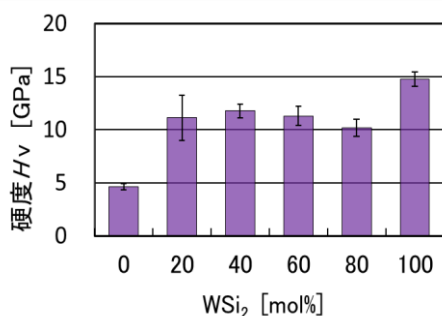


図3 ビッカース硬度

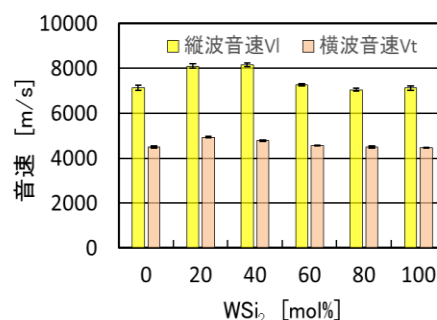


図7 縦波及び横波音速

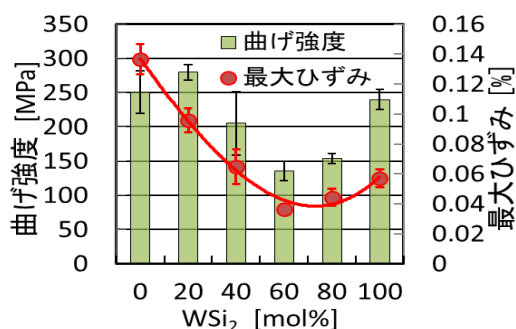


図4 曲げ強度及び最大ひずみ

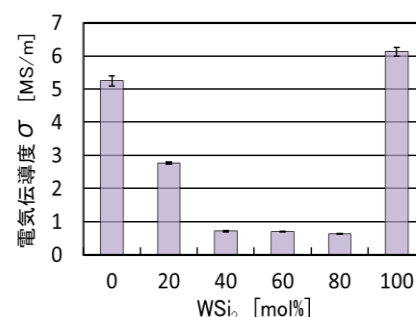


図8 電気伝導度

鋼よりも大きく、セラミックス材料としては平均的な値であった。

3-7 電気伝導度

図 8 に、4 端子法で求めた電気伝導度を示す。電気伝導度は、これまでの機械的特性とは異なり、純 TiSi₂ 組成で 5.24MS/m、純 WSi₂ 組成で 6.13MS/m の高い導電性を示し、複合組成、特に WSi₂ を 40~80mol% 含む組成では、0.63~0.71MS/m と極端に低い値を示した。複合組成では、結晶構造の乱れが多く存在しているためと思われる。いずれの組成も、放電加工に必

要な電気伝導度(1S/m 以上)は確保されている。

4. 考 察

4-1 組織観察

走査型電子顕微鏡により、材料の組織観察および組成分析を行った。図 9 に組織観察した結果を示す。組織観察より、WSi₂-0~40 では緻密化が進み気孔量が少なく(相対密度が高く)、WSi₂-60~80 では気孔量が多く、緻密化が進んでいない。また、WSi₂-100 で若干緻密化が進んでいるように見受けられる。これを

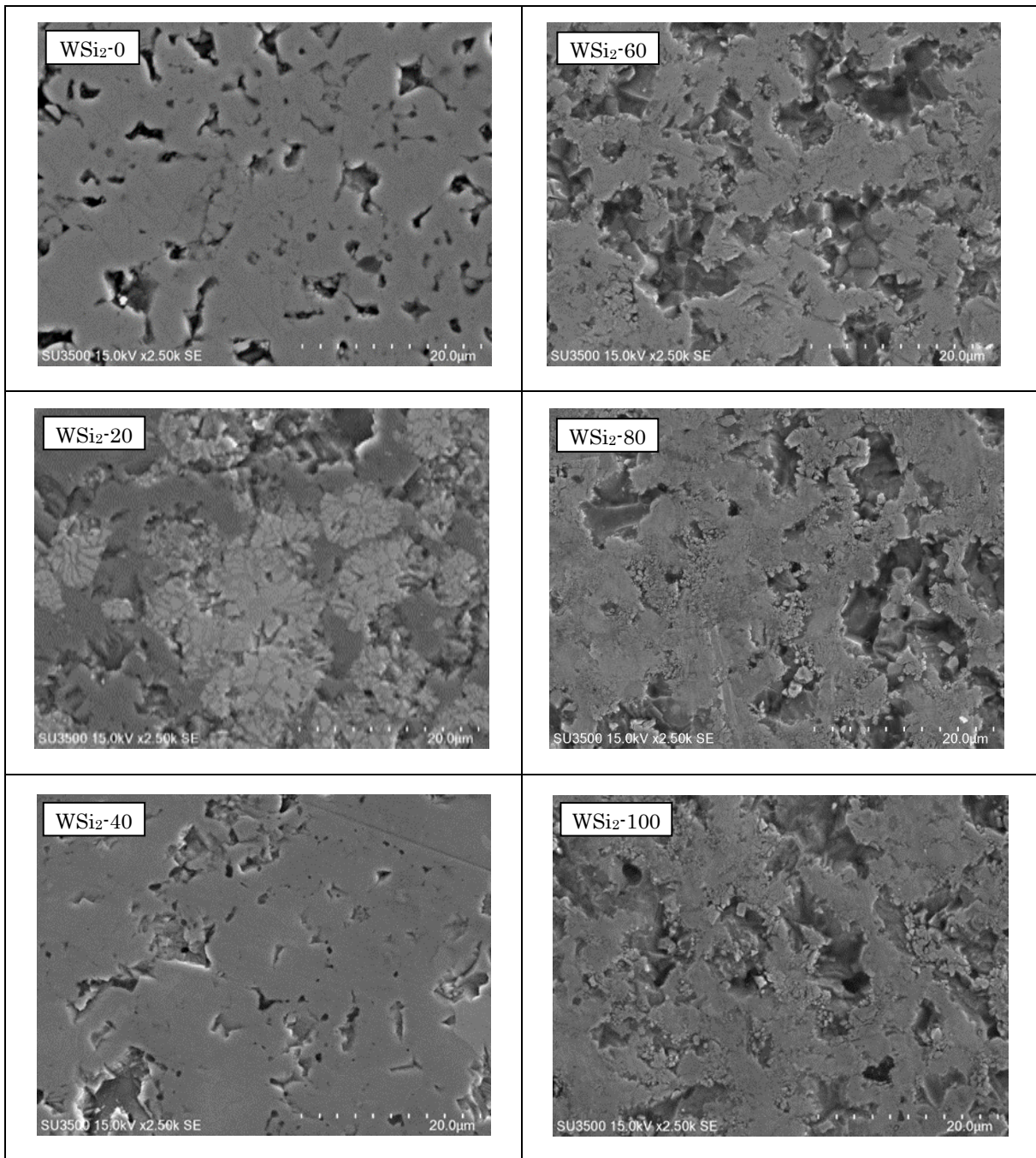


図 9 TiSi₂-WSi₂ 系試料の SEM 組織

表4 試料の組成分析結果

試料名	①理論元素濃度[mol%]			②分析元素濃度[mol%]			③分析元素濃度[mass%]		
	Si	Ti	W	Si	Ti	W	Si	Ti	W
WSi ₂ -0	66.67	33.33	0	65.72	34.28	0	52.92	47.08	0
WSi ₂ -20	66.67	26.67	6.67	65.52	28.73	5.76	43.05	32.19	24.76
WSi ₂ -40	66.67	20.00	13.33	65.34	22.09	12.57	35.27	20.33	44.41
WSi ₂ -60	66.67	13.30	20.00	65.29	16.29	18.41	30.57	13.01	56.42
WSi ₂ -80	66.67	6.67	26.67	64.06	10.54	25.40	25.80	7.24	66.96
WSi ₂ -100	66.67	0	33.33	65.72	0	34.28	22.65	0	77.35

図2に示した相対密度と比較すると、WSi₂-0の相対密度が若干低いことを除けば、組織と相対密度はほぼ対応していると言える。

WSi₂-20の試料には、花柄模様の組織が観察されたが、その詳細については、4-4節で取り扱う。

4-2 組成分析

表4に、主要元素の組成分析結果を示す。設定したTiSi₂とWSi₂のモル分率から算出した理論元素濃度(①の欄)に対して、試料を作製後、エネルギー分散型X線分析装置(X線マイクロアナライザ)を用いて分析した元素濃度結果をモル分率(②の欄)および質量分率(③の欄)で示した。表中のモル分率を比較すると、Siは若干減少、Tiはやや増加、Wはわずかに減少する傾向があるが、おおきな差異はなく、設定通りの組成で試料が作製されていると言える。

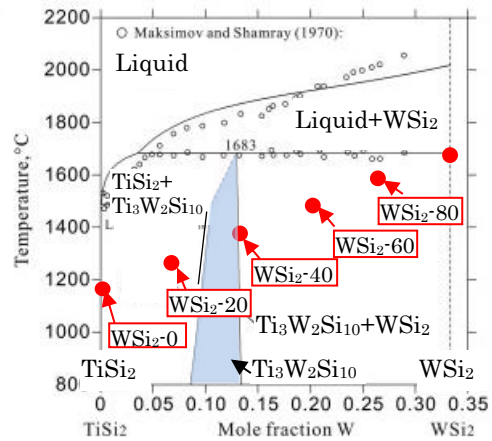
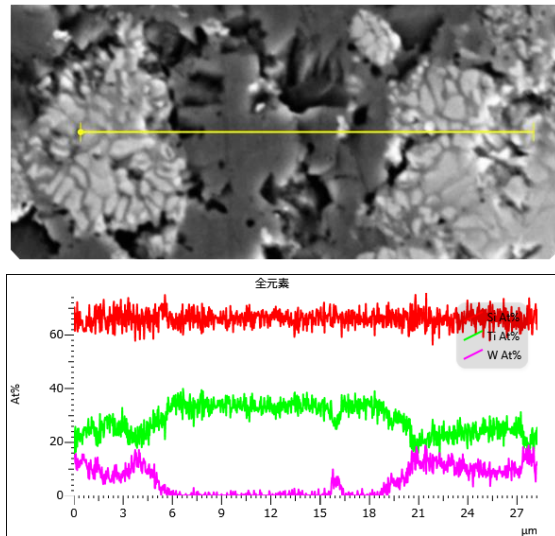
4-3 Ti-W-Si系化合物

Poletaev¹¹⁾やBiao Hu¹²⁾によると、Ti-Si二元系には、化合物相がTiSi₂、TiSi、Ti₅Si₄、Ti₅Si₃、Ti₃Siの5相があり、W-Si二元系には化合物相がW₅Si₃、WSi₂の2相がある。また、Ti-W-Si系三元化合物には、Ti₃W₂Si₁₀の1相が存在する。

図10に、TiSi₂-WSi₂系についてBiao Hu¹²⁾により解析された状態図を示す。WSi₂含有量13.3mol%(約0.08~0.13mol)にTi₃W₂Si₁₀相が存在し、本実験におけるWSi₂-0~WSi₂-100試料の実験該当条件を図上に掲載すると、赤丸の点の列となる。WSi₂-0の試料はTiSi₂単相であるが、WSi₂-20については、TiSi₂相とTi₃W₂Si₁₀相の混合相となり、状態図上からは、TiSi₂相:Ti₃W₂Si₁₀相のモル比は約1:1と推定される。また、WSi₂-40では、単相Ti₃W₂Si₁₀となることが推定される。

4-4 WSi₂-20試料の組成ライン分析

4-1節で示したように、WSi₂-20試料において、花柄模様の組織が現れたので、組成のライン分析を行った。図11に、その結果を示す。図中、組織上の黄色い線に沿って電子線をスキャンし、電子線照射部から発生する特性X線を分析したところ、赤色で示すSi、黄緑色で示すTi、紫色で示すW元素が観察された。花柄模様部ではWが多く観察されていることから

図10 TiSi₂-WSi₂系状態図と本実験条件図11 WSi₂-20試料の組成ライン分析

Ti-W-Si系組織と推定される。この花柄模様部については、Tiが25at%、Wが10at%、Siが65at%程度含み、予想される結晶相の組成は約Ti₅W₂Si₁₃となる。4-3節で述べたように、本試料は、状態図上はTiSi₂相とTi₃W₂Si₁₀相のモル比1:1の混合相と推定され、これから推定すると、花柄模様部は、Wを含むのでTi₃W₂Si₁₀相に近い組成と推定される。組成は一致していないが、Ti₃W₂Si₁₀相は、組成の取れる範囲に幅があるので、組成上の隔たりは生じやすい。

一方、花柄模様に挟まれた黒い部分については、Wがほぼゼロ、Tiが多く含むことからTi-Si系組織と推定される。このTi-Si系組織は、Siが65at%程度、Tiが35at%程度含むことから、TiSi₂相であると推定できる。

5. 総 括

TiSi₂からWSi₂まで20mol%ステップで組成を変化させた複合系について、Ar雰囲気中(雰囲気圧1.2 atm)、温度1170~1670°C(組成により焼結温度を変化)で40分間、プレス圧力28.3MPaでホットプレス焼結した場合について、機械的および電気的特性を評価したところ、以下のことが分かった。

- (1) 嵩密度は3423~9347kg/m³、相対密度は83.3~94.8%が得られた。特に嵩密度はWSi₂含有量に比例して大きな値を示した。
- (2) 機械的特性として、ビッカース硬度4.59~14.7 GPaを示し、TiSi₂組成で極端に低かったが、他は10GPa以上を示した。曲げ強度136~280MPa、破壊靱性値1.83~3.28MPa・m^{1/2}、ヤング率170~412GPa、剛性率69~186GPaを示し、構造セラミックスとしての用途には、さらに一段階の強化が必要である。
- (3) 音響特性として、縦波音速は7047~8159m/s、横波音速4457~4935m/sを示した。
- (4) 電気的特性として、電気伝導度は、0.63~6.13MS/mまで大きく変化した。純TiSi₂と純WSi₂組成での電気伝導度は高く、これらの複合組成で、特にWSi₂-40~WSi₂-80では、1MS/m以下の低い値を示した。
- (5) 組織観察の結果、WSi₂を60~100at%含む組成で、気孔を多く含む組織が観察された。気孔量を減らすことができれば、さらに機械的性質の向上が期待できる。

参 考 文 献

- 1) 日本新金属(株)編：技術資料「化合物の物性」, 日本新金属(株)(2022.3)
- 2) S.Becker, A.Rahmel, M.Schütze: "Oxidation of TiSi₂ and MoSi₂", Solid State Ionics, Vol.53-56, Part 1, pp. 280-289(1992.7)
- 3) Guenter Schultes, Markus Schmitt, Dirk Goettel, Olivia Freitag-Weber: "Strain sensitivity of TiB₂, TiSi₂, TaSi₂ and WSi₂ thin films as possible candidates for high temperature strain gauges", Sensors and Actuators A, Vol.126, No.2, pp.287-291(2006.2)
- 4) E.G. Colgan, J.P. Gambino, Q.Z. Hong: "Formation and stability of silicides on polycrystalline silicon", Materials Science and Engineering R16 Reports (A Review journal), pp.43-96(1996.2)
- 5) R.Madar, C.Bernard: "Chemical vapour deposition of metal silicides in silicon microelectronics", Applied Surface Science, Vol. 53, pp.1-10(1991.11)
- 6) 中澤達夫, 藤原勝幸, 押田京一, 服部忍, 森山実: 「電気・電子材料」, pp.138-144, コロナ社(2005.1)
- 7) ゲ・ヴェ・サムソフ, イ・エム・ヴィニツキー: 「データブック高融点化合物便覧」, pp.12-124, 日ソ通信社(1977.12)
- 8) 日本規格協会編: 「JIS ハンドブック 35 セラミックス JIS R 1602(1995)ファインセラミックスの弾性率試験方法」, pp.320-326, 日本規格協会(2007.6)
- 9) 松野外男, 若井史博, 岡田正見, 奥田博: 高強度セラミックスのノッチドビーム法による破壊靱性. 窯業協会誌, Vol.90, No.5, pp.21-28(1982.5)
- 10) 中澤達夫, 藤原勝幸, 押田京一, 服部忍, 森山実: 「電気・電子材料」, pp.144-148, コロナ社(2005.1)
- 11) D.O. Poletaev, D.A. Aksyonov, A.G. Lipnitskii: "Evolutionary search for new compounds in the Ti-Si system", Calphad(Computer coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry), Vol.71, No.102201(2020.12)
- 12) Biao Hu, Jiaqiang Zhou, Yuting Meng, Peisheng Wang, Chengliang Qiu, Fanfei Min, Jingrui Zhao: "CALPHAD-type thermodynamic modeling of the Ti-W-B and Ti-W-Si refractory systems", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol.81, pp.206-213(2019.6)