ВЗАЄМОДІЯ ДІОКСИДУ ТИТАНУ З ЕВТЕКТИЧНИМ РОЗПЛАВОМ NaCl – CaCl₂

Омельчук А. О., Павленко Т. В., Іваненко О. П., Погоренко Ю. В., Скриптун І. М.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ 142,
пр. Палладіна, 32/34

e-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua

РЕЗЮМЕ. Наведено результати досліджень взаємодії діоксиду титану з евтектичним розплавом (0,48)NaCl – (0,52)CaCl₂ (мол.) у температурному інтервалі 823–1073 К. Показано, що за температур, вищих 923 К, у зазначеній системі утворюється титанат кальцію, відносна кількість якого зростає зі збільшенням температури. За температур, нижчих 923 К, титанат кальцію у продуктах взаємодії не виявлено, однак у розплавленій сольовій фазі ідентифікують розчинні сполуки титану, концентрація яких зростає зі збільшенням температури.

Ключові слова: діоксид титану, хлориди кальцію, натрію, евтектичний розплав, взаємодія.

ВСТУП. Завдяки унікальним фізико-хімічним властивостям (висока корозійна стійкість, висока міцність та зносостійкість в екстремальних умовах, невисока питома маса тощо) титан отримав широке застосування в найрізноманітніших галузях сучасної науки та техніки (у металургії, машино- та суднобудуванні, авіакосмічній техніці та хімічній промисловості, біомедицині) і завойовує нові споживчі ринки [1–4]. Недаремно наукова література називає XXI століття століттям титану [5, 6]. Попит на титан невпинно зростає завдяки, насамперед, стрімкому зростанню темпів будівництва широкофюзеляжних літаків. На сьогодні найбільш поширеним методом світового виробництва титану є ме-

тод Кролла [7], в основу якого покладено відновлення тетрахлориду титану магнієм та наступне електродугове переплавлення отриманого губчастого титану. Цей процес характеризується невисокою продуктивністю, потребує високих питомих витрат енергії та реагентів. Так, наприклад, для отримання 100 кг губчастого титану необхідно понад 100 кг магнію та 380 кг TiCl₄ [8].

Серед альтернативних методів отримання титану перспективним вважають електролітичне відновлення в розплавлених електролітах [9–15]. Відомі технічні рішення пропонують отримувати титан із розплавлених електролітів, що містять у своєму складі розчинні сполуки титану, наприклад, у вигляді аніонної форми [TiF₆]²⁻ [15].

При відновленні таким методом на катоді отримують суміш дрібнодисперсного титану та інкорпорованого при кристалізації сольового розплаву. Незважаючи на високий вихід за струмом (до 90 % [15]), такий метод має низку недоліків, які гальмують його практичне використання. До них, зокрема, належать необхідність попереднього синтезу розчинних у розплавах сполук титану та контролю за його вмістом у вихідній електролітній суміші, трудоемність відокремлення відновленого дрібнодисперсного титану від залишків електролітної суміші. Нарешті, фторидно-галогенідні розплави – це дуже агресивні середовища, що потребують підвищених заходів безпеки при роботі з ними; крім цього, побічні продукти відновлення (анодні гази) містять сполуки фтору.

Більш привабливим є метод прямого електрохімічного відновлення TiO_2 , що міститься у рутилових та ільменітових концентратах руд [9]. До таких методів належать *FFC-процес* (із розплаву CaCl_2 за температур, вищих 1173 K); *Os-процес* (кальційтермічне відновлення TiO_2 у розплаві CaCl_2 -CaO за 1173 K); *Okabe-процес* (у розплаві CaCl_2 із використанням сплаву Ca+18 мас. % Ni як відновника) тощо [10–14]. У всіх випадках для відновлення рекомендовано використовувати розплавлені електролітні суміші на основі сполук кальцію (хлориду або його суміші з оксидом). Оскільки хлорид кальцію здатний значною мірою розчинювати власний оксид та утворювати з ним у широкому інтервалі концентрацій однорідні гомогенні розплави [16], не виключено, що таку здатність він проявлятиме і по відношенню до інших оксидів. Інформація про взаємодію окси-

ду титану з розплавами на основі хлориду кальцію є вкрай обмеженою. Відомо [17], що результатом такої взаємодії може бути титанат кальцію та оксохлорид титану. Вплив складу розплаву та температури на склад продуктів, які при цьому утворюються, не досліджено.

Взаємодія хлориду кальцію з діоксидом титану може бути причиною зменшення ступеня вилучення титану методом прямого електрохімічного відновлення згідно FFC-процесу [10, 11], а продукти, які при цьому утворюються, впливати на механізм та кінетику електрохімічного відновлення. У зв'язку з цим її дослідження має не лише прикладне, але й наукове значення.

У цьому повідомленні наведено результати дослідження взаємодії діоксиду титану з евтектичним розплавом (0,48) NaCl – (0,52) CaCl_2 (мол.) ($t_{\text{пл.}} = 773 \text{ K}$ [16]) в інтервалі температур 823–1073 K. Раніше було показано [18], що ступінь вилучення цирконію при відновленні діоксиду цирконію методом *FFC-процесу* залежить від складу електролітної суміші. Найкращі показники забезпечує розплав на основі сполук кальцію та хлориду натрію. Виходячи з цих міркувань, для визначення умов електрохімічного відновлення діоксиду титану досліджували його взаємодію з розплавом зазначеного вище складу.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Евтектичну суміш готували з ретельно висушених та прожарених хлоридів кальцію та натрію марки „х.ч.” для видалення кристалізаційної води. Розраховані наважки компонентів розплаву у сухому боксі завантажували у платинову чашу і переплавляли у печі за температури 1073 K упродовж 2 год до повної гомогенізації роз-

плаву. Розплав виливали у виливницю, переносили у сухий бокс та зберігали в ексикаторах над P₂O₅ для запобігання поглинання вологи розплавом. У кожному досліді точно зважені наважки (з точністю до 0,001 г) вихідних компонентів (5 г евтектичної суміші та 0,5 г діоксиду титану пігментного марки “SUMTITAN R-204” (ПАТ “Сумихімпром”) із масовою часткою рутилової фази не менше 98 %, рис. 1) завантажували у платиновий тигель, який поміщали у муфельну піч SNOL 7,2/1100 і витримували за заданої температури впродовж 5 год. Після цього тигель виймали з печі, охолоджували до кімнатної температури та зважували. Вміст тигля розчиняли в 1 % розчині HCl. Осад, який не розчинився, відфільтровували на паперовому фільтрі „синя стрічка” та висушували за 378 К. Методом рентгенофазового аналізу встановлювали склад отриманого осаду.

Рис. 1. Рентгенівська дифрактограма діоксиду титану пігментного марки “SUMTITAN R-204” (ПАТ “Сумихімпром”)

Рентгенофазовий аналіз (РФА) виконували на дифрактометрі ДРОН-3М із CuK_α -

випромінюванням методом порошку та з комп'ютерною реєстрацією рентгенограм. Розшифровку отриманих дифрактограм проводили за допомогою програми Match! [19].

Для встановлення кількості титану у фільтраті після відділення твердого залишку використовували фотоколориметричний метод [20]. В основу цього методу покладено визначення залежності оптичної густини розчину від концентрації досліджуваного комплексу йону титану (+4) із пероксидом водню, забарвленого у жовтий колір. Оптичну густину розчинів визначали за допомогою фотоколориметру КФК-2МП. Середньоквадратична похибка визначення концентрації титану у розчині складала 0,3 %. Калібровочну залежність вмісту титану (г/мл) у розчині (у перерахунку на TiO₂) від оптичної густини розчину наведено на рис. 2. Вона задовільно апроксимується рівнянням $m(\text{TiO}_2) = -9,20694 \cdot 10^{-5} + 0,01071 \cdot D$, де D – оптична густина.

Рис. 2. Калібровочна залежність вмісту титану (г/мл у перерахунку на еквівалентну кількість TiO₂) у розчині від оптичної густини

Для кількісної оцінки вмісту фаз у твердому залишку, що утворилися при взаємодії діоксиду титану з розплавом, застосовували метод Рітвельда та програму Jana 2006 [21]. Для розрахунків використовували рентгенографічні дані для сполук TiO_2 (рутил, просторова група $P42/mnt$, кристалографічні параметри: $a = 4,59 \text{ \AA}$, $c = 2,96 \text{ \AA}$) та CaTiO_3 (просторова група $Rcmm$, кристалографічні параметри: $a = 5,367 \text{ \AA}$, $b = 7,6438 \text{ \AA}$, $c = 5,4439 \text{ \AA}$) [22]. Похибка розрахунків не перевищувала 4%.

Вважають [23, 24], що взаємодія оксидів металів із розплавленими сольовими сумішами реалізується як за фізичним, так і за хімічним механізмом. За фізичним механізмом молекули оксиду металу проникають у вільні пустоти (так звані «дірки») розплаву, розмір та концентрація яких визначаються його вільним об'ємом [25]. Хімічний механізм є результатом іонообмінних або окисно-відновних взаємодій.

В ідеальних розчинах рівновага між розчиненою та твердою речовиною задовільно описується рівнянням Шредера – Ле Шательє [26].

$$\ln x = \frac{\Delta H_{\text{пл.TiO}_2}(T \Delta T_{\text{пл.TiO}_2})}{RTT_{\text{пл.TiO}_2}},$$

де R – універсальна газова постійна; $\Delta H_{\text{пл.TiO}_2} = 67,0 \text{ кДж/моль}$ (рутил) [27] – мольна теплота плавлення діоксиду титану; $T_{\text{пл.TiO}_2} = 2143 \text{ К}$ – його температура плавлення [27].

Отримані результати (табл. 1, рис. 3) свідчать, що взаємодія діоксиду титану з розплавом хлоридів натрію та кальцію супроводжується утворенням у сольовій фазі сполук титану, розчинних в 1,0 % розчині хлоридної кислоти (табл. 1), а у твердому

залишку реєструється титанат кальцію, причому кількість утворених продуктів в обох фазах суттєво залежить від температури (рис. 3).

Найбільша кількість діоксиду титану переходить в сольову фазу в інтервалі температур $823 \div 923 \text{ К}$. При цьому у твердому залишку титанат кальцію не виявлено. За температур, вищих 923 К , рівноважна кількість діоксиду титану у розплаві зменшується зі збільшенням температури, а у твердому залишку ідентифікують фазу титанату кальцію (рис. 3), кількість якої зростає зі збільшенням температури (табл. 2).

Таблиця 1.

Вміст діоксиду титану в розплаві за різних температур

Температура, К	Вміст титану у сольовій фазі (з розрахунку на TiO_2), мас. %	Розчинність діоксиду титану за рівнянням Шредера, мас. %
823	0,157	0,22
873	0,591	0,39
923	0,410	0,65
973	0,088	1,01
1023	0,010	1,52
1073	0,007	2,19

Вважають [17], що найбільш вірогідною причиною взаємодії діоксиду титану з компонентами бінарної суміші CaO-CaCl_2 є взаємодія, у результаті якої утворюється оксохлорид титану:

оскільки тетрахлорид титану, що відповідає реакції

експериментально не виявили.

У цьому випадку розплавлена суміш замість оксиду кальцію містить хлорид натрію, тому діоксид титану може брати участь у низці таких перетворень:

Таблиця 2.

Склад твердого залишку за різних температур, розрахованого за методом Рітвельда

Температура, К	Вміст фаз у твердому залишку, мас. частка	
	TiO ₂	CaTiO ₃
923	0,94	0,062
973	0,93	0,07
1023	0,91	0,091
1073	0,45	0,55

Термодинамічні розрахунки на основі довідникових даних [28] показали, що в температурному інтервалі 300–1300 К зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу (ΔG) реакцій обміну (1)–(10) має позитивні значення, тому самочинний перебіг їх є малоймовірним (рис. 4). Найменші значення зміни вільної енергії Гіббса відповідають реакції (2). Трохи вищі значення ізобарно-ізотермічного потенціалу характеризують взаємодії (1, 9 та 10) (рис. 4).

Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми твердого фази після витримки евтектичного розплаву хлоридів натрію та кальцію з діоксидом титану за різних температур: 1–823; 2–873; 3–923; 4–973; 5–1023; 6–1073 К.

Рис. 4. Енергія Гіббса реакцій 1–10 в інтервалі температур 300÷1300 К

Відсутність титанату кальцію в твердому залишку після тривалого ізотермічного контакту TiO₂ з розплавом NaCl – CaCl₂ в інтервалі температур 823÷923 К може бути зумовлена тим, що за таких температур

розчинення діоксиду титану відбувається за фізичним механізмом або за змішаним фізико-хімічним механізмом за участю процесів (9) та (10). На користь цього свідчать результати розрахунків за рівнянням Шредера – Ле Шательє (табл. 1), яке не враховує природу розчинника та вплив хімічної взаємодії між ним і сполукою, що розчиняють. У зазначеному інтервалі температур концентрація сполук титану зі збільшенням температури зростає.

Починаючи з температури 923 К, характер взаємодії між діоксидом титану та розплавом змінюється. Вочевидь за таких температур (923÷1073 К) домінуючим стає внесок хімічної взаємодії між компонентами, причому взаємодія відбувається за однією зі схем реакцій (1–2), які супроводжуються утворенням метатитанату кальцію та легких сполук титану. Кількісний вміст фази, яку за складом у твердому залишку ідентифікують як CaTiO_3 , зростає (табл. 2), а кількість сполук титану у сольовій фазі (у розрахунку на TiO_2) зменшується (табл. 1). Цьому значною мірою сприяє те, що як TiCl_4 , так і TiOCl_2 у зазначеному інтервалі температур існують лише в газоподібному стані [17, 28], а розчинність газоподібних сполук незалежно від природи розчинника за збільшення температури зменшується. Титанат кальцію, що утворюється на межі розділу фаз розплав / TiO_2 , також є однією з причин зменшення рівноважної концентрації сполук титану у розплаві, оскільки стає на заваді безпосередньому контакту компонентів реакційної суміші.

ВИСНОВКИ. Взаємодія між діоксидом титану та евтектичним розплавом хлоридів натрію та кальцію супроводжується утворенням титанату кальцію, причому

його ідентифікують у реакційній суміші за температур, вищих 923 К. Кількість титанату кальцію у твердій фазі збільшується зі збільшенням температури, водночас кількість сполук титану у сольовій фазі зменшується. Найбільший рівноважний вміст сполук титану у сольовій фазі реєструють у температурному інтервалі 823÷923 К за відсутності титанату кальцію у твердому залишку і він настільки ж вищий, наскільки вища температура.

Роботу виконано в рамках проекту № 0116U002889 цільової програми наукових досліджень НАН України «Мінерально-сировинна база України як основа безпеки держави».

**INTERACTION OF TITANIUM DIOXIDE WITH
EUTECTIC MELT NaCl - CaCl₂**

Omelchuk A. O.*, Pavlenko T. V.,
Ivanenko O. P., Pohorenko Yu. V.,
Skryptun I. M.

*V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv
142, Palladin Ave., 32/34
e-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua*

RESUME. The results of studies of the interaction of titanium dioxide with the eutectic melt of (0.48) NaCl-(0.52) CaCl₂ (mol.) in the temperature range of 823–1073 K are shown. It is established that the interaction of titanium dioxide with the melt of sodium chlorides and calcium is accompanied by the formation in the salt phase of titanium compounds soluble in 1.0% solution of hydrochloric acid, and in the solid residue is recorded calcium titanate, and the number of products formed in both phases substantially. At temperatures above 923 K is formed calcium titanate, the relative amount of which increases with increasing temperature by reducing the equilibrium content of titanium compounds in the salt phase. At temperatures below 923 K, calcium titanate was not detected in the interaction products, and the content of titanium compounds in the salt phase was higher than at higher temperatures.

The absence of calcium titanate in the solid residue after prolonged isothermal contact of TiO₂ with the NaCl-CaCl₂ melt in the temperature range 823–923 K may be due to the fact that at such temperatures, the dissolution of ti-

tanium dioxide occurs by physical mechanism or by a mixed physicochemical mechanism. The results of the calculations by the Schroeder-Le Chatelier equation support this. In the specified temperature range, the concentration of titanium compounds increases with temperature. Starting from 923 K the nature of the interaction between titanium dioxide and the melt changes. Apparently at such temperatures (923–1073 K), the contribution of the chemical interaction between the components accompanied by the formation of calcium metatitanate and volatile titanium compounds is dominant. The quantitative content of the phase, which in composition in the solid residue is identified as CaTiO₃, increases, and the number of titanium compounds in the salt phase (based on TiO₂) decreases.

The change of isobaric isothermal potential (ΔG) in the temperature range of 300–1300 K of the exchange reactions between sodium chloride and calcium and titanium oxide is positive, so self-directed course is unlikely. The lowest Gibbs free energy values correspond to the reaction of the interaction of calcium chloride with titanium dioxide to form titanate or calcium oxide and tetrachloride or titanium oxochloride.

Key words: titanium dioxide, calcium chloride, sodium chloride, eutectic melt, interaction.

Список літератури

1. Устинов В. С., Олесов Ю. Г., Антипин Л. Н., Дрозденко В. А. Порошковая металлургия титана. – М.: Металлургия, 1981. – С. 248.
2. Сергеев В. В., Нерославская Л. Л. Значение особых свойств титана при его производстве и применении. – М.: Цветметинформация, 1966. – 66 с.
3. Петрунько А. Н., Олесов Ю. Г., Дрозденко В. А. Титан в новой технике // Проблемы цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1979. – 160 с.
4. Сергеев В. В., Галицкий Н. В., Киселев В. П., Козлов В. М. Металлургия титана. – М.: Металлургия, 1971. – 320 с.
5. Deng Guo-zhu. Discussion of the achievement and the developing trend in titanium metallurgy // Chinese Journal of Rare Metals. – 2002. – **26** (5). – P. 391–396.
6. Sun Kang. Titanium Extraction. – Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001. – 49 p.
7. Kroll W. The Production of Ductile Titanium // Trans. Electrochem. Soc. – 1940. – **78**. – P. 35–47.
8. Коровин С. С., Зимина Г. В., Резник А. М., Букин В. И., Корнюшко В. Ф. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология; в 3-х кн. / под ред. Коровина С. С. – М.: МИСиС, 1996. – 360 с.
9. Червоний І. Ф., Листопад Д. А. Альтернативные технологии производства титана // Металлургия. Сборник научных трудов ЗГИА. – Запорожье, 2010. – 22. – С. 8.
10. Fray D. J. Emerging molten salt technologies for metals production // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. – 2001. – **52** (10). – P. 26–31.
11. Chen G. Z., Fray D. J., Farthing T. W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium molten Calcium Chloride // Nature. – 2000. – V. **407**. – P. 361–364.
12. Park I. I., Abiko T., Okabe T. H. Production of titanium powder directly from TiO_2 in CaCl_2 through an electronically mediated reaction // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2005. – **66**. – P. 410–413.
13. Suzuki R. O., Ono K., Teranuma K. Calciothermic reduction of titanium oxide and in-situ electrolysis in molten CaCl_2 // Metall. Mater. Trans. B. – 2003. – **34**. – P. 287–295.
14. Ono K., Suzuki R. O. A new concept for producing Ti sponge: Calciothermic reduction // Journal of the Minerals Metals & Materials Society. – 2002. – **54**. – P. 59–61.
15. Карелин В. А., Страшко А. Н., Дубровин А. В. Электролитическое получение титановых порошков во фторидных расплавах // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. **323**, № 3. – С. 82–87.
16. The Fact and FactSage databases. Електронний доступ: <http://www.crct.polymtl.ca>
17. Лебедев В. А., Сальников В. И., Тарабаев М. В., Сизиков И. А., Рымкевич Д. А. Изучение совместимости TiO_2 с расплавом CaO-CaCl_2 // Прикладная химия. – 2007. – Т. **80**, Вып. 9. – С. 1455–1461.
18. Омельчук А. О., Грицай Л. В., Стезержанський Е. А., Босенко О. В. Вплив складу розплавленої електролітної суміші на електрохімічне відновлення діоксиду цирконію // Укр. хім. журн. – 2018. – Т. 84, № 12. – С. 61–69.
19. Phase Identification from Powder Diffraction (Match!). Електронний доступ: <http://www.crystalimpact.com>

20. ГОСТ 2642.6-2017 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида титана (IV)
21. *Crystallographic program (Jana2006)*. Електронний доступ: <http://jana.fzu.cz>.
22. *Crystallography Open Database*. Електронний доступ: <http://www.crystallography.net>
23. Барбин Н. М., Пекаръ А. П., Некрасов В. Н., Ивановский Л. Е. Растворимость оксидов щелочноземельных металлов в расплаве эквимольной смеси NaCl-KCl // Расплавы. – 1992. – № 2. – С. 41–48.
24. Волкович А. В. Взаимодействие оксидов щелочноземельных металлов с эквимольной смесью хлоридов калия и натрия // Расплавы. – 1991. – № 4. – С. 24–30.
25. Укше Е. А. Свободный объем и уравнение состояния расплавленных солей; В кн.: Физическая химия расплавленных солей и шлаков. – Л.: Химия, 1968. – С. 29–42.
26. Новиков Г. И. Основы общей химии. – М.: Высшая школа, 1988. – 431 с.
27. Рябин В. А., Остроумова М. А., Свит Т. Ф. Термодинамические свойства веществ: справочник – Л.: Химия, 1977. – 392 с.
28. Ihsan Barin. Thermochemical data of pure substances // 3. ed. In collab. with Gregor Platzki, Weinheim. – New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1995.
2. Sergeev V.V., Neroslavskaya L.L. The value of the special properties of titanium in its production and use. (Moskov: Colormet Information, 1966). [in Russian]
3. Petrunko A.N., Olesov Yu.G., Drozdenco V.A. Titanium in new technology. Problems of non-ferrous metallurgy. (Moskov: Metallurgy, 1979). [in Russian]
4. Sergeev V.V., Galitsky N.V., Kiselev V.P., Kozlov V.M. Metallurgy of titanium. (Moskov: Metallurgy, 1971). [in Russian]
5. Deng Guo-zhu. Discussion of the achievement and the developing trend in titanium metallurgy. *Chinese Journal of Rare Metals*. 2002. **26**(5): 391. [in Chinese]
6. Sun Kang. Titanium Extraction. (Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001). [in Chinese]
7. Kroll W. The Production of Ductile Titanium. *Trans. Electrochem. Soc.* 1940. **78**: 35.
8. Korovin S.S., Zimina G.V., Reznik A.M., Bukin V.I., Korniyushko V.F. Rare and scattered elements. Chemistry and technology. In 3 book. / ed. Korovina S.S. (Moskov: MISiS, 1996). [in Russian]
9. Chervonyi I.F., Listopad D.A. Alternative technologies for the production of titanium. *Metallurgy. Collection of scientific papers ZGIA*. (Zaporozhye, 2010). (22): 8.
10. Fray D.J. Emerging molten salt technologies for metals production. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. 2001. **52**(10): 26.
11. Chen G.Z., Fray D.J., Farthing T.W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium molten Calcium Chloride. *Nature*. 2000. **407**: 361.
12. Park I.I., Abiko T., Okabe T.H. Production of titanium powder directly from TiO₂ in

References

1. Ustinov V.S., Olesov Yu.G., Antipin L.N., Drozdenco V.A. Powder Metallurgy of Titanium. (Moskov: Metallurgy, 1981). [in Russian].

- CaCl₂ through an electronically mediated reaction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2005. **66**: 410.
13. Suzuki R.O., Ono K., Teranuma K. Calciothermic reduction of titanium oxide and in-situ electrolysis in molten CaCl₂. *Metall. Mater. Trans. B*. 2003. **34**:287.
14. Ono K., Suzuki R.O. A new concept for producing Ti sponge: Calciothermic reduction. *Journal of the Minerals Metals & Materials Society*. 2002. **54**: 59.
15. Karelin V.A., Strashko A.N., Dubrovin A.V. Electrolytic production of titanium powders in fluoride melts. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. (Bulletin of the Tomsk Polytechnic University)*. 2013. **323** (3): 82.
16. The Fact and FactSage databases. <http://www.crct.polymtl.ca>
17. Lebedev V.A., Sal'nikov V.I., Tarabaev M.V., Sizikov I.A., Rymkevich D.A. Compatibility of TiO₂ with a CaO-CaCl₂ melt. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2007. **80** (9): 1491.
18. Omel'chuk A.A., Gritsai L.V., Stezeryanskii E.A., Bosenko O.V. Effect of Composition of a Molten Electrolyte Mixture on Electrochemical Reduction of Zirconium Dioxide. *Ukr.Khim. Zhurn*. 2018.**84**. (12): 61.
19. Phase Identification from Powder Diffraction (Match!). <http://www.crystalimpact.com>
20. GOST 2642.6-2017 Refractories and refractory raw materials. Methods for the determination of titanium oxide (IV). [in Russian]
21. Crystallographic program (Jana2006). <http://jana.fzu.cz>.
22. Crystallography Open Database. <http://www.crystallography.net>
23. Barbin N.M., Pekar' A.P., Nekrasov V.N., Ivanovskij L.E. Solubility of alkali-earth metal oxides in molten equimolar NaCl-KCl mixture. *Rasplavy (Melts)*. 1992. (2): 41.
24. Volkovich A.V. Interaction of alkali-earth metal oxides with equimolar potassium and sodium chloride mixture. *Rasplavy (Melts)*. 1991. (4): 24.
25. Ukshe E.A. Free volume and equation of state of molten salts // In book: Physical chemistry of molten salts and slags. (Leningrad: Chemistry, 1968). [in Russian].
26. Novikov G.I. Fundamentals of General Chemistry. (Moscow: Higher school, 1988). [in Russian].
27. Ryabin V.A., Ostroumova M.A., Sweet T.F. Thermodynamic properties of substances. Directory. (Leningrad: Chemistry, 1977). [in Russian].
28. Ihsan Barin. Thermochemical data of pure substances // 3. ed. In collab. with Gregor Platzki. (Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1995).

Стаття надійшла 13.11.2020.