

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.3

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ CaO-TiO_2 МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ЭФФУЗИОННЫМ МЕТОДОМ КНУДСЕНА

© 2020 г. С. И. Шорников^{а,*}

^аРоссийская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва, Россия

*e-mail: sergey.shornikov@gmail.com

Поступила в редакцию 07.11.2019 г.

После доработки 07.11.2019 г.

Принята к публикации 12.11.2019 г.

Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена определены активности оксидов в расплавах системы CaO-TiO_2 в области температур 2241–2441 К. На основании экспериментальных данных рассчитаны термодинамические свойства кальциево-титанатных расплавов – химические потенциалы оксидов и энергия смешения расплавов, а также парциальные и интегральные энтальпии и энтропии их образования. Полученные данные сопоставлены с имеющимися в литературе.

Ключевые слова: масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена, термодинамические свойства расплавов, система CaO-TiO_2

DOI: 10.31857/S0044453720070274

Физико-химические свойства расплавов системы CaO-TiO_2 и ее соединений представляют значительный интерес для петрологии титаносодержащих пород и металлургии титана и его сплавов, а также для производства керамики и огнеупорных материалов. Особый интерес вызывают специфические свойства, которые начинают находить широкое применение в солнечной энергетике, что обусловлено высокой эффективностью и низкой ценой перовскитовых фотоэлементов [1].

Одна из первых диаграмм состояния кальциево-титанатной системы, построенная на основании визуальных наблюдений Умезу и Какиучи [2], содержала единственное соединение – перовскит CaTiO_3 с температурой плавления 2013 ± 10 К. Позднее Парга Пондал и Бергт [3] при спекании оксидов наблюдали образование еще двух титанатов кальция – $\text{Ca}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ и $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, существование последнего было подтверждено Ершовым [4] при наблюдении каплеобразования в пламени. Вартенберг и др. [5] обнаружили новые титанаты кальция Ca_2TiO_4 и Ca_3TiO_5 с температурами плавления 2073 ± 20 К и 2148 ± 20 К соответственно.

Однако Танака [6] не обнаружил никаких соединений в системе CaO-TiO_2 кроме перовскита. Мамыкин и Лошкарев [7] и Куханор и др. [8] установили отсутствие твердых растворов в системе и подтвердили существование только CaTiO_3 и $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. Бережной [9] модифицировал диаграмму состояния, предложенную Вартенберг и др. [5], предполагая конгруэнтное плавление $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ и разло-

жение Ca_2TiO_4 . ДеВриз и др. [10] провели систематические исследования методом закалки в сочетании с рентгеноструктурными исследованиями, результаты которых позволили в значительной степени прояснить запутанную ситуацию с обнаруженными титанатами кальция.

Вместе с тем, Рот [11] обнаружил еще одно новое соединение – $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, которое разлагается на перовскит и жидкость при температуре 2028 ± 10 К. Позднее Жонгежан и Вилкинс [12] на основании данных, полученных методом высокотемпературной микроскопии, сообщили о более высокой температуре разложения соединения $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ – 2143 ± 10 К. Однако Имлах и Глассер [13] в рентгенографических исследованиях не подтвердили существования соединения $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, что, возможно, связано с условиями отжига образцов.

Предположения Кимура и Муан [14] и Шульц [15] о наличии области твердых растворов $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ – $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ было опровергнуто результатами рентгенофазовых исследований, выполненных Тулгар [16], обнаружившего еще одно новое соединение – $\text{Ca}_5\text{Ti}_4\text{O}_{13}$, разлагающегося при температуре 2113 ± 20 К. Лимарь и Кисель [17, 18] и Пфаф [19] синтезировали и изучили метастабильные соединения CaTi_4O_9 и CaTi_2O_5 , которые разлагаются при температурах 993 ± 20 К и 1123 ± 20 К соответственно на рутил и другие титанаты кальция. Савенко и Сахаров [20] в продуктах термолитиза обнаружили соединение $\text{Ca}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,

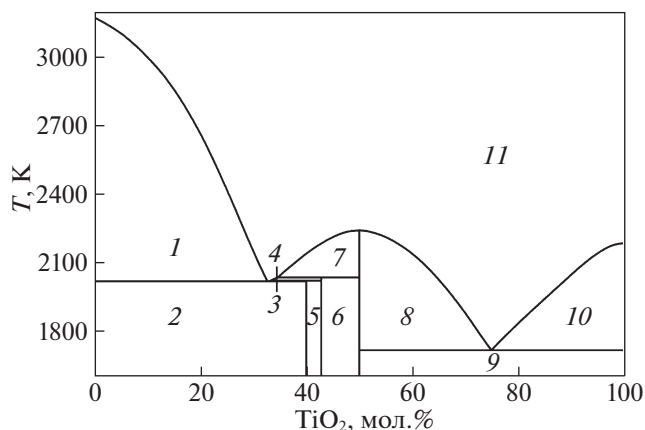


Рис. 1. Диаграмма состояния системы CaO–TiO₂ [10, 11, 37]: 1 – CaO + жидкость, 2 – CaO + Ca₃Ti₂O₇, 3 – Ca₃Ti₂O₇ + жидкость, 4 – Ca₄Ti₃O₁₀ + жидкость, 5 – Ca₃Ti₂O₇ + Ca₄Ti₃O₁₀, 6 – Ca₄Ti₃O₁₀ + CaTiO₃, 7 и 8 – CaTiO₃ + жидкость, 9 – CaTiO₃ + TiO₂, 10 – TiO₂ + жидкость, 11 – жидкость.

устойчивое в области температур 1023–1273 К и разлагающееся на рутил и перовскит.

Возможные трудности синтеза и идентификации соединений в системе CaO–TiO₂ могут быть связаны с наличием восстановительных условий, которые могут приводить, в частности, к образованию соединений Ca₃Ti₂O₆ [21] или же CaTi₂O₄ [22–25]. При исследовании методом электронной микроскопии включений CaO в перовските Цех и Колар [26] обнаружили в разломах решетки CaTiO₃ образование гомологичных оксидов Ca₆Ti₅O₁₆, Ca₈Ti₇O₂₂ и Ca₉Ti₈O₂₅, срастающихся с CaTiO₃.

Гребенщикова и Торопов [27] рассчитали из параметров кристаллических решеток энтальпии образования (ΔH_T) титанатов кальция, рассматривая распад решетки соединения Ca₃Ti₂O₇, характеризующий его инконгруэнтное плавление. Значения ΔH_T для соединений Ca₂TiO₄ и CaTi₂O₅ были близки к рассчитанным Резницким и Филипповой [28], однако значительно отличались от оценок, сделанных в работах [29–32], из которых следовала их термодинамическая неустойчивость. Титанаты кальция Ca₄TiO₆, Ca₈Ti₃O₁₄ и CaTi₃O₇, свойства которых рассчитаны в рамках различных квантово-химических моделей в работах [33–35], по-видимому, также неустойчивы, что не исключает их возможного существования [36].

Скомпилированная в настоящей работе на основании данных [10, 11], а также результатов недавних исследований Гонг и др. [37], выполненная методом рентгеновской дифракции, диаграмма состояния системы CaO–TiO₂ в области высоких температур приведена на рис. 1. Сводка данных по соединениям в системе CaO–TiO₂,

включая индивидуальные оксиды [5, 9, 38–40], приведена в табл. 1.

Процессы испарения и термодинамические свойства наиболее изученного титаната кальция – перовскита в области высоких температур были рассмотрены в предыдущих публикациях [41, 42]. Заметим, что исследования термодинамических свойств других титанатов кальция – Ca₃Ti₂O₇ и Ca₄Ti₃O₁₀ – ограничиваются результатами нескольких работ [37, 43–45], выполненных при температурах, не превышающих 1250 К. Настоящая работа – продолжение исследования высокотемпературных физико-химических свойств системы CaO–TiO₂ и ее соединений с акцентом внимания на термодинамических свойствах расплавов этой системы.

Термодинамическая информация о свойствах системы CaO–TiO₂ в области температур, превышающих 1700 К, – довольно скудна и ограничивается результатами всего нескольких экспериментальных исследований (рис. 2). Кратко рассмотрим их.

Суито и др. [46, 47] изучали равновесия в шлаках CaO–TiO_x (или CaO–TiO_x–Al₂O₃) с жидким никелем по отношению к кислороду, азоту и сере в зависимости от содержания Ti (или Al) в металле с использованием тиглей из CaO или Al₂O₃ при температуре 1873 К. Значения активности TiO₂ (a_{TiO_2}) оценивали либо по содержанию Al, Ti и O₂, используя данные об энергии Гиббса образования оксида титана и соответствующих параметров взаимодействия, либо по найденным значениям нитридной и сульфидной емкости в шлаках (табл. 2).

Рассчитанные Суито и др. [46, 47] величины a_{TiO_2} коррелировали с полученными Банон и др. [48] масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в интервале температур 1900–2200 К (табл. 2). Приведенные на рис. 3 данные были получены Банон и др. при исследовании испарения 24 составов системы CaTiO₃–Ti₂O₃–TiO₂ из молибденовых контейнеров. Синтезированные составы содержали до 90.2 мол. % Ti₂O₃ и до 42 мол. % TiO₂, а также соединение CaTiO₃. На основании экспериментально найденных значений парциальных давлений пара (Ca), (TiO) и (TiO₂) над расплавами при температуре 2150 К (здесь и далее круглыми скобками обозначена газовая фаза, квадратными – конденсированная) авторы рассчитали величины активностей Ti, TiO, Ti₂O₃, TiO₂ и CaTiO₃, а также энергии смешения в расплавах. В случае системы CaTiO₃–TiO₂ значения активностей TiO₂ и CaTiO₃ рассчитывались путем экстраполяции из данных, относящихся к тройной системе CaTiO₃–Ti₂O₃–TiO₂, и, таким образом, имели, по мнению самих авторов, низкую

Таблица 1. Соединения в системе CaO–TiO₂ ($T_{\text{п}}$ – температура фазового перехода)

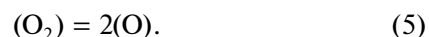
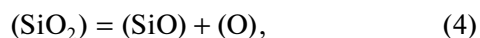
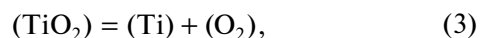
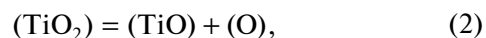
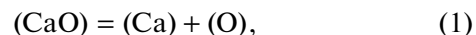
Соединение	x_{TiO_2} , мол. %	$T_{\text{п}}$, К	Фазы	Ссылка
CaO	0.00	2853 ± 20	жидкость	[5]
»	»	2900 ± 150	»	[39]
»	»	3222 ± 25	»	[40]
Ca ₄ TiO ₆	20.00	–	–	[33]
Ca ₃ TiO ₅	25.00	2148 ± 20	жидкость	[5]
Ca ₈ Ti ₃ O ₁₄	27.27	–	–	[33, 34]
Ca ₂ TiO ₄	33.33	2073 ± 20	жидкость	[5]
»	»	2043 ± 20	Ca ₃ Ti ₂ O ₇ + жидкость	[9]
Ca₃Ti₂O₇	40.00	2023 ± 10	CaTiO ₃ + жидкость	[8]
»	»	2073 ± 20	жидкость	[9]
»	»	2013 ± 10	Ca ₄ Ti ₃ O ₁₀ + жидкость	[11]
»	»	2023 ± 20	Ca ₅ Ti ₄ O ₁₃ + жидкость	[16]
Ca₄Ti₃O₁₀	42.86	2028 ± 10	CaTiO ₃ + жидкость	[11]
»	»	2143 ± 10	»	[12]
Ca ₅ Ti ₄ O ₁₃	44.44	2113 ± 20	CaTiO ₃ + жидкость	[16]
CaTiO₃	50.00	2013 ± 10	жидкость	[2]
»	»	2253 ± 20	»	[5]
»	»	2188 ± 10	»	[8, 11]
»	»	2233 ± 20	»	[16]
»	»	2241 ± 10	»	[42]
Ca ₂ Ti ₃ O ₈	60.00	–	–	[3]
CaTi ₂ O ₅	66.67	1123 ± 20	CaTiO ₃ + Ca ₂ Ti ₅ O ₁₂	[18, 19]
CaTi ₃ O ₇	75.00	–	–	[35]
Ca ₂ Ti ₅ O ₁₂	77.78	1273 ± 20	CaTiO ₃ + TiO ₂	[19, 20]
CaTi ₄ O ₉	80.00	993 ± 20	Ca ₂ Ti ₅ O ₁₂ + TiO ₂	[17, 19]
TiO₂	100.00	2128 ± 20	жидкость	[5]
»	»	2103 ± 20	»	[9]
»	»	2185 ± 10	»	[39]
»	»	2143 ± 15	»	[38]

Примечание. Жирным шрифтом выделены принятые соединения.

точность, что, по-видимому, и обуславливало их несоответствие различным вариантам диаграммы состояния системы CaO–TiO₂ [5, 10, 12, 16]. Тем не менее, Банон и др. [48], интерпретируя полученные высокие величины a_{TiO_2} в области концентраций, близких к диоксиду титана (рис. 3), предполагали наличие несмешиваемости расплава системы CaO–TiO₂ в области, близкой к TiO₂.

Шорников и др. [49–51] также масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена исследовали испарение 17 составов расплавов системы CaO–TiO₂–SiO₂ из молибденовых контейнеров в интервале температур 1582–2529 К. Синтезированные составы содержали от 25.60 до

50.00 мол. % CaO, до 60.67 мол. % SiO₂, и от 5.05 до 50.00 мол. % TiO₂, включая соединение CaTiO₃. Установленный состав газовой фазы над изученными расплавами системы CaO–TiO₂–SiO₂ позволял предположить протекание реакций, типичных для индивидуальных оксидов [52]:



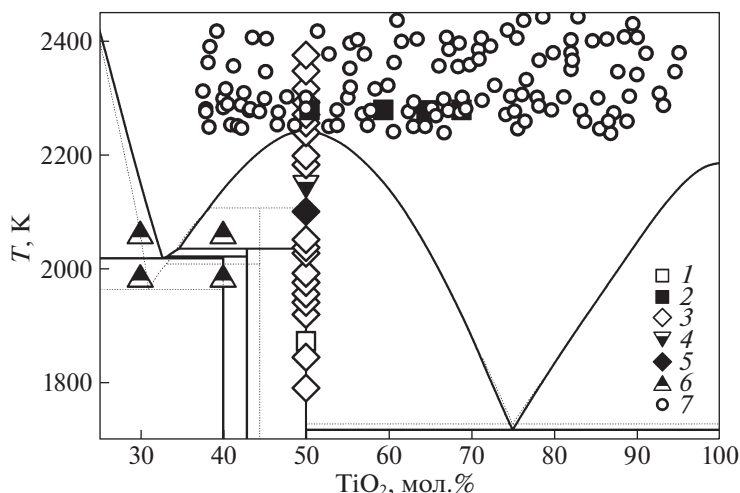


Рис. 2. Составы системы CaO-TiO_2 , исследованные: 1 – методом обменных равновесий в шлаках [46, 47]; 2 – при испарении перовскита (по Ленгмюру) [55]; 3–7 – масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [42, 48, 51, 54] и в настоящей работе соответственно. Диаграмма состояния системы CaO-TiO_2 изображена сплошной линией по данным [10, 11, 37] и пунктиром – по данным [16].

Как следует из табл. 2, рассчитанные в работах [50, 51] для случая псевдодвойных систем $\text{CaTiO}_3\text{-CaSiO}_3$ и $\text{CaTiO}_3\text{-SiO}_2$, соответственно, по методу Белтона–Фруехана [53] значения активностей оксидов в перовските при температуре 2100 К были близки к полученным Банон и др. [48].

Столярова и др. [54] исследовали свойства газовой фазы над 14 составами системы $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, а также определяли величины активности

оксидов и энергии смешения расплавов методом высокотемпературной масс-спектрометрии при испарении расплавов из вольфрамовых эффузионных контейнеров в интервале температур 1800–2200 К. Синтезированные составы содержали до 70 мол. % CaO , до 69 мол. % SiO_2 , и до 40 мол. % TiO_2 . Как следует из рис. 2, при 2057 К один из двух исследованных составов системы CaO-TiO_2 находился в области “ $\text{CaO} + \text{жидкость}$ ”, и, таким образом, его значение a_{CaO} долж-

Таблица 2. Активности оксидов в системе CaO-TiO_2

x_{TiO_2} , мол. %	T , К	a_{CaO}	$a_{\text{TiO}_2} \times 10$	Ссылка, год
30	2057	$(6.11 \pm 3.06) \times 10^{-1}$	–	[54], 2004
40	2057	$(5.56 \pm 2.78) \times 10^{-1}$	–	[54], 2004
50	1791	$(2.06 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	1.09 ± 0.06	[42], 2019
50	1873	–	1.05 ± 0.35	[46], 1994
50	1873	–	1.80 ± 0.25	[47], 1994
50	1873	–	1.50 ± 0.35	[47], 1994
50	1873	–	1.50 ± 0.30	[47], 1994
50	1875	$(2.19 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	1.26 ± 0.06	[42], 2019
50	2100	$(2.63 \pm 0.22) \times 10^{-2}$	2.46 ± 0.25	[50], 2000
50	2100	$(2.54 \pm 0.12) \times 10^{-2}$	2.21 ± 0.10	[51], 2003
50	2150	$(2.39 \pm 0.36) \times 10^{-2}$	2.10 ± 0.32	[48], 1981
50	2182	$(2.59 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	2.29 ± 0.07	[42], 2019
50	2278	$(2.60 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	2.39 ± 0.08	данная работа
50	2291	$(2.61 \pm 0.25) \times 10^{-2}$	2.43 ± 0.22	[42], 2019
50	2315	$(2.62 \pm 0.25) \times 10^{-2}$	2.44 ± 0.22	[42], 2019

но быть близко к единице. Второй состав находился в области “ $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ + жидкость”, согласно информации, представленной в работах [10, 11], или же в области “ $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ + жидкость”, как следует из данных, представленных Тулгар [16]. Однако рассчитанные значения a_{CaO} довольно близки (табл. 2), что противоречит данным о диаграмме состояния системы $\text{CaO}-\text{TiO}_2$ (рис. 2). Возможной причиной рассмотренных расхождений, по-видимому, является значительная погрешность в измерениях активностей CaO в расплаве, которая может составлять, по нашему мнению, более 50%.

В табл. 2 также приведены некоторые данные, полученные Шорниковым [42] при исследовании испарения перовскита масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в области температур 1791–2398 К. Можно заметить согласованность термодинамической информации, полученной в работах [42, 46–51], однако только для одного состава, отвечающего перовскиту.

Недавно Жанг и др. [55] изучали изотопное фракционирование кальция и титана при испарении расплава перовскита, подвешенного на иридиевой проволоке в вакуумной печи, при 2278 К (по Ленгмюру). Изменение состава остаточного расплава перовскита в процессе испарения свидетельствовало о преимущественном испарении из расплава кальциевой составляющей расплава. Хотя оценка величины общего давления пара над расплавом перовскита и соответствовала нашим данным [41], однако остальная термодинамическая информация, полученная Жанг и др. [55], экспериментально не подтверждена.

Таким образом, имеющая информация о термодинамических свойствах расплавов системы $\text{CaO}-\text{TiO}_2$ довольно незначительна. Информация о диаграмме состояния кальциево-титанатной системы противоречива (рис. 1 и 2) и нуждается в уточнениях о наличии/отсутствии титанатов кальция и положениях инвариантных точек, включая температуры плавления индивидуальных оксидов (табл. 1). Разрозненные определения величин активностей оксидов в системе $\text{CaO}-\text{TiO}_2$ при различных температурах и составах (преимущественно в твердой фазе) не дают полного представления о физико-химических свойствах расплавов системы (табл. 2), что необходимо для их теоретического описания.

Цель настоящей работы заключалась в изучении термодинамических свойств расплавов системы $\text{CaO}-\text{TiO}_2$ на основании данных, полученных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в области температур 2241–2441 К.

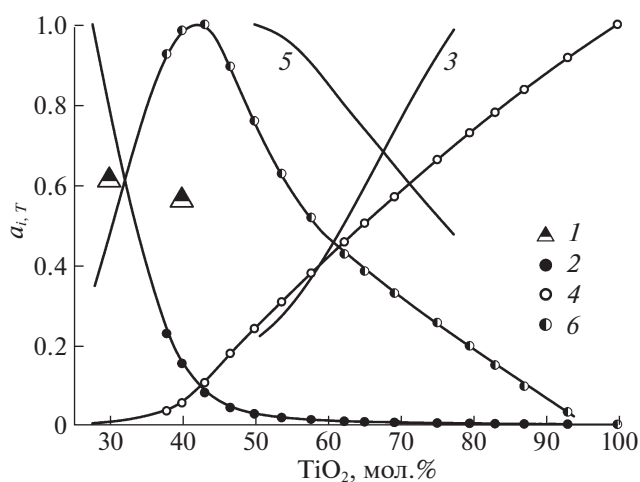


Рис. 3. Активности CaO (1, 2), TiO_2 (3, 4) и CaTiO_3 (5, 6) в расплавах системы $\text{CaO}-\text{TiO}_2$, определенные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена: 1 — при 2057 К [54]; 3 и 5 — при 2150 К [48]; 2, 4 и 6 — при 2250 К в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты были выполнены с помощью серийного масс-спектрометра МИ–1201, оснащенного модифицированным ионным источником для проведения высокотемпературных исследований (до температуры 3000 К). Молибденовый эффузионный контейнер нагревался переменным электрическим током, протекающим через его корпус, температура нагрева определялась оптическим пирометром ЭОП–66 с погрешностью, не превышающей 10 К при 2400 К. Общее давление остаточных газов в масс-спектрометре в области эффузионного контейнера не превышало 10^{-10} атм во всем температурном интервале. Высокая чувствительность аппаратуры была достигнута близостью положения эффузионного контейнера к области ионизации источника при соосности молекулярного и ионного пучков. Конструкция разработанного ионного источника и методические особенности проведения масс-спектрометрического эксперимента детально описаны ранее [56].

Синтез исходных составов системы $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ был выполнен по керамической технологии с последующим рентгенофазовым и химическим анализом образцов. Для приготовления требуемого состава в качестве исходных материалов были использованы CaCO_3 (марка “ос. ч.”), TiO_2 (марка “ос. ч.”) и порошок горного хрусталя с содержанием 99.90 мас. % SiO_2 , которые смешивались в шаровой яшмовой мельнице в ацетоне в течение 24 ч. После просушки полученные смеси кальцинировались в силитовых печах на воздухе при температуре до 1300 К в течение 24 ч. После вторичного перетира производил-

ся высокотемпературный обжиг образцов при 1530 К в течение 24 ч.

Исследуемые составы представляли собой остаточные расплавы системы CaO–TiO₂–SiO₂, содержащие до 1 мол. % SiO₂, потерянного в процессе высокотемпературного испарения. Таким образом было получено более 200 композиций системы CaO–TiO₂, содержащих от 38 до 95 мол. % TiO₂ в области температур 2241–2441 К, некоторые из них изображены на рис. 2.

Как показано ранее [49], первая стадия процесса испарения кальциево-титано-силикатных расплавов характеризовалась преобладающим испарением содержащегося в расплаве диоксида кремния при постоянной концентрации кальциево-титанатной составляющей расплава. На второй стадии испарения расплавов системы CaO–TiO₂–SiO₂, обедненных диоксидом кремния до концентраций, близких к полю оксида кальция (от ~70 до 80 мол. % CaO), происходило испарение кальциево-силикатной составляющей расплава вплоть до практически полного испарения SiO₂. Дальнейшее испарение остаточного расплава системы CaO–TiO₂ протекало с преимущественным испарением оксида кальция из расплава до области концентраций, близких к полю рутила TiO₂.

Наблюдаемое изменение количества *i*-го оксида (*m_i*) в расплаве системы CaO–TiO₂–SiO₂ за время *t* рассчитывалось согласно подходу, предложенному в [57], исходя из соотношения интегральных выражений для временных зависимостей *i*-х полных ионных токов (*I_{ij}*), образованных от *j*-х молекулярных форм газовой фазы над расплавом:

$$\left(\frac{m_i}{m_0}\right)_i = \frac{\int_0^t I_{ij} dt}{\int_0^{t_0} I_{ij} dt}, \quad (6)$$

где *t*₀ – время полного испарения исходного количества (*m*₀) *i*-го оксида из расплава. Погрешность определения состава расплава не превышала 0.15 мол. %.

В масс-спектрах пара над полученными таким образом расплавами системы CaO–TiO₂ при энергии ионизирующих электронов, равной 25 эВ, преобладали молекулярные ионы TiO₂⁺, Ca⁺, TiO⁺ и O⁺ [49, 51]. Содержание остальных молекулярных ионов, характерных как для масс-спектров пара над индивидуальными оксидами (CaO⁺, Ti⁺, O₂⁺), так и для молекулярного иона CaTiO₃⁺, обнаруженного ранее над перовскитом

[41], было незначительным. В этой связи значения интенсивностей полных ионных токов в соотношении (6) были рассчитаны в пренебрежении последних.

Энергии появления ионов в масс-спектрах пара над расплавами системы CaO–TiO₂ были определены методом Уоррена [58] и соответствовали принятым в [59] значениям энергиям ионизации атомов и молекул, типичных для простых оксидов. Энергия появления иона CaTiO₃⁺ в масс-спектрах пара над расплавами соответствовала определенной нами ранее для перовскита [41]. Соотношение интенсивностей ионных токов в масс-спектрах пара над расплавом системы CaO–TiO₂, содержащим 57.81 ± 0.15 мол. % TiO₂, при температуре 2278 ± 10 К было следующим: *I*_{Ca} : *I*_{CaO} : *I*_{Ti} : *I*_{TiO} : *I*_{TiO₂} : *I*_{CaTiO₃} : *I*_O : *I*_{O₂} = 25 : 0.02 : 0.1 : 56 : 100 : 0.13 : 0.44 : 0.012, что несколько отличается от полученного для перовскита [41]. При определении интенсивности ионного тока молекулярного иона CaTiO₃⁺, как и ранее [41], учитывалась его фрагментация на ионы CaTi⁺, CaTiO⁺ и CaTiO₂⁺.

В масс-спектрах пара над кальциево-титанатным расплавом наблюдали также ионы MoO_{*i*}⁺ (*i* = 0–3), количество которых было невелико: *I*_{TiO₂} : *I*_{Mo} : *I*_{MoO} : *I*_{MoO₂} : *I*_{MoO₃} = 100 : 0.35 : 1.6 : 1.8 : 5.4. Их происхождение вызвано собственным испарением молибденового контейнера при высокой температуре:



и взаимодействием расплава с материалом контейнера с образованием газообразных оксидов молибдена, находящихся в следующих равновесиях:



На основании установленного состава газовой фазы над расплавом системы CaO–TiO₂ были рассчитаны парциальные давления молекулярных форм пара по уравнению Герца–Кнудсена, записанному в следующем виде [60]:

$$p_i = K_\alpha \frac{m_i}{s_{or} C_{or} t} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M_i}}, \quad (11)$$

где *m_i* – количество компонента вещества с молекулярной массой *M_i*, испарившегося из эффузионного контейнера за время *t* при температуре *T* через эффузионное отверстие, характеризующееся коэффициентом Клаузинга *C_{or}* и площадью отверстия *s_{or}*. Коэффициент Клаузинга связан с со-

Таблица 3. Парциальные давления (атм) компонентов газовой фазы над расплавами системы CaO–TiO₂ при температуре 2278 К

x_{TiO_2} , мол. %	p_{Ca}	p_{CaO}	p_{Ti}	p_{TiO}	p_{TiO_2}	$p_{\text{O}} \times$ $\times 10^7$	$p_{\text{O}_2} \times$ $\times 10^9$	$p_{\text{CaTiO}_3} \times$ $\times 10^9$	$p_{\text{MoO}_2} \times$ $\times 10^7$	$p_{\text{MoO}_3} \times$ $\times 10^8$
37.91	2.33×10^{-5}	3.07×10^{-8}	3.19×10^{-10}	2.88×10^{-7}	6.62×10^{-7}	4.62	12.40	8.42	11.1	16.50
40.02	1.66×10^{-5}	1.80×10^{-8}	8.23×10^{-10}	6.23×10^{-7}	1.23×10^{-6}	3.92	8.25	9.46	7.85	9.80
43.15	1.03×10^{-5}	9.68×10^{-9}	2.18×10^{-9}	1.30×10^{-6}	2.41×10^{-6}	3.29	5.88	9.63	5.64	5.72
46.66	6.37×10^{-6}	5.41×10^{-9}	4.86×10^{-9}	2.46×10^{-6}	3.95×10^{-6}	2.89	4.34	8.56	4.23	3.91
50.00	4.19×10^{-6}	3.02×10^{-9}	7.51×10^{-9}	3.86×10^{-6}	5.41×10^{-6}	2.72	3.99	7.27	3.84	3.17
53.75	2.75×10^{-6}	2.03×10^{-9}	9.98×10^{-9}	4.72×10^{-6}	6.91×10^{-6}	2.66	3.94	5.98	3.88	3.08
57.81	1.83×10^{-6}	1.32×10^{-9}	1.17×10^{-8}	5.45×10^{-6}	8.43×10^{-6}	2.72	3.88	4.96	3.88	3.28
62.38	1.26×10^{-6}	9.50×10^{-10}	1.34×10^{-8}	6.62×10^{-6}	1.01×10^{-5}	2.77	4.18	4.14	3.99	3.57
65.18	1.01×10^{-6}	8.20×10^{-10}	1.42×10^{-8}	7.56×10^{-6}	1.11×10^{-5}	2.83	4.37	3.74	4.26	3.68
69.28	7.39×10^{-7}	6.02×10^{-10}	1.53×10^{-8}	8.40×10^{-6}	1.26×10^{-5}	2.91	4.79	3.21	4.41	4.06
75.18	4.48×10^{-7}	3.78×10^{-10}	1.64×10^{-8}	9.89×10^{-6}	1.50×10^{-5}	3.06	5.13	2.43	4.73	4.67
79.64	2.84×10^{-7}	2.55×10^{-10}	1.73×10^{-8}	1.06×10^{-5}	1.68×10^{-5}	3.16	5.52	1.78	5.17	5.12
83.14	1.84×10^{-7}	1.65×10^{-10}	1.77×10^{-8}	1.10×10^{-5}	1.79×10^{-5}	3.22	5.57	1.25	5.38	5.43
87.16	1.00×10^{-7}	9.62×10^{-11}	1.91×10^{-8}	1.11×10^{-5}	1.90×10^{-5}	3.28	5.56	0.74	5.60	5.61
93.15	3.04×10^{-8}	2.78×10^{-11}	2.07×10^{-8}	1.24×10^{-5}	2.09×10^{-5}	3.38	5.82	0.25	5.74	6.30

ударением компонентов газовой фазы внутри канала эффузионного отверстия (эффузионного контейнера) и их обратным отражением от стенок канала, его величина не превышает единицы и зависит от соотношения диаметра эффузионного отверстия к его толщине. Величины m_i рассчитывались исходя из пропорциональных им интегральных выражений $\int I_{ij} dt$. Коэффициенты пропорциональности были определены с учетом преобладающих в масс-спектрах пара над расплавом полных ионных токов I_{Ca} и I_{TiO_2} , связанных с количеством простых оксидов в расплаве. Величиной коэффициентов испарения оксидов, связанных с изменением структуры молекул при их переходе в газовую фазу с поверхности расплава, можно было пренебречь ($K_{\alpha} = 1$) в соответствии с рекомендациями работы [61].

Расчитанные парциальные давления компонентов газовой фазы над расплавом системы CaO–TiO₂ для случая температуры 2278 ± 10 К с погрешностью, не превышающей 10%, приведены в табл. 3. Парциальные давления атомарного кислорода (табл. 4), определенные по соотношению (11), удовлетворительно соответствовали рассчитанным из термодинамических данных [39] о константах равновесия $K_r(T)$ возможных реакций (1), (2), (3), (5) и (10), протекающих в газовой фазе над расплавом по следующим соотношениям:

$$p_{\text{O}} = \frac{p_{\text{CaO}}}{p_{\text{Ca}}} K_1(T), \quad (12)$$

$$p_{\text{O}} = \frac{p_{\text{TiO}_2}}{p_{\text{TiO}}} K_2(T), \quad (13)$$

$$p_{\text{O}} = \frac{p_{\text{TiO}}}{p_{\text{Ti}}} K_3(T), \quad (14)$$

$$p_{\text{O}} = \sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}^2}{K_5(T)}}, \quad (15)$$

$$p_{\text{O}} = \frac{p_{\text{MoO}_3}}{p_{\text{MoO}_2}} K_{10}(T), \quad (16)$$

что подтверждало предположение о молекулярном происхождении идентифицированных ионов в масс-спектрах пара над расплавами системы CaO–TiO₂.

Значения активностей оксидов в расплавах системы CaO–TiO₂ были рассчитаны на основании соотношений Льюиса [62]:

$$a_{\text{CaO}} = \frac{p_{\text{CaO}}}{p_{\text{CaO}}^{\circ}} = \frac{p_{\text{Ca}} p_{\text{O}}}{p_{\text{Ca}}^{\circ} p_{\text{O}}^{\circ}}, \quad (17)$$

$$a_{\text{TiO}_2} = \frac{p_{\text{TiO}_2}}{p_{\text{TiO}_2}^{\circ}} = \frac{p_{\text{TiO}} p_{\text{O}}}{p_{\text{TiO}}^{\circ} p_{\text{O}}^{\circ}}, \quad (18)$$

где p_i и p_i° – величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над расплавом и ин-

Таблица 4. Парциальные давления пара атомарного кислорода ($p_O \times 10^7$) над расплавами системы CaO–TiO₂ при температуре 2278 К, рассчитанные по соотношениям (11)–(16)

x_{TiO_2} , мол. %	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
37.91	4.62	4.70	4.42	4.83	4.82	4.76
40.02	3.92	3.88	3.80	4.05	3.93	3.99
43.15	3.29	3.37	3.55	3.20	3.32	3.24
46.66	2.89	3.04 ⁷	3.07	2.71	2.85	2.95
50.00	2.72	2.58	2.69	2.75	2.73	2.64
53.75	2.66	2.63	2.81	2.53	2.72	2.54
57.81	2.72	2.57	2.96	2.49	2.69	2.70
62.38	2.77	2.70 \times	2.91	2.64	2.80	2.85
65.18	2.83	2.90 \times	2.81	2.85	2.86	2.76
69.28	2.91	2.91	2.88	2.94	3.00	2.94
75.18	3.06	3.01	2.92	3.22	3.10	3.16
79.64	3.16	3.21	3.05	3.27	3.21	3.16
83.14	3.22	3.21	3.13	3.31	3.23	3.22
87.16	3.28	3.43	3.28	3.11	3.23	3.20
93.15	3.38	3.27	3.24	3.19	3.30	3.50

дивидуальных оксидом (чистым компонентом), соответственно. Однако более предпочтительным представлялось рассчитать значения a_{CaO} и a_{TiO_2} , как и в [50, 51], по методу Белтона–Фруехана [53] по следующему соотношению:

$$\ln a_i = -\int x_j d \ln \frac{a_j}{a_i}, \quad (19)$$

в котором соотношение величин активностей оксидов в расплаве с учетом соотношений (17) и (18) можно было легко преобразовать к соотношению величин парциальных давлений:

$$\ln a_{\text{TiO}_2} = -\int x_{\text{CaO}} d \ln \frac{p_{\text{CaO}}}{p_{\text{TiO}_2}}. \quad (20)$$

На основании протекания газозафазных реакций (1) и (2) соотношение (20) можно было преобразовать к следующему виду:

$$\ln a_{\text{TiO}_2} = -\int x_{\text{CaO}} d \ln \frac{p_{\text{Ca}} p_{\text{O}}}{p_{\text{TiO}}} = -\int x_{\text{CaO}} d \ln \frac{p_{\text{Ca}}}{p_{\text{TiO}}}, \quad (21)$$

которое, в свою очередь, легко упростить, учитывая пропорциональность значений парциальных давлений p_i величинам ионных токов I_i [63], минимизируя тем самым величину несистематической погрешности эксперимента:

$$\ln a_{\text{TiO}_2} = -\int x_{\text{CaO}} d \ln \frac{I_{\text{Ca}}}{I_{\text{TiO}}} \quad (22)$$

и избежать тем самым потребности в дополнительных термохимических данных [39], используемых в соотношениях (17) и (18), а также исключить несистематические погрешности эксперимента при расчете величин парциальных давлений компонентов газовой фазы по уравнению Герца–Кнудсена (11). Согласованность рассчитанных по соотношению (22) значений a_{TiO_2} была проверена с использованием уравнения Гиббса–Дюгема [64]:

$$\ln a_{\text{CaO}} = -\int \frac{x_{\text{TiO}_2}}{x_{\text{CaO}}} d \ln a_{\text{TiO}_2}. \quad (23)$$

Определенные по соотношениям (22) и (23) значения активностей оксидов в расплавах системы CaO–TiO₂ для случая температуры 2278 К сопоставлены в табл. 5, из которой можно заметить их удовлетворительное совпадение с найденными независимым способом по соотношениям (17) и (18).

Значения химических потенциалов ($\Delta\mu_i$), парциальных энтальпий (ΔH_i) и энтропий (ΔS_i) оксидов в расплавах системы CaO–TiO₂ были рассчитаны по известным соотношениям [64]:

$$\Delta\mu_i = RT \ln a_i, \quad (24)$$

$$\Delta\mu_i = \Delta H_i - T \Delta S_i, \quad (25)$$

$$\Delta H_i = \frac{d\left(\frac{\Delta\mu_i}{T}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = R \frac{d \ln a_i}{d\left(\frac{1}{T}\right)}, \quad (26)$$

$$\Delta S_i = -\frac{d\Delta\mu_i}{dT}, \quad (27)$$

которые связаны с соответствующими интегральными термодинамическими функциями смешения (ΔG_T , ΔH_T и ΔS_T):

$$\Delta G_T = \sum_i x_i \Delta\mu_i, \quad (28)$$

$$\Delta H_T = \sum_i x_i \Delta H_i, \quad (29)$$

$$\Delta S_T = \sum_i x_i \Delta S_i, \quad (30)$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T \quad (31)$$

и представлены на рис. 4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определенные значения активностей CaO, TiO₂ и CaTiO₃ в расплавах системы CaO–TiO₂ при температуре 2250 К сопоставлены на рис. 3 с полученными Столяровой и др. [54] и Банон и др. [48] для гетерогенных областей системы CaO–TiO₂ при близких температурах – 2057 и 2150 К соответственно. Результаты [48] коррелируют с

Таблица 5. Активности оксидов в расплавах системы CaO–TiO₂ при температуре 2278 К, рассчитанные по соотношениям (17), (18), (22) и (23)

x_{TiO_2} , мол. %	a_{CaO} , (17)	a_{CaO} , (23)	a_{TiO_2} , (18)	a_{TiO_2} , (22)
37.91	2.46×10^{-1}	2.27×10^{-1}	2.92×10^{-2}	3.34×10^{-2}
40.02	1.49×10^{-1}	1.51×10^{-1}	5.45×10^{-2}	5.34×10^{-2}
43.15	7.73×10^{-1}	7.87×10^{-2}	1.07×10^{-1}	1.04×10^{-1}
46.66	4.20×10^{-2}	4.15×10^{-2}	1.74×10^{-1}	1.77×10^{-1}
50.00	2.60×10^{-2}	$2.60 \times 10^{-2*}$	2.39×10^{-1}	2.38×10^{-1}
53.75	1.69×10^{-2}	1.68×10^{-2}	3.04×10^{-1}	3.05×10^{-1}
57.81	1.14×10^{-2}	1.12×10^{-2}	3.72×10^{-1}	3.77×10^{-1}
62.38	7.96×10^{-3}	7.66×10^{-3}	4.45×10^{-1}	4.55×10^{-1}
65.18	6.53×10^{-3}	6.24×10^{-3}	4.90×10^{-1}	5.02×10^{-1}
69.28	4.92×10^{-3}	4.71×10^{-3}	5.58×10^{-1}	5.69×10^{-1}
75.18	3.13×10^{-3}	3.14×10^{-3}	6.65×10^{-1}	6.62×10^{-1}
79.64	2.05×10^{-3}	2.19×10^{-3}	7.42×10^{-1}	7.29×10^{-1}
83.14	1.45×10^{-4}	1.55×10^{-3}	7.91×10^{-1}	7.80×10^{-1}
87.16	8.92×10^{-4}	9.27×10^{-4}	8.41×10^{-1}	8.37×10^{-1}
93.15	2.55×10^{-4}	2.75×10^{-4}	9.22×10^{-1}	9.17×10^{-1}
100.00	—	—	—	1.00*

* принятое значение.

данными настоящей работы. Некоторое различие в величинах a_{TiO_2} , как уже упоминалось выше, вероятно, обусловлено процедурами экстраполяции информации [48] для составов тройной системы CaTiO₃–Ti₂O₃–TiO₂, что могло снизить их точность. Наблюдаемое в [48] поведение активности TiO₂ в расплавах в области концентраций, близкой к рутилу, возможно, и свидетельствует о некоторой несмешиваемости расплава, что следует из наблюдаемого перегиба концентрационной зависимости a_{TiO_2} (рис. 3, линия 3) и близости к постоянным величинам концентрационных зависимостей p_{Ti} , p_{TiO} , p_{TiO_2} , p_{O} и p_{O_2} (табл. 3), полученных в настоящей работе. Однако, на наш взгляд, поведение активностей TiO₂ и CaTiO₃ (рис. 3, линии 4 и б) более близко к идеальному. Максимальное значение a_{CaTiO_3} соответствует области составов, близких к перовскиту (рис. 3, линии 5 и б). Различия со значениями a_{CaO} из [54] (рис. 3, точки 1) вызваны, по-видимому, их низкой точностью.

Представленные на рис. 4 парциальные и интегральные термодинамические зависимости, характеризующие расплавы системы CaO–TiO₂, показывают их симбатность. Энтальпии и энтропии образования расплавов положительны. Экстремальные величины интегральных термодинамических свойств расплавов находятся в концентрационной области, близкой к составу

перовскита, что подтверждает его устойчивость в расплаве. Некоторое смещение экстремума интегральных термодинамических функций в расплавах системы CaO–TiO₂, подобное таковому для расплавов системы CaO–SiO₂ [65], может быть вызвано наличием в расплаве оксидных соединений с большим количеством CaO по сравнению с перовскитом CaTiO₃.

Сопоставление энергии смешения в расплавах системы CaO–TiO₂ при температуре 2300 К с таковыми для систем CaO–SiO₂ [65] и CaO–Al₂O₃ [66], представленное на рис. 5, свидетельствует о более сильном химическом взаимодействии в расплаве системы CaO–TiO₂ по сравнению с расплавами системы CaO–Al₂O₃, однако меньшую, чем в расплаве системы CaO–SiO₂, что проявляется в более положительных величинах энергии смешения расплава.

Таким образом, в настоящей работе высокотемпературным масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена двумя независимыми подходами определены активности оксидов в расплавах системы CaO–TiO₂ в области температур 2241–2441 К. На основании полученных данных рассчитаны термодинамические свойства кальциево-титанатных расплавов — химические потенциалы оксидов и энергии смешения в расплавах, а также парциальные и интегральные энтальпии и энтропии образования расплавов из

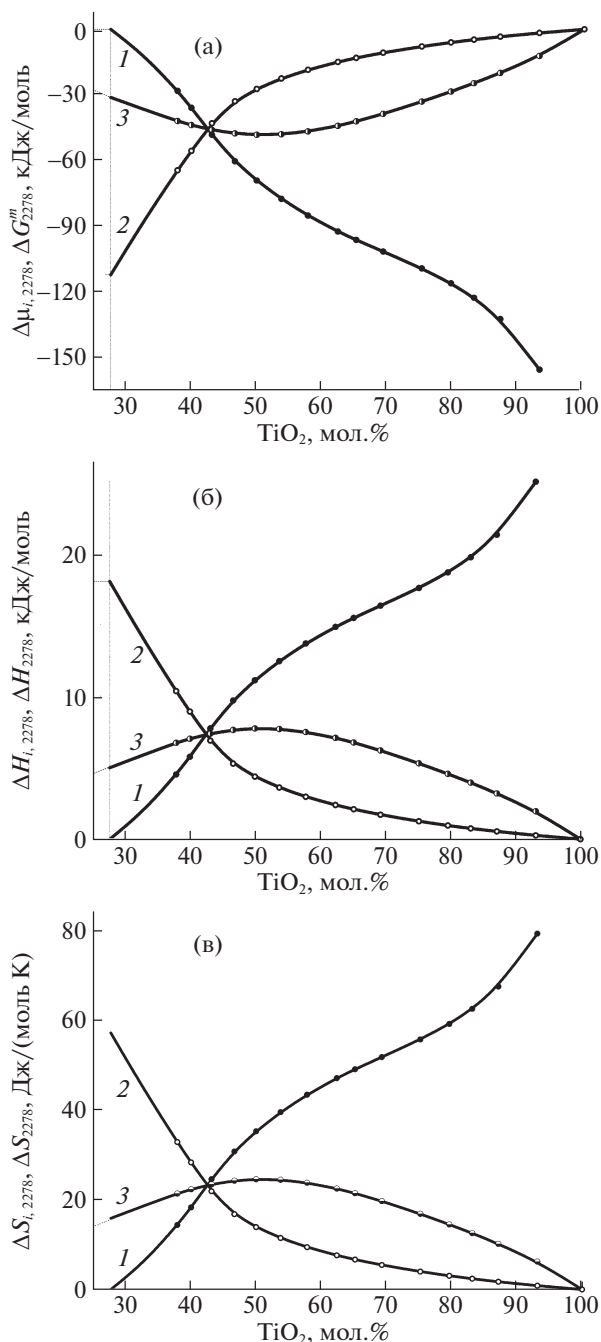


Рис. 4. Химические потенциалы оксидов и энергия смешения (а), парциальные энтальпии оксидов и энтальпия образования (б) и парциальные энтропии оксидов и энтропия образования (в) расплавов в системе CaO–TiO₂ при 2278 К; 1 – CaO, 2 – TiO₂, 3 – интегральная термодинамическая характеристика (энергия смешения, энтальпия и энтропия образования расплавов). Вертикальной пунктирной линией обозначена граница области “CaO + жидкость” и расплава.

индивидуальных оксидов. Полученная экспериментальная информация свидетельствует о симбатности поведения найденных термодинамических функций, характеризующих расплавы си-

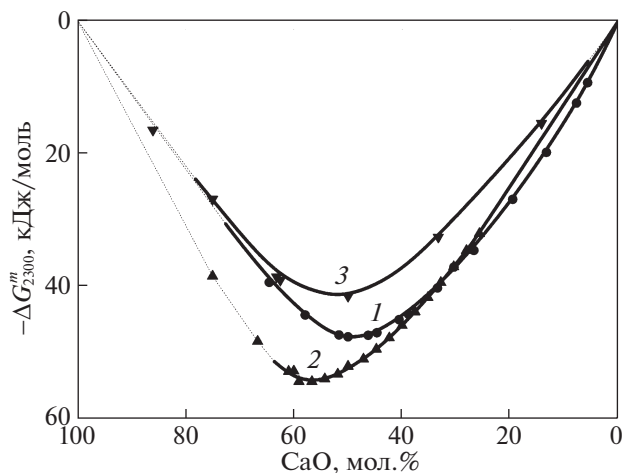


Рис. 5. Энергии смешения в расплавах систем CaO–TiO₂ (1), CaO–SiO₂ (2) и CaO–Al₂O₃ (3), определенные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при температуре 2300 К в настоящей работе и в [65, 66] соответственно. Пунктирные линии соответствуют гетерогенным областям.

стемы, а также о возможной несмешиваемости расплавов системы CaO–TiO₂ в области, близкой к TiO₂, что уже было отмечено ранее. Экстремальные величины интегральных термодинамических свойств расплавов находятся в концентрационной области, близкой к составу перовскита, что подтверждает его устойчивость в расплаве. Смещение экстремума интегральных термодинамических функций в расплавах системы CaO–TiO₂ может быть вызвано наличием в расплаве оксидных соединений с большим количеством CaO по сравнению с перовскитом CaTiO₃.

Автор искренне благодарен О.И. Яковлеву (Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН) за постоянное внимание и полезное обсуждение при написании настоящей публикации и М.А. Назарову (Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН) за поддержку, оказанную автору при выполнении настоящей работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 7 Президиума РАН “Экспериментальные и теоретические исследования объектов Солнечной системы и планетных систем звезд. Переходные процессы в астрофизике” и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-05-00801А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coontz R. // Sci. 2013. V. 342. № 6165. P. 1438.
2. Umezū S., Kakiuchi F. // Nippon Kogyo Kwaisi. 1930. V. 46. № 546. P. 866.

3. *Parga Pondal I., Bergt K.* // Anal. Soc. Espan. Fis. Quim. 1933. V. 31. P. 623.
4. *Ершов Л.Д.* Изучение состава и свойств титанатов кальция и получение титанистого цемента // Тр. Гипроцемента. 1940. № 1. С. 5–31.
5. *Wartenberg H.V., Reusch H.J., Saran E.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1937. V. 230. № 3. P. 257.
6. *Tanaka Y.* // J. Chem. Soc. Japan. 1940. V. 61. № 4. P. 345.
7. *Мамыкин П.С., Лошкарёв Б.А.* // Огнеупоры. 1950. Т. 15. № 5. С. 215–221.
8. *Coughanour L.W., Roth R.S., DeProse V.A.* // J. Res. NBS. 1954. V. 52. № 1. P. 37.
9. *Бережной А.С.* // Огнеупоры. 1950. Т. 15. № 8. С. 350.
10. *DeVries R.C., Roy R., Osborn E.F.* // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. № 12. P. 1069.
11. *Roth R.S.* // J. Res. NBS. 1958. V. 61. № 5. P. 437.
12. *Jongejan A., Wilkins A.L.* // J. Less-Comm. Met. 1970. V. 20. № 4. P. 273.
13. *Imlach J.A., Glasser F.P.* // Trans. Brit. Ceram. Soc. 1968. V. 67. № 3. P. 581.
14. *Kimura S., Muan A.* // Amer. Miner. 1971. V. 56. № 7–8. P. 1332.
15. *Shultz R.L.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1973. V. 56. № 1. P. 33.
16. *Tulgar H.E.* // Istanbul Tek. Univ. Bull. 1976. V. 29. № 1. P. 111.
17. *Лимарь Т.Ф., Кисель Н.Г., Чередниченко И.Ф., Савоськина А.И.* // Журн. неорган. химии. 1972. Т. 17. № 2. С. 559.
18. *Кисель Н.Г., Лимарь Т.Ф., Чередниченко И.Ф.* // Там же. 1972. Т. 8. № 10. С. 1782.
19. *Pfaff G.* // J. Eur. Ceram. Soc. 1992. V. 9. № 4. P. 293.
20. *Савенко В.Г., Сахаров В.В.* // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 5. С. 138.
21. *Борисенко А.И., Широкова П.В.* // Там же. 1956. Т. 1. № 4. С. 615.
22. *Bright N.F.H., Rowland J.F., Wurm J.G.* // Can. J. Chem. 1958. V. 36. № 3. P. 492.
23. *Dring K.* Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide in Molten Calcium Chloride / Thesis. L.: University of London, 2005. 190 p.
24. *Jacob K.T., Gupta S.* // Bull. Mater. Sci. 2009. V. 32. № 6. P. 611.
25. *Suzuki R.O., Noguchi H., Hada H., Natsui S., Kikuchi T.* // Mater. Trans. 2017. V. 58. № 3. P. 341.
26. *Ceh M., Kolar D.* // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. № 23. P. 6295.
27. *Гребенников П.Г., Торопов Н.А.* // Докл. АН СССР. 1964. Т. 158. № 3. С. 710.
28. *Reznitskii L.A., Filippova S.E.* // Russ. J. Phys. Chem. 2002. V. 76. № 9. P. 1389.
29. *Yokokawa H., Kawada T., Dokiya M.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 1. P. 152.
30. *Udayakumar K.R., Cormack A.N.* // J. Phys. Chem. Solids. 1989. V. 50. № 1. P. 55.
31. *Ramadan A.H.H., Hesselmann L., De Souza R.A.* // J. Phys. Chem. Solids. 2015. V. 86. P. 90.
32. *Glasser L.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 15. P. 8920.
33. *Lazaro S.R.* Estudo teorico-experimental do titanato de calcio – CaTiO₃ / Thesis. Sao Carlos: Universidade Estadual Paulista, Instituto de Quimica, 2002. 57 p.
34. *Pontes F.M., Pinheiro C.D., Longo E. et al.* // Mater. Chem. & Phys. 2003. V. 78. № 1. P. 227.
35. *Seko A., Hayashi H., Kashima H., Tanaka I.* // Phys. Rev. Mater. 2018. V. 2. № 1. P. 13805-1.
36. *Oganov A.R., Ma Y., Lyakhov A.O. et al.* // Rev. Miner. Geochem. 2010. V. 71. P. 271.
37. *Gong W., Wu L., Navrotsky A.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2018. V. 101. № 3. P. 1361.
38. *Brauer G., Littke W.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1960. V. 16. № 1. P. 67.
39. *Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1982.
40. *Manara D., Bohler R., Capriotti L. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 6. P. 1623.
41. *Shornikov S.I.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 6. P. 866.
42. *Shornikov S.I.* // Ibid. 2019. V. 93. № 8. P. 1428.
43. *King E.G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 4. P. 2150.
44. *Todd S.S., Kelley K.K.* // U. S. Bur. Min. Repts. 1956. № 5193. 13 p.
45. *Jacob K.T., Abraham K.P.* // J. Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. № 6. P. 816.
46. *Cho S.-W., Suito H.* // Met. Mater. Trans. A. 1994. V. 25. № 2. P. 5.
47. *Kishi M., Suito H.* // Steel Res. 1994. V. 65. № 7. P. 261.
48. *Banon S., Chatillon C., Allibert M.* // Can. Met. Q. 1981. V. 20. № 1. P. 79.
49. *Archakov I.Yu., Shornikov S.I., Tchemekova T.Yu., Shultz M.M.* // Proc. 9th World Conf. on Titanium. Ed. by I.V. Gorynin and S.S. Ushkov. Saint-Petersburg: CRISM “Prometey”, 2000. V. 3. P. 1464.
50. *Shornikov S.I., Archakov I.Yu., Shultz M.M.* // Ibid. 2000. V. 3. P. 1469.
51. *Shornikov S.I., Archakov I.Yu.* // Proc. II Intern. Symp. on High Temperature Mass Spectrometry. Ed. by L. Kudin, M. Butman, A. Smirnov. Ivanovo: ISUCST, 2003. P. 112–116.
52. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
53. *Belton G.R., Fruehan R.J.* // Met. Trans. B. 1971. V. 2. № 1. P. 291.
54. *Stolyarova V.L., Zhegalin D.O., Stolyar S.V.* // Russ. Glass Phys. Chem. 2004. V. 30. № 2. P. 142.
55. *Zhang J., Huang S., Davis A.M. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. V. 140. P. 365.
56. *Shornikov S.I., Archakov I.Yu., Chemekova T.Yu.* // Russ. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. № 5. P. 677.

57. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
58. Warren J.W. // Nature. 1950. V. 165. № 4203. P. 810.
59. Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
60. Shornikov S.I. // Geochem. Int. 2002. V. 40. Suppl. 1. P. S46.
61. Shornikov S.I. // Geochem. Int. 2015. V. 53. № 12. P. 1080.
62. Lewis G.N., Randall M. Thermodynamics and The Free Energy of chemical Substances. N. Y. and L.: McGraw-Hill book comp., 1923. 676 p.
63. Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия, 1976. 152 с.
64. Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics. L.: Longman, 1954. 543 p.
65. Shornikov S.I., Archakov I.Yu. // Glastechn. Ber. Glass. Sci. Technol. 2000. V. 73C2. P. 51.
66. Shornikov S.I., Stolyarova V.L., Shultz M.M. // Russ. J. Phys. Chem. 1997. V. 71. № 1. P. 19.