

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

В. Л. Столярова

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ
ХИМИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ
И МАТЕРИАЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

УДК 54.03
ББК 24.5
С81

Рецензенты:

д-р хим. наук, академик РАН *Н. Т. Кузнецов*
(Ин-т общ. и неорганич. химии им. Н. С. Курнакова РАН);
д-р техн. наук, академик РАН *В. И. Лысак* (Волгоград. гос. техн. ун-т)

*Рекомендовано к изданию
федеральным государственным бюджетным учреждением
«Санкт-Петербургское отделение Российской академии наук»*

Столярова В. Л.

С81 **Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов. —**
СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2025. — 404 с.
ISBN 978-5-288-06518-7

В настоящем издании приведены результаты изучения процессов испарения и термодинамических свойств оксидных систем и материалов (стекло, стеклокерамики, керамики, покрытий) при температурах до 3000 К, полученных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Обсуждение высокотемпературного описания оксидных систем проведено с привлечением кислотно-основной концепции, а также при моделировании с привлечением полуэмпирических и статистико-термодинамических методов.

Данное издание представляет интерес как для студентов и аспирантов, так и для специалистов высшей квалификации при рассмотрении физико-химических подходов для разработки и эксплуатации высокотемпературных материалов, крайне востребованных в различных областях современных технологий, без которых невозможно развитие металлургии, авиационной, космической, атомной и оптической промышленности, а также средств связи.

УДК 54.03
ББК 24.5

*Издано при финансовой поддержке
федерального государственного бюджетного учреждения
«Санкт-Петербургское отделение Российской академии наук»*

ISBN 978-5-288-06518-7

© В. Л. Столярова, 2025
© Санкт-Петербургский государственный
университет, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

От автора.....	5
Введение.....	7
Литература к Введению	8
Глава 1. Мои учителя	10
1.1. Шульц Михаил Михайлович.....	—
1.2. Семенов Герман Александрович	19
1.3. Тальрозе Виктор Львович	21
Литература к главе 1	24
Глава 2. Возможности масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена	30
Литература к главе 2	53
Глава 3. Особенности процессов испарения оксидных систем	61
Литература к главе 3	91
Глава 4. Масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов при высоких температурах	100
4.1. Керамика высшей огнеупорности на основе оксидов циркония, гафния и редкоземельных элементов.	101
4.2. Оксидные материалы атомной энергетики	102
4.3. Оксидные материалы для новых видов источников тока	106
4.4. Оксидные пленки, полупроводниковые и сенсорные материалы	107
4.5. Металлургические шлаки	111
4.6. Стекла и стеклообразующие расплавы.....	118
4.7. Высокотемпературные процессы при формировании горных пород, при получении цементного клинкера и при газификации угля	—
Литература к главе 4	119
Глава 5. Термодинамические свойства стекол, стеклокерамики и стеклообразующих расплавов, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии	129
Литература к главе 5	145
Приложение к главе 5. Термодинамические свойства и процессы испарения оксидных систем, содержащих Cs, Sr, Ba, важные для ядерной безопасности	151

Глава 6. Термодинамические свойства керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии.....	198
Литература к главе 6.....	217
Приложение к главе 6. Высокотемпературное описание оксидных систем, содержащих редкоземельные элементы	223
Глава 7. Моделирование термодинамических свойств стекол, керамики на основе твердых растворов и расплавов	235
7.1. Полуэмпирические подходы	235
7.2. Статистико-термодинамические подходы.....	251
Литература к главе 7.....	276
Глава 8. Перспективы применения высокотемпературной масс-спектрометрии для изучения неорганических материалов	286
Литература к главе 8.....	293
Приложение к главе 8. Перспективы создания материалов на основе высокоэнтропийных оксидов, карбидов и оксикарбидов, стабильных при высоких температурах	301
Об авторе.....	354
Список научных трудов Столяровой В. Л.	360
Список изученных систем	401

От автора

Глубокоуважаемые читатели и коллеги!

В данном издании подведены итоги работы коллектива исследователей в рамках признанной Отделением химии и наук о материалах РАН Научной школы «Высокотемпературная химии оксидных систем и материалов», каждому из участников которой автор приносит искреннюю признательность за многолетнее сотрудничество, помощь и поддержку.

После публикации нашей последней монографии с моим учителем Г. А. Семеновым «Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Oxide Systems» прошло уже более тридцати лет. Именно по этой причине возникла необходимость обобщения и систематизации результатов, полученных и опубликованных за последний период в статьях, включая ряд обобщающих обзоров.

По мнению автора, небольшая историческая справка о развитии метода высокотемпературной масс-спектрометрии при изучении процессов испарения и термодинамических свойств оксидных систем и материалов была бы неполной без небольшой главы об Учителях, с которыми посчастливилось работать автору и которые во многом определили это направление исследований и его дальнейшее развитие.

В настоящей работе приведены не только основные результаты изучения высокотемпературного поведения неорганических оксидных систем и материалов (стекол, керамики, покрытий), полученные в последние три десятилетия масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, но и наиболее значимые обзоры и статьи, выполненные при участии автора.

Кратко рассмотрены уникальные возможности и особенности метода высокотемпературной масс-спектрометрии для исследования процессов испарения и термодинамических свойств оксидных систем и материалов. Над изученными оксидными системами при высоких температурах до 3000 К было идентифицировано многообразие молекулярных форм пара, отвечающих процессам ассоциации, диссоциации и полимеризации. Проиллюстрированы и обсуждаются закономерности испарения бинарных и многокомпонентных оксидных систем в зависимости от положения оксида-модификатора в Периодической системе Д. И. Менделеева с точки зрения кислотно-основной концепции. Рассмотрены результаты определения термодинамических функций в оксидных системах принимая во внимание критерии их достоверности. Обсуждение найденных значений термодинамических свойств оксидных систем при высоких температурах проведено с привлечением как полуэмпирических, так и статистико-термодинамических подходов. Следует отметить, что корректное применение методов Колера, Вильсона и обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов для расчета и прогнозирования термодинамических свойств оксидных

стекол, твердых растворов и расплавов впервые предложено коллективом авторов, полный список работ которых приведен в заключительной главе.

Для привлечения к данному изданию более широкого круга читателей автор также счел целесообразным обратить внимание на применение полученных результатов для дальнейшей разработки перспективных высокотемпературных материалов, остро востребованных в различных областях современных технологий, без которых невозможно развитие металлургии, авиационной, космической, атомной и оптической промышленности, а также современных средств связи.

Глубокая благодарность моим коллегам, с которыми меня связывают многие годы совместной работы, — И. И. Васильевой, А. Л. Шилову, В. А. Ворожцову и Т. В. Соколовой, — благодаря неоценимой помощи и поддержке которых стало возможным данное издание.

Автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю признательность за внимание, помощь и поддержку настоящих исследований коллективу кафедры Общей и неорганической химии Санкт-Петербургского государственного университета, где с 1971 г. работает автор, и особенно С. И. Лопатину и С. М. Шугурову; коллективу Филиала Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» — Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова, где с 1974 г. работает автор.

Автор искренне благодарен Санкт-Петербургскому отделению Российской академии наук за поддержку издания данной рукописи и Издательству Санкт-Петербургского государственного университета за тщательную редакторскую правку и помощь в работе над ней.

Введение

История высокотемпературной химии — это история одной из древнейших наук о материалах, которая обеспечивала и обеспечивает по сей день создание не только средств и орудий производства, но и, к сожалению, орудий и техники для обороны и нападения.

На исключительное значение процессов испарения при проведении физико-химических исследований материалов обратил внимание еще в 1830 г. Д. Дюма [1], отметив, что «...состав стекол различен до и после плавления. Причина в различной летучести компонентов». Немного, чуть более века позже, источник высокотемпературного пара был соединен и проанализирован спектрографом при изучении летучести глазурей, содержащих оксид свинца [2]. В 1948 г. произошло судьбоносное открытие для современной высокотемпературной химии: в Ленинграде в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе АН СССР профессором Н. И. Ионовым источник высокотемпературного пара был соединен с масс-спектрометром [3]. В результате были не только впервые получены масс-спектры пара над неорганическими соединениями йодистого калия, йодистого натрия и хлористого цезия, но была впервые проведена идентификация состава пара над неорганическими соединениями при высоких температурах. Впоследствии, на прошедшей в 1959 г. Международной конференции по высокотемпературной химии, Ингрэмом и Дровартом был представлен исчерпывающий обзор о процессах испарения и термодинамических свойствах значительного числа индивидуальных неорганических соединений, изученных методом высокотемпературной масс-спектрометрии, причем в качестве источника высокотемпературного пара была выбрана эффузионная камера Кнудсена [4]. Этот обзор не потерял актуальности и в настоящее время, так как в нем впервые были предложены теоретические основы масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена для определения термодинамических свойств индивидуальных неорганических веществ при высоких температурах. Если мы обратимся к одному из лучших учебников по термодинамике материалов, изданных в 1993 г. Кубашевским, Алкоком и Спенсером [5], то отметим, что в современной высокотемпературной химии материалов этот метод определения термодинамических свойств неорганических веществ рассматривается как наиболее значимый наряду с методом электродвижущих сил. Именно по этой причине в данном издании вопрос о высокотемпературном описании оксидных систем и материалов будет выполнен на основе экспериментальных данных, полученных с привлечением самого информативного метода высокотемпературной химии — масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена.

В нашей стране метод высокотемпературной масс-спектрометрии получил успешное развитие, о чем свидетельствуют монографии и учебники, опубликованные ведущими отечественными учеными с коллегами в этой области:

Л. Н. Гороховым [6], Г. А. Семеновым [7–9], Л. Н. Сидоровым [10], Е. К. Казенасом [11–16], А. И. Зайцевым [17] и Л. С. Кудиним [18].

Принимая во внимание уникальные потенциальные возможности масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена для получения достоверной экспериментальной информации о процессах испарения и термодинамических свойствах неорганических систем и материалов при высоких температурах до 3000 К, целесообразно обратить внимание на рассмотрение этих данных, представленных в 2012 г. на семинаре, посвященном профессору Клаусу Хильперту [19], а также в обзорах [20–23].

Следует подчеркнуть, что в настоящее время основная информация о термодинамических свойствах неорганических веществ при высоких температурах, включенная в самые надежные базы данных, такие как JANAF, IVTANTHERMO, THERMOCALC, FACTSAGE, SGTE и др. [24], была получена методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Одним из важнейших вопросов дальнейшего развития методов расчета фазовых равновесий неорганических систем и материалов при высоких температурах в рамках подхода CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) также является наличие достоверных экспериментальных термодинамических данных, которые могут быть получены до температур 3000 К лишь масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

Обращаясь в данном издании к рассмотрению возможностей, итогов, перспектив изучения процессов испарения и термодинамических свойств оксидных систем и материалов, выполненных после издания монографии [9], считаю необходимым в первой главе с благодарностью вспомнить своих Учителей Г. А. Семенова, М. М. Шульца и В. Л. Тальрозе, которые были инициаторами создания данного научного направления исследований.

Литература к Введению

1. Dumas J. Recherches sur la composition chimique des verres employés dans les arts // *Annales de chimie et de physique*. 1830. Vol. 44. P. 144–146.
2. Harrison H.C., Lawrence W.G., Tucker D.J. An investigation of the volatility of glaze constituents by the use of the spectrograph // *Journal of the American Ceramic Society*. 1940. Vol. 23, no. 4. P. 111–116.
3. Ионов Н. И. Ионизация молекул KJ, NaJ и CsCl электронами // *Доклады Академии наук СССР*. 1948. Т. 59. С. 467–469.
4. Inghram M., Drowart J. Application of Mass Spectrometry to High Temperature Chemistry // *High Temperature Technology*. 1959. Vol. 12. P. 219–240 [Инграм М., Драуарт Дж. Применение масс-спектрометрии в высокотемпературной химии // *Исследования при высоких температурах* / под ред. В. А. Кириллина, А. Е. Шейншлина. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 274–312].
5. Kubachevski O., Alcock C.B., Spencer P.J. *Materials Thermochemistry*. Oxford: Pergamon Press, 1993. P. 120–133.
6. Горохов Л. Н. Масс-спектрометрия в неорганической химии. М.: Знание, 1984. 64 с.
7. Семенов Г. А., Николаев Е. Н., Францева К. Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия, 1976. 151 с.
8. Семенов Г. А., Столярова В. Л. Масс-спектрометрическое изучение испарения оксидных систем. Л.: Наука, 1990. 300 с.
9. Stolyarova V.L., Semenov G. A. Mass spectrometric study of the vaporization of oxide systems / ed. by J. H. Beynon. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 434 p.

10. Сидоров Л. Н., Коробов М. В., Журавлева Л. В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 208 с.
11. Казенас Е. К. Термодинамика испарения двойных оксидов / под ред. Н. П. Лякишева. М.: Наука, 2004. 551 с.
12. Казенас Е. К. Термодинамика испарения нитридов. М.: И-т металлург. и материаловед. им. А. А. Байкова РАН, 2021. 448 с.
13. Казенас Е. К., Цветков Ю. В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
14. Казенас Е. К., Цветков Ю. В. Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ, 2008. 480 с.
15. Казенас Е. К., Цветков Ю. В. Испарение карбидов. М.: КРАСАНД, 2017. 800 с.
16. Казенас Е. К., Чижиков Д. М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976. 342 с.
17. Зайцев А. И., Могутнов Б. М., Шахпазов Е. Х. Физическая химия металлургических шлаков. М.: Интерконтакт Наука, 2008. 352 с.
18. Кудин Л. С. Масс-спектрометрия. Иваново: Иванов. хим.-технол. ун-т, 2025. 364 с.
19. Proceedings of the Workshop on Knudsen Effusion Mass Spectrometry. April 23, 2012 – April 25, 2012 / eds N. Jacobson and T. Markus // ESC Transactions. 2013. Vol. 46, no. 1. 320 p.
20. Stolyarova V. L. High temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties and vaporization processes of oxide systems: Experiment and modeling // The Open Thermodynamics Journal. 2013. Vol. 7. Special Issue. P. 57–70. <http://doi.org/10.2174/1874396X01307010057>
21. Stolyarova V. L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials // Russian Chemical Reviews. 2016. Vol. 85, no. 1. P. 60–80. <http://doi.org/10.1070/RCR4549> [Столярова В. Л. Масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 1. С. 60–80].
22. Stolyarova V. L. Review KEMS 2012 till 2017 // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2019. Vol. 64. P. 258–266. <http://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.12.013>
23. Jacobson N. S., Colle J.-Y., Stolyarova V. L., Markus T., Nuta I. Knudsen Effusion Mass Spectrometry: Current and Future Approaches // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2024. Vol. 38, no. 14. Art. e9744. <http://doi.org/10.1002/rcm.9744>
24. Белов Г. В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. М.: Научный мир, 2002. 184 с.



Авторы монографий Л. Н. Горохов [6], Г. А. Семенов [7–9], В. Л. Столярова [8, 9], Л. С. Кудин [18], А. И. Зайцев и Б. М. Могутнов [17] на заседании Электрохимического общества, Чикаго, США, 1995 г.

Глава 1

Мои учителя

Возникновение научного направления «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов», основные положения которого будут рассмотрены в данной монографии, было продиктовано, с одной стороны, потребностями современного материаловедения для прогнозирования физико-химических свойств оксидных материалов (стекол, керамики, покрытий), а с другой — актуальностью дальнейшего развития термодинамических подходов для изучения свойств указанных материалов при высоких температурах. Именно благодаря значительному теоретическому и экспериментальному опыту и высочайшей научной интуиции моих Учителей Михаила Михайловича Шульца и Германа Александровича Семенова впервые была поставлена задача полного термодинамического описания оксидных систем с использованием метода высокотемпературной масс-спектрометрии. В результате впервые на примере стекол и расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ [1–8] были проиллюстрированы потенциальные возможности масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена для изучения процессов испарения и термодинамических свойств оксидных систем при высоких температурах. Современная масс-спектрометрия — это значительная физико-химическая область исследований, включающая в себя решение широкого спектра задач по идентификации соединений в различных агрегатных состояниях в химии, физике, биологии, медицине, геологии, геохронологии и космохимии [9]. Признанным лидером отечественной масс-спектрометрии является Виктор Львович Тальрозе, который многие годы с большим вниманием поддерживал наши исследования.

1.1. Шульц Михаил Михайлович

В настоящее время уже более века со дня рождения Михаила Михайловича опубликованы исчерпывающие биографические издания о его научных исследованиях [10–14]. Поздравляя М. М. Шульца в 1997 г. с Днем Победы, Администрация и коллектив Учебно-научного центра химии СПбГУ отметили следующие значимые этапы биографии Михаила Михайловича [14, с. 59].

М. М. Шульц родился 1 июля 1919 г. в Петрограде. С 1938 по 1941 г. был студентом химфака ЛГУ. В 1941 г. добровольцем вступил в ряды Красной армии. С 1945 по 1947 г. продолжил обучение на кафедре физической химии химфака ЛГУ, поступил в аспирантуру к проф. Б. П. Никольскому, в 1951 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему «Исследование натриевой функции стеклянного электрода (СЭ)». В диссертации М. М. Шульц представил строгое термодинамическое доказательство Нернстовского отклика потенциала СЭ из щелочно-алю-

моборосиликатных стекол на изменение активности ионов натрия в растворе, критически рассмотрел существующие теории СЭ, сделал выбор в пользу ионо-обменной теории Б. П. Никольского и значительно развил ее, приняв в рассмотрение диффузионный потенциал в стеклянной мембране.

В те же годы началось плодотворное сотрудничество М. М. Шульца с кафедрой теории растворов (ныне химической термодинамики и кинетики), возглавляемой А. В. Сторонкиным, которого М. М. Шульц считает своим вторым учителем. Цикл непосредственных совместных работ по термодинамике гетерогенных равновесий продолжался до 1960 г., а их идеология находит отражение и развитие в трудах М. М. Шульца и по сей день.

В 1954 г. ряду исследовательских и конструкторских организаций Ленинграда, Москвы, Харькова было дано правительственное задание: создать современные средства рН-метрии для промышленности (тогда в первую очередь атомной), сельского хозяйства, медицины и исследовательских химических и др. лабораторий. Программу возглавил Б. П. Никольский, М. М. Шульц стал его заместителем и ближайшим сообщником. Сочетание экспериментальной, умственной и большой организаторской работы, как в масштабе кафедры и созданной в 1954 г. лаборатории электрохимии стекла (ЛЭС), так и в масштабе страны позволило уже в конце 50-х годов выпустить качественные рН-метрические СЭ и рН-метры и далее в 60–70-х совершенствовать их, поддерживая на мировом уровне. Были выпущены также натриевые и не имеющие аналогов в мире редоксметрические СЭ.

В процессе исследований были синтезированы и изучены электродные свойства сотен стекол, установлены закономерности связи электродных свойств и структурно-химического состава стекол, достигнут прогресс как в области химии стекла, так и теории СЭ. В 1964 г. М. М. Шульц защитил докторскую диссертацию и стал профессором ЛГУ, а в 1973 г. в составе коллектива авторов стал лауреатом Госпремии СССР за теорию стеклянного электрода и электродных свойств стекол.

Навыки организаторагодились М. М. Шульцу на посту декана химического факультета (1968–1972). В 1997 г. исполнилось 25 лет, как М. М. Шульц, оставаясь профессором СПбГУ, являлся директором Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН. В ИХС он продолжил традиции научной школы СПбГУ и создал собственную научную школу термодинамики силикатов и оксидов. В 1972 г. он был избран членом-корреспондентом, а в 1979 г. — академиком. В 1986 г. вместе с рядом биофизиков и электрохимиков он был удостоен второй Госпремии СССР — за цикл работ «Принципы функционирования транспортных систем биологических и модельных мембран...». Он один из последних академиков, удостоившихся в СССР звания Героя Социалистического Труда.

Такие сочетания, как «научное предвидение», «запросы практики», «ведение времени», вполне уместны при описании творческой биографии М. М. Шульца. Они отражают особенности его мышления, воспитанного на совершенном знании термодинамики, приученного прилагать это знание к конкретным задачам теории и практики.

Важнейшей роли М. М. Шульца в развитии масс-спектральных термодинамических исследований оксидных систем и материалов уделено внимание в ра-

боте, опубликованной в 2010 г. в журнале «Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4. Физика. Химия», посвященном 90-летию со дня рождения М. М. Шульца [15].

Автору «...посчастливилось быть студенткой и аспиранткой Михаила Михайловича, выполнить под его руководством кандидатскую и докторскую диссертации, быть избранной по его рекомендации членом-корреспондентом Российской академии наук.

Иногда только с возрастом приходит понимание того, сколь важна для молодого исследователя корректно и грамотно поставленная задача. Благодаря высочайшей научной квалификации и интуиции М. М. Шульца мои первые научные работы, выполненные под его руководством, носили пионерский характер и открывали новое научное направление, которое впоследствии было сформулировано как масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов. Результаты этих исследований опубликованы более чем в трехстах работах, девяносто из которых были выполнены в очень почетном для меня соавторстве с Михаилом Михайловичем. Здесь мне хотелось бы представить небольшой обзор данных, полученных в этом направлении. Однако, рассматривая результаты наших исследований, мне хотелось бы особенно подчеркнуть, что это лишь некоторая часть работ М. М. Шульца. Круг научных интересов Михаила Михайловича был очень разнообразен и широк — от физической химии стекла до термодинамики гетерогенных равновесий. Подробно направления научной деятельности М. М. Шульца изложены в академическом издании [11].

Как ученый широчайшей научной эрудиции и как человек глубоко государственный М. М. Шулец уделял большое внимание применению современных экспериментальных методов для развития работ в области материаловедения, в частности на основе оксидных систем. Среди этих методов оказалась и высокотемпературная масс-спектрометрия, которая могла позволить изучать процессы и испарения и термодинамические свойства оксидных систем и материалов на их основе: стекол, керамики, покрытий. В середине семидесятых годов прошлого века этот метод успешно применялся Г. А. Семеновым на кафедре неорганической химии химического факультета нашего университета для изучения процессов испарения газообразных солей и их термодинамических свойств. С основами метода высокотемпературной масс-спектрометрии к этому времени я уже была знакома после завершения дипломной работы. Принимая во внимание, что процессы испарения играют важнейшую роль в разнообразных физико-химических процессах, Михаил Михайлович впервые обратил особое внимание на необходимость развития этого метода для исследования также и конденсированной фазы, пригласив меня в аспирантуру Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова АН СССР.

Михаил Михайлович высоко оценил потенциальные возможности метода, в частности для изучения процессов испарения и проведения термодинамических исследований в следующих высокотемпературных процессах: синтез и эксплуатация стекол, пленок, керамических материалов, покрытий; синтез жаропрочных материалов и материалов микроэлектроники; рассмотрение стабильности материалов в различных средах; химические процессы в энерге-

тических установках, включая АЭС; оптимизация использования сырья и переработки отходов; процессы, предотвращающие загрязнение окружающей среды; гео- и астрохимические процессы; металлургические процессы и ряд других. Актуальность изучения указанных высокотемпературных процессов остается особенно важной и в настоящее время, когда основные задачи большинства перечисленных ниже критических технологий, не могут быть решены без применения масс-спектральных термодинамических исследований материалов. Среди этих задач можно отметить базовые и критические военные, специальные и промышленные технологии; нанотехнологии и технологии создания наноматериалов; технологии атомной энергетики, ядерного топливного цикла, безопасного обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом; технологии переработки и утилизации техногенных образований и отходов; технологии снижения риска и уменьшения последствий природных и техногенных катастроф; технологии создания и обработки композиционных и керамических материалов; технологии создания новых поколений ракетно-космической, авиационной и морской техники, а также технологии создания электронной компонентной базы.

Предложенные М. М. Шульцем в качестве объектов исследования оксидные системы представляли и представляют собой на сегодняшний день основу значительного числа оксидных материалов с широким спектром их применения. К таким материалам следует отнести стекла, керамику, ситаллы; шлаки в металлургии черных и цветных металлов; покрытия с тепловым контролем космических летательных аппаратов; генераторы и индикаторы гиперзвуковых волн в твердых телах; пространственно-временные модуляторы света; сцинтилляторы жестких γ -излучений; материалы квантовой электроники; тонкопленочные конденсаторы и люминофоры и многие другие.

Обзор результатов исследований по данной тематике, выполненных как под руководством М. М. Шульца в Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, так и впоследствии, включая работы, проводимые в настоящее время на кафедре общей и неорганической химии химического факультета СПбГУ, можно найти в монографиях [16, 17] и обзорных статьях [8, 18–21]. Однако на некоторых наиболее значимых экспериментальных данных изучения оксидных систем и материалов, полученных методом высокотемпературной масс-спектрометрии, мне хотелось бы остановиться подробнее.

Как в отношении большинства объектов исследования бинарных и многокомпонентных боратных, германатных, фосфатных и силикатных систем, а также уникальной информации о процессах испарения и термодинамических функциях компонентов указанных систем вплоть до температур 2500 К наши работы до сих пор остаются пионерскими, особенно с точки зрения разработанных методических подходов для изучения термодинамических свойств конденсированной фазы. Лишь немногие из этих результатов в последние годы были воспроизведены в США, Франции, Германии и Японии [17, 20].

Уже самые первые наши результаты изучения процессов испарения и термодинамических свойств стекол и расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$, опубликованные в ведущих журналах [5, 8], имели широкий научный резонанс. В част-

ности, было показано, что определенные впервые термодинамические свойства стекол и расплавов системы B_2O_3 - GeO_2 находились в соответствии с принятой информацией о структуре этих стекол и расплавов, полученной по данным изучения плотности, вязкости, показателя преломления, методов ИК-спектроскопии и ЯМР. Найденные нами значения термодинамических функций стекол и расплавов борогерманатной системы были использованы во Франции для расчета ее фазовой диаграммы [22], которая и в настоящее время остается единственной для описания фазовых равновесий в этой системе.

Выполненные впоследствии систематические исследования процессов испарения и термодинамических свойств стекол и расплавов в тройных системах (B_2O_3 - GeO_2 - SiO_2 , B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 , CaO - Al_2O_3 - SiO_2 , MgO - Al_2O_3 - SiO_2 , CaO - TiO_2 - SiO_2 , BaO - TiO_2 - SiO_2 , Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 , Cs_2O - B_2O_3 - SiO_2 , Rb_2O - B_2O_3 - SiO_2 , CaO - B_2O_3 - SiO_2 , SrO - B_2O_3 - SiO_2 , BaO - B_2O_3 - SiO_2 , MgO - B_2O_3 - SiO_2) позволили установить и впервые объяснить основные закономерности их испарения в рамках кислотно-основной концепции, развитой М. М. Шульцем для описания поведения оксидных расплавов [23]. Было показано, что состав газовой фазы над изученными системами носит сложный характер, так как при испарении наблюдаются процессы ассоциации, диссоциации и полимеризации молекулярных форм пара. Нами были выявлены основные параметры, необходимые для предсказания состава газовой фазы над сложными оксидными системами, среди которых данные о парциальных давлениях индивидуальных компонентов системы, ее составе, разностях электроотрицательностей оксидов, образующих системы, а также парциальных давлениях кислорода в рассматриваемых системах [16, 18, 24]. М. М. Шульц уделял большое внимание достоверности получаемых значений термодинамических свойств оксидных стекол и расплавов. По этой причине для нас традиционными стали рассмотрение найденных значений термодинамических функций в исследуемых системах с точки зрения критериев устойчивости фаз относительно бесконечно малых изменений состояния; соответствия полученных величин с имеющимися данными о фазовых равновесиях в системах; проверки взаимной согласованности значений термодинамических функций с применением уравнения Гиббса — Дюгема; корреляции экспериментальных данных с аналогичными величинами, определенными с привлечением других масс-спектрометрических подходов и методов высокотемпературной химии. Среди последних — масс-спектрометрические подходы: сравнения ионных токов, методы Белтона — Фруехана и Некеля — Вагнера, а также такие методы, как ЭДС, калориметрии растворения, обменных равновесий в шлаках и сульфидной емкости в шлаках. Такое систематическое и детальное рассмотрение получаемых значений термодинамических функций в оксидных системах при высоких температурах явилось основой для нашего активного участия в создании отечественного банка данных «Металлургия» [25]. Найденные значения термодинамических функций в бинарных и многокомпонентных оксидных системах были также использованы для моделирования с использованием как полуэмпирических (методы Колера и Вильсона), так и статистико-термодинамических подходов — обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов и ее частного случая теории идеальных ассоциированных растворов. Это, с одной

стороны, позволило показать возможность прогнозирования термодинамических свойств многокомпонентных стекол и расплавов с целью получения материалов с заданными свойствами, а с другой — установить связь изменения их свойств с особенностями структурного описания [17, 21].

Отмеченные результаты в рамках фундаментальной постановки задачи при изучении процессов испарения и термодинамических функций в оксидных стеклах и расплавах, предложенной М. М. Шульцем, имели также и широкий спектр практических приложений. К ним следует отнести, например, работы по разработке состава боросиликатных стекол с наименьшей летучестью, используемых для захоронения радиоактивных отходов (ФГУП МосНПО «Радон»); по выбору оптимальных условий синтеза стекол специального назначения (ГОИ им. С. А. Вавилова); применению боросиликатных расплавов при термическом получении керамических материалов [26], а также по изучению процессов испарения оксидной керамики в различных газовых средах (ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов») [27].

Полученные нами данные о процессах испарения и термодинамических свойствах стекол системы $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ [2] были, в частности, использованы для расчетов составов фторгерманосиликатного стекла, синтезированного методом модифицированного химического газового осаждения [28]. Результаты этой работы были запатентованы [29, 30]. Проблема взаимодействия ядерного топлива с бетоном стала особенно актуальной после аварии на Чернобыльской АЭС. В этой связи нами впервые были изучены процессы испарения и получены термодинамические функции в системе $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ и для различных составов бетона при высоких температурах [17, 18, 31]. Исследование процессов взаимодействия SrO с различными оксидными материалами методом высокотемпературной масс-спектрометрии позволило предложить состав оксидного материала ловушки ядерного реактора, что явилось также предметом патентования как в нашей стране [32], так и в Финляндии [33].

Особенно следует отметить наши пионерские работы по исследованию процессов испарения оксидных систем в сочетании с другими классами химических соединений, которые были начаты по инициативе М. М. Шульца при разработке новых защитных высокотемпературных покрытий для космического корабля многоразового использования «Буран» [34, 35]. Для различных частей корабля были необходимы защитные покрытия, выдерживающие различные температурные режимы. Нами были изучены два из них: на основе боросиликатного стекла с добавлением дисилицида молибдена [34] и бориды кремния [35]. Интересным оказалось поведение боросиликатного стекла, выбранного для этих покрытий, в условиях эксплуатации в заданном температурном режиме. Было установлено, что в температурных условиях полета выбранный состав стекла отвечает составу азеотропа, что приводило в условиях эксплуатации к испарению различных молекулярных форм пара с поверхности покрытия с одинаковой скоростью. Вследствие этого наблюдалось лишь изменение в толщине покрытия, но не изменялись его свойства из-за селективного испарения компонентов. При изучении процессов испарения боросиликатного покрытия с нитридом бора совместно с Институтом проблем механики РАН [35] было уста-

новлено, что потери массы покрытия, определяемые в рамках метода высокотемпературной масс-спектрометрии, находятся в соответствии с результатами, полученными с применением индукционно-плазменного генератора, разработанного специально для этих целей с участием А. Н. Туполева.

В 1991 г. за создание покрытий для тепловой защиты космического корабля «Буран» Михаил Михайлович был удостоен звания Героя Социалистического Труда.

Значительный интерес к проводимым нами исследованиям был проявлен и за рубежом, что нашло отражение в совместных обменных программах, проектах и публикациях с Национальным институтом стандартов и технологий (США), Исследовательским центром IBM имени Томаса Дж. Уотсона (США), Исследовательским центром НАСА Джона Гленна (США), фирмами Corning и Pittsburgh Plate Glass (США), Центром энергетических исследований в Юлихе (Германия), Университетом Южного Уэльса в Сиднее (Австралия), Университетами Хоккайдо, Тохоку, Васеда, Токио (Япония), Центром ядерных исследований Индиры Ганди и Центром атомных исследований имени Хоми Баба (Индия), Королевским технологическим институтом (Отделы металлургии и безопасной работы ядерных реакторов), фирмами Ericsson и ABB (Швеция), Хельсинским техническим университетом (Финляндия) и рядом других. Наши методические разработки и накопленный экспериментальный опыт по масс-спектрометрическому изучению процессов испарения и термодинамических свойств высокотемпературных материалов позволили мне, как приглашенному профессору Отдела металлургии Королевского института технологий в Стокгольме, впервые в Скандинавии, сконструировать и создать масс-спектрометр для высокотемпературных термодинамических исследований с четырьмя эффузионными ячейками на базе квадрупольного прибора QMS-420 [36, 37]. Используя аналогичный подход, такой же прибор был разработан и создан также в Отделе технологии материалов Хельсинского технического университета сотрудником нашей лаборатории А. Л. Шиловым [38, 39].

Следует отметить, что как руководитель ведущей научной школы Российской Федерации «Термодинамика и химическое строение стекол и оксидных расплавов» и как директор Института химии силикатов РАН М. М. Шульц уделял очень большое внимание развитию современной экспериментальной базы, в частности, и масс-спектральных исследований. В период с восьмидесятого по девяностые годы в дополнение к масс-спектрометру MS 1301 при его поддержке были приобретены два масс-спектрометра МИ 1201 за счет средств, заработанных сотрудниками нашей группы при выполнении прикладных исследований. Даже в тяжелые девяностые годы Михаил Михайлович активно поддерживал экспериментальное развитие наших работ, обращая лично, несмотря на свою занятость, за финансовой и технической помощью к вице-президенту РАН академику О. М. Нефедову и к директору ЦНИИ конструкционных материалов «Прометей» академику И. В. Горынину. Именно благодаря вниманию и заботе Михаила Михайловича до 2006 г. лаборатория высокотемпературной химии гетерогенных процессов Института химии силикатов РАН оставалась одной из самых хорошо оборудованных и оснащенных для проведения

масс-спектральных термодинамических исследований как в нашей стране, так и за рубежом.

Существуют различные мнения о роли личности в развитии научных исследований. По-моему, эта роль огромна. Вспоминая Михаила Михайловича, необходимо особенно подчеркнуть яркость и неординарность его личности, его исключительную интеллигентность. Это проявлялось всегда, как в главном, так и в мелочах. Как в любых научных исследованиях, выполняемых впервые, у нас часто возникали экспериментальные и методические трудности, особенно в работе с такими сложными объектами, как стеклообразующие расплавы. Однако, как бы тяжело ни шли дела, Михаил Михайлович всегда помогал разобраться в сути проблемы, и, что самое важное, после тщательных и детальных обсуждений с ним обязательно появлялось сильное желание продолжать работу, добиваясь успеха, какой бы трудной она ни представлялась.

Когда, например, в аспирантуре мною была выполнена первая экспериментальная работа и написана статья, мы долго работали над ее текстом. После многих исправлений статья была готова и одобрена Михаилом Михайловичем, который сказал, что ввиду сложности эксперимента его роль как руководителя невелика, и отказался от соавторства. Эта статья [1] так и была опубликована, только с выражением благодарности Михаилу Михайловичу. М. М. Шульц никогда не использовал свое высокое научное звание и административное положение для формального увеличения количества своих публикаций или числа учеников. Для него было характерно очень бережное отношение к авторскому праву и научной карьере своих сотрудников. Когда мною совместно с Г. А. Семеновым был подготовлен первый вариант книги «Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем», мы представили эту работу «на суд» Михаила Михайловича для обсуждения и его участия в работе над ней. М. М. Шульц высоко оценил монографию, предложив написать только вступление. Это краткое введение, в прекрасном изложении Михаила Михайловича, во многом также определило дальнейшую судьбу нашей книги. Она была удостоена премии Санкт-Петербургского университета, а также в расширенном варианте была переведена и издана в Великобритании издательством John Wiley & Sons [16]. Причем издателем этой монографии стал член Королевского общества Великобритании профессор Джон Херб Бейнон, широко известный масс-спектрометрической общественности, как автор одной из самых лучших книг по масс-спектрометрии [40].

После окончания аспирантуры в Институте химии силикатов РАН по инициативе Михаила Михайловича была сформирована группа высокотемпературной масс-спектрометрии, возглавить которую он предложил мне. Все сотрудники группы Иванов Г. Г., Шорников С. И., Арчаков И. Ю., Шилов А. Л. защитили кандидатские диссертации, и, хотя Михаил Михайлович всегда активно участвовал в наших исследованиях, официальное научное руководство этими работами было предоставлено мне. Постановка задач, которые предлагал Михаил Михайлович, всегда носила фундаментальный, масштабный и глобальный характер. Когда Михаил Михайлович предложил мне в дальнейшем возглавить лабораторию с целью развития масс-спектральных термодинамических иссле-

дований оксидных систем и материалов, то сформулированное и выбранное им название «Лаборатория высокотемпературной химии гетерогенных процессов» дало новый импульс нашим исследованиям, о которых было сказано выше.

Михаил Михайлович много путешествовал, выступая с докладами и лекциями. В конце восьмидесятых и начале девяностых годов он возглавлял Научный совет «Стекломатериалы» ГКНТ СССР и постоянную рабочую группу «Стекломатериалы», которая была сформирована в рамках Академий наук социалистических стран для координации работ в этом направлении. Являясь ученым секретарем этого совета и группы, я часто бывала с Михаилом Михайловичем в командировках. Его всегда отличали исключительная доброжелательность, внимание и большая демократичность в общении. В любой поездке Михаил Михайлович не оставлял занятий своим любимым делом — наукой. У меня глубоко остался в памяти случай, когда, возвращаясь в девяностом году из Германии, мы, ожидая в аэропорту самолета, бурно обсуждали увиденное — частично разрушенную берлинскую стену и немцев, постоянно переходящих из Восточного Берлина в Западный, и наоборот. Михаил Михайлович уединился, как потом оказалось, предметом его раздумий был вывод формулы Даркена для расчета термодинамических функций смещения в многокомпонентных системах. Впоследствии Михаилу Михайловичу удалось увлечь обсуждением этой проблемы всех нас.

Как представитель России в Международной комиссии по стеклу (МКС) с 2000 по 2006 г., не могу не обратить внимание на определяющую роль М. М. Шульца, благодаря которой наша страна с 1979 г. начала принимать участие в работе этой организации. Международное признание работ Михаила Михайловича в области физической химии стеклообразного состояния, его большой авторитет как ученого и директора Института химии силикатов АН СССР в Академии наук явились одними из основных причин вступления нашей страны в МКС. Именно этим объяснялось также и то, что представительство в этой организации ученых Советского Союза было поручено Академией наук СССР осуществлять институту под руководством М. М. Шульца. Михаил Михайлович очень подробно рассказывал о своем первом докладе на заседании МКС, представляя успехи советских ученых в работах по стеклообразному состоянию. После доклада состоялось тайное голосование, для этого М. М. Шульцу было предложено покинуть зал заседаний. Когда же он был приглашен вновь, то СССР был единогласным голосованием принят в эту организацию. Благодаря активной работе Михаила Михайловича в МКС в 1989 г. в Ленинграде был проведен XV Международный конгресс по стеклу, президентом которого он был единодушно избран.

В Институте химии силикатов РАН существовала добрая традиция: ведущие ученые Института читали лекции молодым сотрудникам. На лекцию Михаила Михайловича пришла и я. Увидев меня среди слушателей, Михаил Михайлович был очень удивлен моим присутствием. Покраснев, я не могла объяснить ему, что мне еще раз хотелось услышать одну из его ярких и блестящих лекций, которые мы, студенты химического факультета Университета, всегда с восхищением слушали.

Среди самых дорогих для меня реликвий я храню фотографии с Михаилом Михайловичем, две из которых прилагаю. Первая из них сделана после одного из заседаний Ученого совета Института, а вторая — в 2001 г., когда полномочный представитель Президента РФ в Северо-Западном федеральном округе Виктор Васильевич Черкесов вручил Михаилу Михайловичу благодарность Президента РФ Владимира Владимировича Путина за большой вклад в развитие отечественной науки и подготовку высококвалифицированных кадров.

Как ученица Михаила Михайловича, искренне благодарна судьбе за то, что моя научная жизнь была связана с его идеями, окружена его вниманием и заботой, которые бесценны».

1.2. Семенов Герман Александрович

Вспоминая с искренней благодарностью своего первого научного руководителя, подарившего мне глубочайший интерес к научным исследованиям и в особенности к высокотемпературной масс-спектрометрии, которая была самым главным в его жизни.

Благодаря исследованиям и разработкам Германа Александровича с сотрудниками оказалось возможным получить уникальную информацию о закономерностях испарения и термодинамических свойствах при температурах до 3000 К практически всех индивидуальных оксидов Периодической системы Д. И. Менделеева и значительного числа солей кислородсодержащих кислот. Герман Александрович был энциклопедически образован, скромнен, исключительно доброжелателен с коллегами и учениками и всегда очень щедро делился своими знаниями вне зависимости от того, с кем он вел беседу — со студентом или с академиком. Более двухсот научных статей и две монографии, написанные под руководством Г. А. Семенова [16, 41] вошли в золотой фонд отечественной научной литературы по высокотемпературной химии. Экспериментальные результаты определения термодинамических свойств неорганических соединений при высоких температурах, полученные Г. А. Семеновым начиная с конца 70-х годов прошлого века, прошли неоднократную метрологическую проверку с применением самой современной метрологической аппаратуры и, тем не менее, по-прежнему воспроизводятся в современных исследованиях, и остаются наиболее надежными данными в современных термодинамических справочных изданиях. Уникальные знания Германа Александровича как в области масс-спектрометрии и современного материаловедения, а также в значительном числе смежных областей, позволили при самом активном его участии в 1970 г. разработать и создать совместно с Институтом аналитического приборостроения АН СССР первый отечественный масс-спектрометр для высокотемпературных термодинамических исследований труднолетучих веществ МС 1301. Это позволило обеспечить отечественных ученых десятью уникальными образцами этого прибора, три из которых до сих пор успешно эксплуатируются и позволяют получать достоверные данные, сопоставимые по качеству, а в ряде случаев превосходящие результаты зарубежных коллег.

Поздравляя с 70-летием замечательного человека и ученого Г. А. Семенова, чья жизнь неразрывно связана с химическим факультетом Санкт-Петербургского государственного университета, газета «Информа» Института химии СПбГУ, в частности, отмечала следующие страницы его биографии [14, с. 179]. «Герман Александрович родился в 1929 г. в г. Череповце, Вологодской области. В 1946 г. он поступил и в 1952 г. окончил химический факультет Ленинградского государственного университета. По окончании аспирантуры на кафедре неорганической химии в 1955 г. работал младшим научным сотрудником, заведующим лабораторией, старшим преподавателем. В 1967 г. защитил кандидатскую диссертацию, а в 1974 г. избран на должность доцента. <...> Начало научной деятельности Г. А. Семенова приходится на далекие 50-е годы. В 1950 г. кафедра радиохимии химического факультета ЛГУ получила первый отечественный масс-спектрометр промышленного МС 1301, специально разработанный для определения изотопного состава элементов. Осваивать прибор, начиная с установки и наладки, довелось в то время дипломанту кафедры неорганической химии Г. А. Семенову; руководил работами доцент Г. А. Рик. Заведующего кафедрой неорганической химии С. А. Шукарева чрезвычайно интересовали возможности нового прибора при исследовании состава пара неорганических соединений, поскольку в середине 50-х годов появились первые работы такого рода, начатые в Чикагском университете. К тому моменту в литературе практически отсутствовали не только какие-нибудь достоверные термохимические данные об устойчивых при высоких температурах газообразных неорганических молекулах, но и о самих химических формах существования соединений в паре данных почти не было.

31 марта 1951 г. в лаборатории был получен первый масс-спектр, и этот день стал днем рождения лаборатории, которой с момента основания и до сих пор руководит Г. А. Семенов. Первыми объектами исследования в лаборатории по рекомендации С. А. Шукарева стали оксиды, в первую очередь оксиды элементов дополнительных подгрупп Периодической системы. Применяя на первых порах крайне несовершенную технику и методику испарения, тем не менее, удалось впервые получить сведения о полимеризации в парах оксидов германия, о составе пара над оксидами редкоземельных элементов, об испарении оксидов гафния, ванадия, галлия, индия и таллия.

В 1961 г. на базе прибора МС-1 и при техническом содействии СКБ аналитического приборостроения АН СССР, при непосредственном участии Г. А. Семенова был сконструирован и изготовлен лабораторный масс-спектрометр, в котором образцы испарялись из камер Кнудсена, что позволило получать термохимические характеристики процессов парообразования. Новый прибор стал прототипом малосерийного специализированного масс-спектрометра МС 1301, предназначенного для термодинамических исследований труднолетучих веществ. <...> Естественным развитием работ по масс-спектрометрическому исследованию индивидуальных оксидов стало изучение физико-химических свойств сложных оксидных систем и процессов образования газообразных ассоциатов — солей кислородсодержащих кислот. Усложнение тематики потребовало и разработки новых методик; в лаборатории была внедрена дифферен-

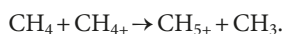
циальная масс-спектрометрия, применялись испарители с напуском кислорода и водяного пара в эффузионную камеру, испаритель в сочетании с селектором молекул по скоростям, сконструирована приставка к масс-спектрометру для изучения испарения труднолетучих материалов электронно-лучевым методом. Инициатором и основной движущей силой всех изменений выступал Г. А. Семенов. Под руководством и непосредственным участии Г. А. Семенова изучались легкоплавкие стеклообразующие системы на основе оксидов натрия, фосфора, бора, германия, висмута, кремния и тугоплавких и труднолетучие систем, образованные оксидами циркония, гафния, РЗЭ, титана, ниобия, тантала, хрома, алюминия, а также образцы экзотического происхождения, такие как метеориты и лунный грунт. Впервые идентифицированы и термодинамически охарактеризованы разнообразные группы газообразных солей кислородсодержащих кислот... <...> Благодаря трудам Г. А. Семенова авторитет лаборатории масс-спектрометрии очень высок, его выпускники работают в лабораториях многих стран мира».

Не случайно, что сейчас в лаборатории масс-спектрометрии Института химии СПбГУ работают наряду с другими сотрудниками три доктора наук — ученики Германа Александровича.

1.3. Тальрозе Виктор Львович

«Наш Тальрозе» — очень емкое и яркое название книги воспоминаний коллег и друзей о Викторе Львовиче Тальрозе [42], которое говорит само за себя об удивительно талантливом, доброжелательном и обаятельном ученом и человеке. История мировой масс-спектрометрии неразрывно связана с уникальными результатами, полученными Виктором Львовичем [42, 43].

«Наблюдение В. Л. Тальрозе в 1952 г. ионов метония можно считать предпосылкой для создания метода химической ионизации. Нужно, однако, отметить, что еще в 1913 г. Дж. Томсон наблюдал необычные процессы при ионизации водорода, которые явно протекали в результате ионно-молекулярных реакций из-за низкого вакуума в газоразрядной трубке. Однако в то время он еще не смог объяснить это явление» [43, с. 98]. «Виктор Львович Тальрозе (Институт химической физики АН СССР, Москва с 1968 г. (1922–2004) исследовал ионно-молекулярные реакции в органических соединениях и наблюдал сигнал иона метония CH_5^+ в ионном источнике электронной ионизации при повышенном давлении метана в ионизационной камере. Интересно, что позднее концепция образования пентакоординированного атома углерода была использована для интерпретации гомогенно-каталитических реакций в присутствии суперкислот:



В процессе исследований В. Л. Тальрозе доказал, что элементарные ион-молекулярные реакции не имеют барьера активации» [43, с. 72; 20] «В. Л. Тальрозе с коллегами впервые объединили жидкостной хроматограф с масс-спектроме-

тром без специального интерфейса. Пятью годами позже о подобной же комбинации сообщили американские ученые» [43, с. 105; 45, 46]. Следует отметить, что созданный в ИХФ АН СССР под руководством В. Л. Тальрозе масс-спектрометр РМС-2 был продемонстрирован на Всемирной выставке в Брюсселе в 1958 г., а также на выставке СССР в США в 1959 г.

«Мой путь тоже не был усыпан розами», — сказал как-то Виктор Львович в доверительной беседе. Теперь, когда что-то не ладится, часто вспоминаю эти слова. Виктору Львовичу глубоко признательна за внимание и неоценимую поддержку.

В отличие от большей части соавторов книги «Наш Тальрозе» [42] период времени моего личного знакомства с Виктором Львовичем весьма ограничен. Мне посчастливилось познакомиться Виктором Львовичем, когда он уже был всемирно известным ученым. В это время его научная работа в основном уже была неразрывно связана с масс-спектрометрией.

Мое увлечение масс-спектрометрией началось в 1971 г., когда студенткой третьего курса химического факультета Ленинградского университета я начала работать в лаборатории масс-спектрометрии на кафедре неорганической химии.

Виктор Львович, как автор значительного числа фундаментальных работ по масс-спектрометрии, как председатель Комиссии по масс-спектрометрии АН СССР и бессменный председатель Всесоюзных совещаний по масс-спектрометрии у моих коллег, как и у меня, молодого аспиранта, а затем научного сотрудника, вызывал глубокое уважение и восхищение.

Совершенно неожиданно Виктор Львович обратил внимание на мою работу, когда в 1991 г. в составе делегации ученых АН СССР мы участвовали в работе Пятого национального симпозиума по масс-спектрометрии в Индии. Так мы познакомились с Виктором Львовичем и его супругой Евгенией Владимировной, женщиной удивительного обаяния и такта. Очень запомнился блестящий пленарный доклад Виктора Львовича, который был сделан на безукоризненном английском. После симпозиума мы посетили ряд исследовательских центров: Институт технологии в Бангалоре, Центры ядерных исследований в Калпаккаме и Бомбее. Виктор Львович был всегда душой нашей группы.

В процессе работы над английским переводом нашей совместной с Г. А. Семеновым книги «Масс-спектрометрическое испарение оксидных систем» под руководством издателя и редактора профессора Дж. Х. Бейнона, члена Королевского общества Великобритании, я узнала много добрых историй о Викторе Львовиче. Дж. Х. Бейнон был большим другом Виктора Львовича. После издания книги в 1994 г. профессор Дж. Х. Бейнон просил обязательно подарить эту книгу Виктору Львовичу.

Виктор Львович принял книгу с благодарностью. Была приятно удивлена, что в течение последних лет Виктор Львович обращал внимание на наши работы и был достаточно хорошо знаком с ними, в частности с публикациями о процессах испарения покрытий космического корабля «Буран».

Когда в 1997 г. я была рекомендована Ученым советом нашего Института в члены-корреспонденты РАН, Виктор Львович не только также рекомендовал меня, но даже нашел возможность в это беспокойное время прийти на заседание

нашего Отделения и выступить, характеризуя мою научную деятельность. Уверена, что поддержка Виктора Львовича оказала значительное влияние на успех моих выборов. Понимая мою неловкость, когда было сказано о безнадежности выборов для меня как женщины «по молодежному списку», Виктор Львович сказал: «Ничего страшного, члены Королевской академии наук Франции перед выборами должны были посетить всех членов академии лично и даже со шпагой!»

Виктор Львович был человеком глубоко государственным. Вопрос об организации общества или союза масс-спектрометристов нашей страны, особенно после перестройки, очень волновал Виктора Львовича. В 1997 г. мы с Виктором Львовичем были на приеме у заместителя министра науки и технологий Геннадия Федоровича Терещенко, обсуждая этот вопрос и реальные шаги, которые необходимо предпринять для этого. В этом же году во время проведения XIV Международной конференции по масс-спектрометрии в Тампере Виктор Львович пригласил всех российских участников конференции для обсуждения этого вопроса.

К сожалению, организация Всероссийского масс-спектрометрического общества натолкнулась на ряд непреодолимых трудностей, связанных с решением организационных и финансовых проблем. Однако благодаря инициативе и авторитету Виктора Львовича удалось их преодолеть. Председатель Санкт-Петербургского отделения Всероссийского общества им. Д. И. Менделеева академик Анатолий Иванович Русанов поддержал просьбу Виктора Львовича об организации секции масс-спектрометрии. Секция начала свою работу в 2000 г. и работает до настоящего времени, представляя интересы отечественных масс-спектрометристов в Международном масс-спектрометрическом обществе, куда входят представители 33 стран.

Международное масс-спектрометрическое общество, в которое в 2000 г. была принята Россия, каждые три года проводит международные масс-спектрометрические конференции, координирует сотрудничество ученых мира, а также за выдающиеся достижения в области масс-спектрометрии вручает награды: Международную золотую медаль Дж. Дж. Томсона, премию Курта Бруне (The Curt Brunnée Award) за развитие инструментальных методов масс-спектрометрии для ученых, не достигших 45 лет и премию журнала «Масс-спектрометрия» (Journal of Mass Spectrometry) для аспирантов. Выдвигать кандидатов на соискание премии в соответствии с положением Международного масс-спектрометрического общества (IMSS) могут только члены руководящего комитета IMSS. Международная золотая медаль Дж. Дж. Томсона присуждается за выдающиеся достижения в масс-спектрометрии и международное признание успехов в масс-спектрометрии. Этой медалью были награждены следующие выдающиеся масс-спектрометристы мира: J. H. Beynon, K. Biemann, M. T. Bowers, C. Brune, R. G. Cooks, C. Djerassi, J. B. Fenn, D. E. Games, D. F. Hunt, K. R. Jennings, A. G. Marshall, H. Matsuda, F. W. McLafferty, N. M. M. Nibbering, A. O. C. Nier, H. Schwarz и J. F. J. Todd.

В 2003 г. наша страна впервые имела возможность выдвинуть кандидата на соискание Международной золотой медали Дж. Дж. Томсона. Выдвижение Виктора Львовича произошло одновременно профессором Р. Каприоли (Vanderbilt

University, Nashville, Tennessee, USA) и мной как членом руководящего комитета Международного масс-спектрометрического общества по решению нашей секции. По этой причине текст представления Виктора Львовича на присуждение Международной золотой медали Дж. Дж. Томсона был написан мной совместно с профессором Р. Каприоли. После этого был проведен первый тур голосования и были выбраны девять кандидатов для голосования в заключительном туре. Среди них оказались следующие известные ученые: Виктор Львович, Н. Audier, R. Caprioli, A. Harrison, F. Hillenkamp, M. Karas, R. Robinson, A. Burlingame и M. Gross. Второй тур проходил при голосовании по пятибалльной системе, причем в голосовании приняли участие представители масс-спектрометрических, химических или физических обществ 24 стран.

7 мая 2003 г. профессор R. G. Cooks сообщил нам, что Виктор Львович стал одним из трех лауреатов Международной золотой медали Дж. Дж. Томсона. Вручение медали состоялось на XVI Международной конференции по масс-спектрометрии в Эдинбурге.

В 2005 г. праздновалось 60-летие Победы. Очень грустно, что не удалось, как обычно, поздравить Виктора Львовича, сражавшегося на фронтах Великой Отечественной войны в течение четырех лет, с этим замечательным праздником» [42, с. 140–143].

Литература к главе 1

1. Столярова В. Л., Амброк А. Г., Николаев Е. Н., Семенов Г. А. Определение коэффициентов испарения компонентов в системе $B_2O_3-GeO_2$ // Физика и химия стекла. 1977. Т. 3, № 6. С. 635–637.
2. Шульц М. М., Столярова В. Л., Семенов Г. А. Исследование термодинамических свойств расплавов системы $GeO_2-B_2O_3$ масс-спектроскопическим методом // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4, № 6. С. 653–661.
3. Столярова В. Л., Семенов Г. А. Исследование термодинамических свойств системы $Na_2O-B_2O_3-GeO_2$ масс-спектроскопическим методом // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5, № 1. С. 127–128.
4. Шульц М. М., Столярова В. Л., Семенов Г. А. Исследование термодинамических свойств расплавов системы $2NaBO_2-B_2O_3$ масс-спектроскопическим методом // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5, № 1. С. 42–51.
5. Шульц М. М., Столярова В. Л., Семенов Г. А. Термодинамические функции расплавов системы $Na_2O-B_2O_3-GeO_2$ // Доклады Академии наук СССР. 1979. Т. 246, № 1. С. 154–156.
6. Шульц М. М., Семенов Г. А., Столярова В. Л. Исследование термодинамических свойств расплавов системы $Na_2O-B_2O_3-GeO_2$ масс-спектроскопическим методом // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15, № 6. С. 1002–1007.
7. Шульц М. М., Семенов Г. А., Столярова В. Л., Шахматкин Б. А. Термодинамические функции в системе Na_2O-GeO_2 при температурах 1330–1540 К // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5, № 6. С. 651–658.
8. Shultz M. M., Stolyarova V. L., Semenov G. A. Mass spectrometric study of thermodynamic properties and vaporization processes in the $Na_2O-B_2O_3-GeO_2$ glass forming melts // Journal of Non-Crystalline Solids. 1980. Vol. 38–39. P. 581–586. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90499-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90499-8)
9. Кудин Л. С. Масс-спектрометрия. Иваново: Иванов. хим.-технол. ун-т, 2025. 364 с.
10. Михаил Михайлович Шульц / сост.: Н. С. Дворцина и И. А. Махрова; авт. вступ. ст. А. А. Беляustin. М.: Наука, 1989. 104 с. (Материалы к библиографии ученых СССР; вып. 83. Сер. хим. наук).

11. Шульц Михаил Михайлович / сост. Н. П. Данилова; авт. вступ. ст. Н. В. Борисова, Н. П. Семов. 2-е изд., доп. М.: Наука, 2004. 123 с. (Материалы к библиографии ученых; вып. 108. Сер. хим. наук).
12. Михаил Михайлович Шульц. К 80-летию со дня рождения. Юбилейное издание, посвященное жизненному пути, научной, научно-организационной и педагогической деятельности академика М. М. Шульца. Изд-во «Гиляк», 1999. 32 с.
13. Михаил Михайлович Шульц. К 100-летию со дня рождения. Юбилейное издание, посвященное жизненному пути, научной, научно-организационной и педагогической деятельности академика М. М. Шульца. СПб.: ЛЕМА, 2019. 35 с.
14. Бурков К. А., Костиков Р. Р., Черных Л. В., Корнилова Т. А. Люди, события и факты: жизнь химического факультета в 1996–2012 годах / под ред. проф. Р. Р. Костикова. СПб.: Изд-во ВВМ, 2016. 760 с.
15. Столярова В. Л. Роль М. М. Шульца в развитии масс-спектральных термодинамических исследований оксидных систем и материалов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4. Физика. Химия. 2010. № 1. С. 130–138.
16. Семенов Г. А., Столярова В. Л. Масс-спектрометрическое изучение испарения оксидных систем. Л.: Наука, 1990. 300 с.
17. Stolyarova V. L., Semenov G. A. Mass spectrometric study of the vaporization of oxide systems / ed. by J. H. Beynon. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 434 p.
18. Stolyarova V. L. High temperature mass spectrometric study of oxide systems and materials // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1993. Vol. 7, no. 11. P. 1022–1032. <http://doi.org/10.1002/rcm.1290071112>
19. Stolyarova V. L. Vaporization features of oxide systems studied by high temperature mass spectrometry // Journal of Nuclear Materials. 1997. Vol. 247, no. 1. P. 7–10. [http://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00025-1](http://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00025-1)
20. Stolyarova V. L. A mass spectrometric study of the thermodynamic properties of oxide melts // Glass Physics and Chemistry. 2001. Vol. 27, no. 1. P. 3–15. <http://doi.org/10.1023/A:1009599502138> [Столярова В. Л. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств оксидных расплавов // Физика и химия стекла. 2001. Т. 27, № 1. С. 5–21].
21. Stolyarova V. L. Vaporization features of glass forming melts studied by high temperature mass spectrometry // Physics and Chemistry of Glasses. 2002. Vol. 43C. N. P. 330–338.
22. Baret G. Étude thermodynamique et expérimentale de mélanges d'oxydes à basse température de fluage pour l'électronique: thèse de doctorat. Grenoble, 1984. 128 p.
23. Шульц М. М. Кислотно-основная концепция в применении к оксидным расплавам и стеклам и учение Д. И. Менделеева о стеклообразном состоянии // Физика и химия стекла. 1984. Т. 10, № 2. С. 129–138.
24. Shultz M. M., Stolyarova V. L., Archakov I. Yu. Acid-base concept of vaporization of glass-forming melts // XV International Congress on Glass. Proceedings. Leningrad: Nauka Publ., 1989. Vol. 1. P. 126–131 [Шульц М. М., Столярова В. Л., Арчаков И. Ю. Кислотно-основная концепция испарения стеклообразующих расплавов // Glass'89: Proceedings of the XV International Congress on Glass. Vol. 1a. Leningrad, July 3–7, 1989. Л.: Наука, 1989. С. 126–131].
25. Хахмотько А. Ф., Руденко Т. Б., Столярова В. Л., Востряков А. А., Смирнов Ю. М. Фактологические базы физико-химических данных // Известия Академии наук СССР. Металлы. 1991. № 4. С. 221–223.
26. Лукьянова Н. А., Столярова В. Л., Цехомская Т. С., Чуркина Е. В. Некоторые аспекты применения боросиликатных расплавов при термическом получении керамических материалов // Электронная техника. Серия 6. Материалы. 1987. С. 65–67.
27. Folomeikin Yu. I., Demonis I. M., Kablov E. N., Lopatin S. I., Stolyarova V. L. Mass spectrometric study of evaporation of alumina in the presence of carbon // Doklady Chemistry. 2004. Vol. 399, no. 6. P. 257–260. <http://doi.org/10.1007/s10631-005-0007-4> [Фоломейкин Ю. И., Демонис И. М., Каблов Е. Н., Лопатин С. И., Столярова В. Л. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения оксида алюминия с углеродом // Доклады Академии наук. 2004. Т. 399, № 6. С. 795–798].
28. Андреев А. Г., Ермаков В. С., Крюков И. И., Цибиногина М. К., Шеин А. Б., Злобин П. А., Колобкова Е. В., Ероньян М. А. Исследование процесса модифицированного химического паро-

- фазного осаждения при получении стекла системы $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-F}$ // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32, № 5. С. 717–723.
29. Ероных М. А., Цибиногина М. К., Злобин П. А. Способ высокотемпературной химической обработки поверхности стекла. Патент РФ № 2272003С1. Оpubл. 20.03.2006 Бюллетень № 8. МПК C03B 37/075. Заявка 2004121802/03. Регистр. 12.07.2004.
30. Ероных М. А., Левит Л. Г., Цибиногина М. К. Способ изготовления волоконных световодов, сохраняющих поляризацию излучения. Патент РФ № 2272002С2. Оpubл. 20.03.2006 Бюллетень № 8. МПК C03B 37/018. Заявка 2004121802/03. Регистр. 12.07.2004.
31. Stolyarova V. L., Shilov A. L., Shultz M. M. Thermodynamic properties of the $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ system studied by the isothermal mass spectrometric vaporization method // Journal of Nuclear Materials. 1997. Vol. 247. P. 41–45. [http://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00029-9](http://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00029-9)
32. Гусаров В. В., Альмяшев В. И., Столярова В. Л., Хабенский В. Б., Бешта С. В., Грановский В. С., Анискевич Ю. Н., Крушинов Е. В., Витоль С. А., Саенко И. В., Сергеев Е. Д., Петров В. В., Тихомиров В. А., Мигаль В. П., Можжерин В. А., Сакулин В. Я., Новиков А. Н., Салагина Г. Н., Штерн Е. А. Оксидный материал ловушки расплава активной зоны ядерного реактора. Патент РФ № 2192053 С1. Оpubл. 27.10.2002. МПК G 21 C 9/016. Заявка 2001128174/06. Регистр. 12.10.2001.
33. Gusarov V. V., Khabensky V. B., Beshta S. V., Granovsky V. S., Almyashev V. I., Krushinov E. V., Vitol S. A., Sergeev E. D., Petrov V. V., Tikhomirov V. A., Bezlepkin V. V., Kukhtevich I. V., Aniskevich Yu. N., Sayenko I. V., Stolyarova V. L., Migal V. P., Mozherin V. A., Sakulin V. Ya., Novikov A. N. Oxide material for a molten-core catcher of a nuclear reactor. Patent Finland no. 118445B published 15.11.2007. Int. Cl. G21 C9/016.
34. Шульц М. М., Арчаков И. Ю., Сазонова М. В., Столярова В. Л. Процессы испарения расплава боросиликатного стекла и стекло-силицидного покрытия // Физика и химия стекла. 1990. Т. 16, № 2. С. 276–285.
35. Stolyarova V. L., Archakov I. Yu., Shultz M. M., Gordeev I. Yu., Yakushin M. I. Vaporization processes of borosilicate coatings studied by high temperature mass spectrometry and using induction plasma generator // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1993. Vol. 7, no. 3. P. 127–131. <http://doi.org/10.1002/rcm.1290070203>
36. Stolyarova V. L., Du Sichen, Seetharaman S. Application of a QMG-420 mass spectrometer for high temperature studies // Vacuum. 1995. Vol. 46, no. 8–10. P. 871–874. [http://doi.org/10.1016/0042-207X\(95\)00060-7](http://doi.org/10.1016/0042-207X(95)00060-7)
37. Stolyarova V. L., Seetharaman S. Vaporization studies of oxide systems using QMS-420 mass spectrometer // Vacuum. 1998. Vol. 49, no. 3. P. 161–165. [http://doi.org/10.1016/S0042-207X\(97\)00171-1](http://doi.org/10.1016/S0042-207X(97)00171-1)
38. Shilov A. L., Holappa L. E., Stolyarova V. L. The Knudsen effusion high temperature assembly for a quadrupole QMG-400 mass spectrometer // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1997. Vol. 11, no. 13. P. 1425–1429. [http://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(19970830\)11:13<1425::AID-RCM6>3.0.CO;2-V](http://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19970830)11:13<1425::AID-RCM6>3.0.CO;2-V)
39. Shilov A. L., Holappa L. E., Stolyarova V. L. A high temperature Mass Spectrometric study of Cu-Mg alloys // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1998. Vol. 12, no. 17. P. 1133–1136. [http://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(19980915\)12:17<1133::AID-RCM298>3.0.CO;2-G](http://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19980915)12:17<1133::AID-RCM298>3.0.CO;2-G)
40. Бейнон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. М.: Мир, 1964. 701 с.
41. Семенов Г. А., Николаев Е. Н., Францева К. Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия, 1976. 151 с.
42. Наш Тальрозе: воспоминания: к 85-летию со дня рождения члена-корреспондента РАН В. Л. Тальрозе / ред. В. Н. Емохонов. Институт энергетических проблем химической физики РАН. М.: Наука, 2007. 331 с.
43. Заикин В. Г., Третьяков К. В. История масс-спектрометрии в датах. М.: Изд-во Всерос. масс-спектрометр. об-ва, 2018. 200 с.
44. Тальрозе В. Л., Любимова А. К. Вторичные процессы в ионных источниках масс-спектрометра // Доклады Академии наук СССР. 1952. Т. 33. С. 955 [Talrose V. L., Ljubimova A. K. Secondary processes in the ion source of mass spectrometer (Reprint from 1952) // Journal of Mass Spectrometry. 1998. Vol. 33. P. 502].

45. Тальрозе В. Л., Карпов Г. В., Городецкий И. Г., Скурат В. Е. Капиллярные системы для введения жидких смесей в аналитический масс-спектрометр // Журнал физической химии. 1968. Т. 42. С. 1658.

46. Arpino P.J., Baldwin M.A., McLafferty F.W. Liquid chromatography/mass spectrometry. II. Continuous monitoring // Biomedical Mass Spectrometry. 1974. Vol. 1, no. 1. P. 80.

После заседания Ученого совета Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН: акад. РАН В. Я. Шевченко, чл.-корр. РАН В. Л. Столярова и акад. АН СССР (РАН) М. М. Шульц. 2000 г.



Вручение Почетной грамоты Президента В. В. Путина академику М. М. Шульцу в день 85-летия со дня рождения, в центре В. В. Черкесов, Полномочный представитель Президента Российской Федерации в Северо-Западном федеральном округе, и академик М. М. Шульц с коллегами Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН. 2004 г.



Заведующей первой лабораторией масс-спектрометрии в Ленинградском государственном университете Семенов Герман Александрович у масс-спектрометра для высокотемпературных термодинамических исследований МС 1301. 1970 г.

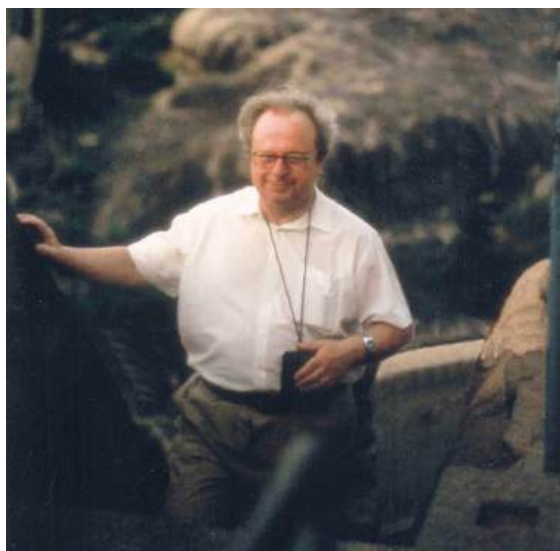




На XIV Конференции ИЮПАК по химической термодинамике. Г. А. Семенов в центре. Осака, Япония. 1996 г.



С первым научным руководителем доцентом Г. А. Семеновым, заведующим лабораторией высокотемпературной масс-спектрометрии Института химии СПбГУ. 2004 г.



Член-корреспондент РАН В. В. Тальрозе на экскурсии после V Национального симпозиума по масс-спектрометрии. Ахмедабад, Индия. 1991 г.

XIV Международная конференция по масс-спектрометрии (Тампере, Финляндия). Первое заседание секции «Масс-спектрометрия» СПБО РХО им. Д. И. Менделеева. В центре председатель комиссии по масс-спектрометрии РАН, чл.-корр. РАН В. Л. Тальрозе. 1997 г.



XIV Международная конференция по масс-спектрометрии (Тампере, Финляндия). 1997 г. Слева направо: Г. А. Семенов, В. Л. Тальрозе и В. Л. Столярова. 1997 г.



XIV Международная конференция по масс-спектрометрии (Тампере, Финляндия). Слева направо: доц. Г. А. Семенов, проф. А. Попович (Югославия), чл.-корр. РАН В. Л. Столярова, чл.-корр. РАН В. Л. Тальрозе, проф. Ласло Бенци (Венгрия). 1997 г.



Лауреаты медали Дж. Томсона (2003): Р. Каприоли, В. Л. Тальрозе, Ф. Хилленкамп. XV Международная конференция по масс-спектрометрии. Барселона, Испания. 2003 г.



Глава 2

Возможности масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена

Одним из важных требований при научной разработке новых оксидных материалов, таких как стекло, керамика и покрытия, является возможность сочетания термодинамического и кристаллохимического подходов с учетом равновесий между конденсированной фазой и паром. Такая информация необходима не только для выбора корректного состава материала для эксплуатации в заданных условиях, но и для эффективного проведения процессов формовки, спекания и изготовления продукции. Высокотемпературная масс-спектрометрия — один из самых информативных методов высокотемпературной химии для определения термодинамических свойств неорганических систем наряду с калориметрией и методом электродвижущих сил. Масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена, как один из вариантов высокотемпературной масс-спектрометрии, позволяет не только определять термодинамические свойства компонентов в конденсированной и в газовой фазах рассматриваемой системы, но и идентифицировать состав пара над ней. Преимущества эффузионного масс-спектрометрического метода Кнудсена для исследования термодинамических свойств и процессов испарения при высоких температурах в конкретных оксидных системах и материалах подробно уже неоднократно рассмотрены в монографиях и обзорах, упомянутых во введении.

Следующие задачи в области критических технологий Российской Федерации могут быть решены с использованием информации о процессах испарения и термодинамических свойствах оксидных систем и материалов, полученной методом высокотемпературной масс-спектрометрии:

- нанотехнологии и технологии создания наноматериалов;
- технологии ядерной энергетики, ядерного топливного цикла, безопасного обращения с радиоактивными отходами и регенерации ядерного топлива;
- технологии переработки и утилизации техногенных отходов;
- технологии снижения рисков и последствий природных и техногенных катастроф;
- технологии подготовки и изготовления композиционных материалов и керамики;
- технологии получения нового поколения ракетно-космической, авиационной и военно-морской техники;
- базовые и критические военные, специальные и промышленные технологии;
- технологии создания электронной компонентной базы.

Следует отметить широкие потенциальные возможности высокотемпературной масс-спектрометрии для изучения процессов испарения и термодинамических свойств в таких высокотемпературных процессах, как:

- изготовление и эксплуатация стекол, керамики, пленок, покрытий;
- подготовка тугоплавких материалов и материалов для микроэлектроники;
- рассмотрение устойчивости материалов в различных газовых средах;
- химические процессы на энергетических установках, включая атомные электростанции;
- оптимизация процессов утилизации отходов;
- процессы, предотвращающие загрязнение окружающей среды;
- гео- и астрохимические процессы;
- металлургические процессы и некоторые другие.

Необходимо также подчеркнуть, что метод высокотемпературной масс-спектрометрии позволяет получать уникальную термодинамическую информацию при высоких температурах, что имеет решающее значение для прогнозирования и моделирования физико-химических свойств оксидных материалов на основе полуэмпирических и статистико-термодинамических подходов.

Оксидные системы, которые будут основным предметом рассмотрения в настоящем издании, являются основой значительного числа оксидных материалов с чрезвычайно широким спектром применения, среди которых следующие:

- стекла, керамика, пирокерамика;
- шлаки цветной и черной металлургии;
- покрытия космических летательных аппаратов;
- генераторы и индикаторы гиперзвуковых волн в твердых телах;
- пространственно-временные модуляторы света;
- сцинтилляторы жесткого γ -излучения;
- конденсаторы тонких пленок;
- люминофоры и многие другие.

В опубликованном после издания монографии о масс-спектрометрическом исследовании оксидных систем [1] обзоре [2] достаточно подробно обсуждаются вопросы, связанные как с методическими особенностями проведения экспериментальных исследований, так и полученными результатами. Достоинства масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена и перспективы модификации как зарубежных, так и отечественных масс-спектрометров для проведения высокотемпературных термодинамических исследований проиллюстрированы в обзоре [3].

Изучение равновесий конденсированная фаза-пар в рассматриваемых системах может быть выполнено с привлечением уникального метода высокотемпературной химии — высокотемпературной масс-спектрометрии, который позволяет не только провести масс-спектральный анализ состава газовой фазы, но и определить термодинамические свойства компонентов как в паре, так и в конденсированной фазе при высоких температурах до 3000 К [4, 5]. Несмотря на то что после пионерских работ Ионова [6], Ингрэма и Дровара [7] прошло более шестидесяти лет, число экспериментальных работ в мире с применением этого метода непрерывно увеличивается. Как показано в тщательном библио-

графическом обзоре Миллера и Арматис [8], за период с 1990 по 2010 г. при изучении различных неорганических систем и материалов сорока пятью исследовательскими лабораториями методом высокотемпературной масс-спектрометрии было выполнено методом высокотемпературной масс-спектрометрии 362 работы. Однако существуют значительные пробелы в цитировании публикаций российских авторов, с учетом исследования которых число работ в данном направлении будет значительно больше.

В высокотемпературной химии материалов масс-спектральные термодинамические исследования являются одним из основных направлений, как убедительно показано в техническом сообщении ИЮПАК [9]. В этом сообщении не только подробно рассмотрены фундаментальные аспекты перспективной научной дисциплины — высокотемпературной химии материалов, но и приведены основополагающие работы, позволяющие успешно ознакомиться с ее особенностями.

Уникальность метода высокотемпературной масс-спектрометрии, как было уже неоднократно показано в монографиях [1, 4, 5, 10, 11] и обзорах [2, 8] продиктована широкими потенциальными возможностями этого подхода, сочетающего классический эффузионный метод Кнудсена для определения парциальных давлений с масс-спектрометрическим анализом состава газовой фазы над исследуемой системой или материалом. В результате масс-спектральных термодинамических исследований, которые могут быть выполнены вплоть до температур 3000 К и выше, возможна не только идентификация состава газовой фазы над исследуемой системой, но и определение полного набора термодинамических свойств как индивидуальных соединений, так и бинарных и многокомпонентных систем. Необходимо подчеркнуть, что в настоящее время метод высокотемпературной масс-спектрометрии является практически единственным экспериментальным подходом среди методов высокотемпературной химии, таких как ЭДС, высокотемпературная калориметрия растворения, гетерогенных равновесий, который позволяет получать достоверную термодинамическую информацию о свойствах бинарных и многокомпонентных систем, а также материалов до температуры 3000 К.

Одним из наиболее важных обзоров, опубликованных в последние годы, является техническое сообщение ИЮПАК [12], подготовленное Дровартом, Шатийоном, Хэсти и Боннеллом, в котором обобщены современные теоретические и экспериментальные основы метода высокотемпературной масс-спектрометрии. В этой работе детально проанализированы масс-спектрометрические подходы и погрешности, возникающие при определении парциальных давлений и термодинамических свойств неорганических соединений. Особое внимание уделено приборным и физико-химическим факторам, определяющим точность масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена, среди которых:

- устройство блока эффузионной камеры Кнудсена;
- метод нагрева этого блока;
- измерение температуры;
- способ формирования молекулярного пучка;

- ориентация молекулярного пучка по отношению к ионному источнику масс-спектрометра;
- тип анализатора масс-спектрометра;
- система регистрации ионных токов молекулярных форм пара;
- чистота исследуемых образцов;
- возможные изменения в определяемых значениях активностей компонентов как следствие взаимодействий с материалом камеры или веществами, дополнительно вводимыми в систему для указанной цели;
- степень установления равновесия между конденсированной и газовой фазами в эффузионной камере Кнудсена;
- изменения фазовых соотношений в исследуемой системе в процессе эксперимента.

В работе [12] значительное внимание уделено важнейшей и до сих пор однозначно не решенной задаче высокотемпературной масс-спектрометрии — теоретическому обоснованию расчета и экспериментального определения сечений ионизации газообразных молекулярных форм пара. Авторы систематизировали немногочисленные имеющиеся экспериментальные величины сечений ионизации атомов и молекул. В табл. 2.1 приведены экспериментальные значения относительных сечений ионизации некоторых оксидных молекул, приведенных в обзоре [12], которые могут быть полезны при определении парциальных давлений молекулярных форм пара над оксидными системами.

Таблица 2.1. Относительные сечения ионизации (σ_i) некоторых оксидных молекул [12]

Соединение		Энергия ионизирующих электронов, эВ	$\sigma_{AB^+} / \sigma_{A^+}^*$
AB	A		
ZrO ₂	ZrO	11	0.16
UO ₂	UO	20	0.32
UO ₃	UO ₂	70	0.33
SO ₂	Ar	30	0.50
Ga ₂ O	O ₂	35	6.9
As ₄ O ₆	Ar	30	20.77
W ₂ O ₆	Ag	50	2.4
W ₃ O ₉	W ₂ O ₆	50	1.25

* Отношение сечений ионизации ионов AB⁺ и A⁺, возникающих при ионизации соответствующих газообразных молекул AB и A.

Основные проблемы метода высокотемпературной масс-спектрометрии, по мнению авторов обзора [12], которые сохраняют свою актуальность и в настоящее время, состоят в следующем:

- воспроизводимость отбора пара для масс-спектрометрического анализа;

— процессы ионизации и достоверность масс-спектрального анализа состава пара;

— корректность перехода от значений интенсивностей ионных токов в масс-спектрах пара к величинам парциальных давлений соответствующих молекулярных форм газовой фазы, для которого необходима информация об абсолютных или относительных сечениях ионизации атомов и молекул.

Перспективы применения метода высокотемпературной масс-спектрометрии для анализа состава газовой фазы и определения термодинамических свойств неорганических веществ проиллюстрированы Хилпертом [13] при сопоставлении потенциальных возможностей масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена, транспирационной и лазерной масс-спектрометрии рис. 2.1. Уникальные особенности этих методов неоднократно обсуждались ранее, в частности в монографии [1]. Показано [13], что в методе транспирационной масс-спектрометрии верхняя граница измеряемых давлений по сравнению с классическим методом Кнудсена может быть увеличена до 0.1 МПа, а при проведении экспериментальных исследований методом лазерной масс-спектрометрии верхняя граница температурного диапазона может быть увеличена до 6000 К. Используя достоинства метода лазерной масс-спектрометрии, Хэсти с сотрудниками [14, 15] были определены температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над оксидами алюминия, иттрия, гафния и образцом системы ZrO_2 - Y_2O_3 при температурах до 5000 К. На основе этого подхода в работе [16] были найдены парциальные давления молекулярных форм пара над UO_2 при температурах 2930 К и 3040 К на приборе, схема которого аналогична предложенной в работах [14, 15], рис. 2.2.

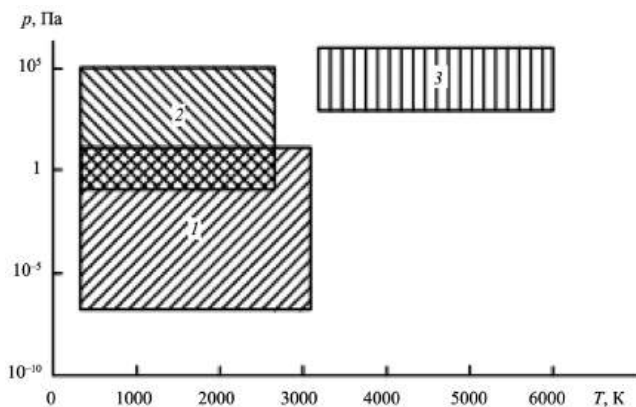


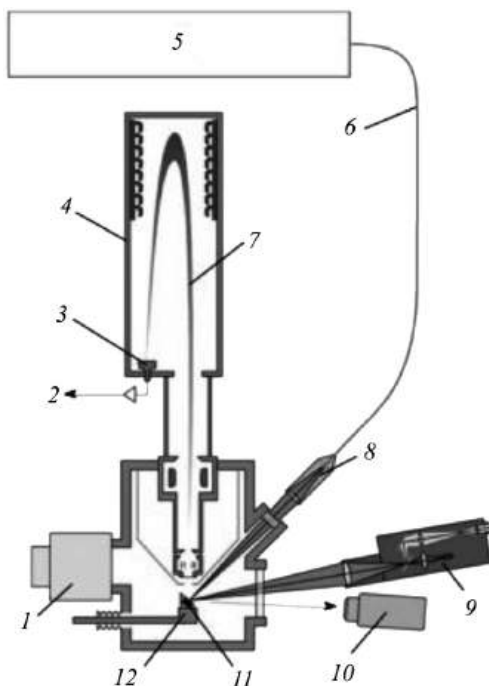
Рис. 2.1. Диапазоны измерения температур и давлений методами высокотемпературной масс-спектрометрии:

1 — масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, 2 — транспирационной масс-спектрометрией, 3 — лазерной масс-спектрометрией [13]

Однако среди перечисленных выше масс-спектрометрических методов изучения процессов испарения и термодинамических свойств неорганических систем и материалов масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена по-преж-

Рис. 2.2. Схема прибора для исследования состава и термодинамических свойств высокотемпературного пара, возникающего при лазерном импульсном нагреве образца [16]:

1 — турбомолекулярный насос, 2 — быстродействующий АЦП, 3 — микроканальный детектор (МКД), 4 — камера рефлектрона, 5 — импульсный Nd-YAG лазер, 6 — оптоволоконный кабель, 7 — ионный пучок, 8 — фокусирующее устройство, 9 — быстродействующий пирометр, 10 — ТВ камера, 11 — образец, 12 — держатель образца



нему занимает одно из ведущих мест. Остановимся на новых теоретических и методических подходах, реализованных в рамках данного метода в последние годы.

Достоинства и особенности рассматриваемого метода для определения термодинамических свойств металлов и сплавов проанализированы Копландом и Джэкобсоном в справочном издании [17]. Авторы предложили оригинальную и наглядную форму представления принципиальной схемы высокотемпературного масс-спектрального эксперимента при использовании магнитного анализатора, рис. 2.3.

Следует отметить, что в данном случае при взаимно перпендикулярном расположении молекулярного и ионного пучков, как правило, достигается наиболее эффективная ионизация молекулярных форм пара, эффундирующих из камеры Кнудсена и наименьшее загрязнение деталей источника ионов.

Новые газообразные молекулы были идентифицированы в работе [18] с применением блока двойной эффузионной камеры для напуска пара более летучего металла, в частности, свинца, рис. 2.4а, б.

Кудин с коллегами [19] успешно продолжили отечественные традиции изучения ионно-молекулярных равновесий, рассмотренные ранее в монографиях [1, 4, 5, 20], с участием нейтральных молекулярных форм пара, положительных и отрицательных ионов при использовании в качестве источника ионно-молекулярного пучка эффузионной камеры Кнудсена, а также и комбинированного ионного источника в составе автоматизированного масс-спектрометрического комплекса [21], позволяющего исследовать заряженные компоненты пара в режиме термоионной эмиссии и нейтральные молекулярные формы пара при

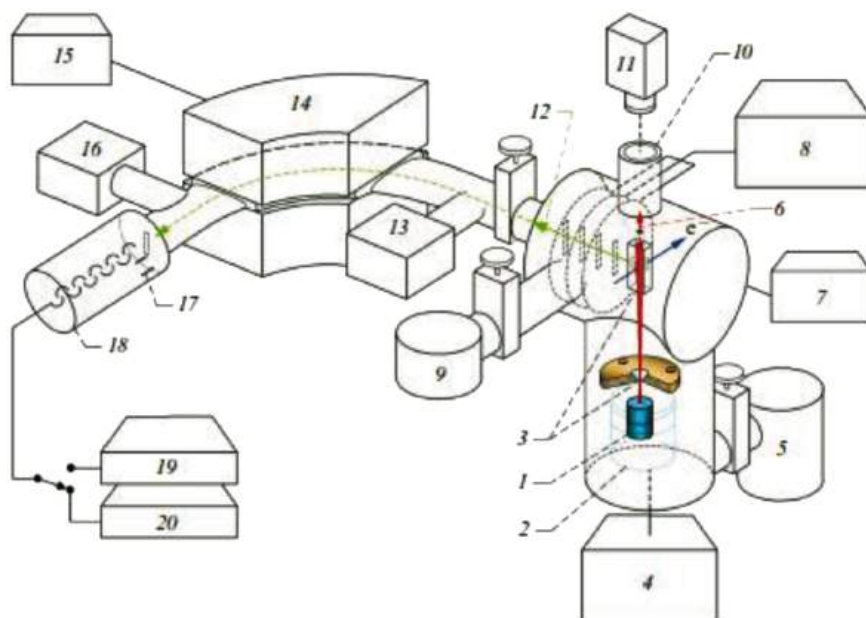


Рис. 2.3. Принципиальная схема масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена при использовании магнитного анализатора согласно [17]:

1 — эффузионная камера Кнудсена, 2 — вольфрамовый нагреватель и танталовые тепловые экраны, 3 — отверстия, формирующие молекулярный пучок, 4 — низковольтный источник питания нагревателя, 5 — турбомолекулярный насос 500 л/с, 6 — молекулярный пучок, 7 — регулятор эмиссии, 8 — высоковольтный источник, 9 — турбомолекулярный насос 240 л/с, 10 — окно, 11 — видеокамера, 12 — ионный пучок, 13 — ионный насос 50 л/с, 14 — магнит, 15 — питание магнита, 16 — ионный насос 50 л/с, 17 — подвижный цилиндр Фарадея, 18 — вторичный электронный умножитель с 20 диодами, 19 — счетчик ионов, 20 — электрометр

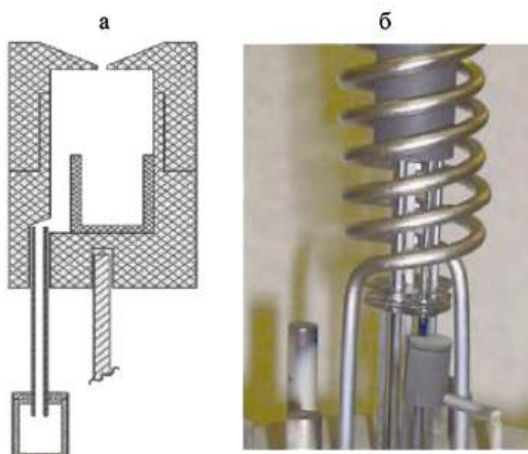


Рис. 2.4. Упрощенная схема блока двойной эффузионной камеры для напуска пара более летучего металла (Pb) из нижней камеры в верхнюю при изучении молекулярных форм пара PbM (M = Si, Ge, Sn) — (а) и внешний вид этого блока — (б) [18]

ионизации электронами. Необходимо подчеркнуть, что в работе [19] впервые предложен оригинальный подход для определения парциальных давлений ионов в насыщенном паре над неорганическими материалами; при исследовании испарения NaBr при сочетании результатов масс-спектрометрического изучения и квантово-механических расчетов.

Сопоставление данных, полученных при изучении термодинамических свойств нитрида алюминия, выбранного в качестве примера, при испарении в равновесных условиях масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена и в квазиравновесном состоянии с использованием установки для термического анализа в сочетании со скиммерной системой напуска пара в масс-спектрометр (NETZSCH GmbH, STA409 C) при температурах выше 1273 К проведено в работах [22, 23]. Установлено, что указанные методы успешно дополняют друг друга при исследовании высокотемпературных процессов синтеза и эксплуатации материалов.

При изучении металлических материалов на макро- и наноуровне Бруз с коллегами [24] использовал эффузионный метод Кнудсена в установке термического анализа, оснащенной квадрупольным масс-анализатором (NETZSCH GmbH, STA409 CD-QMS 403/5). На примере определения значений активности серебра в системе Ag-Pd при температуре 1510 К авторы статьи [23] убедительно показали соответствие найденных величин литературным данным.

Возможности расширения температурного диапазона исследований, которые могут быть выполнены масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, проиллюстрированы в работе [25], авторы которой впервые разработали схему нагрева эффузионной камеры лазерным излучением при температурах более 3273 К, которую успешно реализовали. На рис. 2.5 приведены принципиальная схема нагрева эффузионной камеры лазерным излучением (а) и внешний вид камеры с нагревателем (б), детально описанные в [25].

Высокая стоимость и отсутствие в продаже статических масс-спектрометров с магнитным анализатором, которые, как правило, имеют лучшие технические характеристики для высокотемпературных масс-спектральных термодинамических исследований, выявили необходимость создания систем с более дешевыми квадрупольными масс-спектрометрами в сочетании с испарителем с одной или несколькими эффузионными камерами Кнудсена. В настоящее время такие системы используют для высокотемпературных термодинамических исследований неорганических систем и материалов специалисты Швеции [26, 27], Финляндии [29–31], Японии [32], Франции [33] и Индии [34, 35]. Отсутствие в этом ряду работ российских авторов неудивительно, так как еще в семидесятые годы прошлого века в нашей стране в СКБ Аналитического приборостроения АН СССР был создан и серийно выпускался масс-спектрометр МС 1301 для высокотемпературных термодинамических исследований труднолетучих веществ [4], укомплектованный испарителями с двумя эффузионными камерами. Эти модернизированные приборы до сих пор находятся в эксплуатации в отечественных лабораториях.

В течение последних десяти лет в мире создано значительное число высокотемпературных испарителей с двумя или несколькими эффузионными камерами

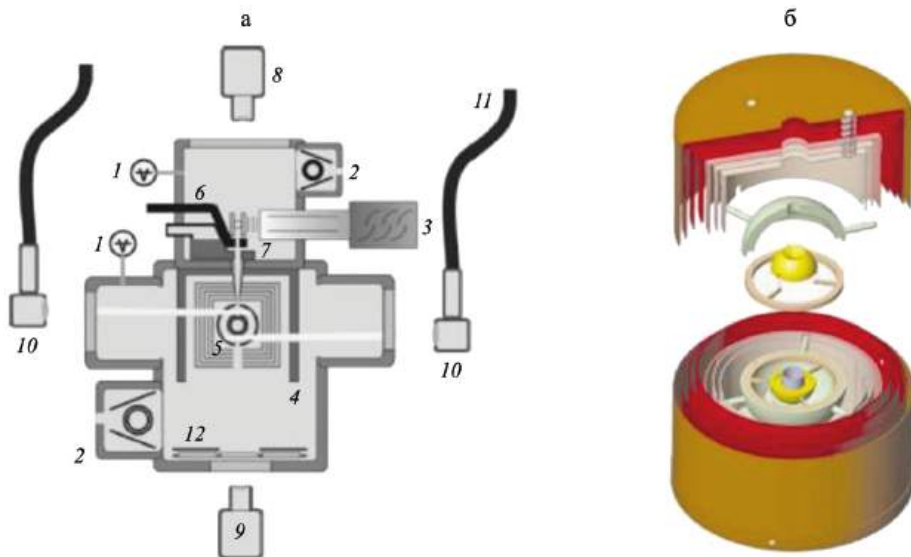


Рис. 2.5. Принципиальная схема нагрева эффузионной камеры лазерным излучением (а) и внешний вид блока эффузионной камеры Кнудсена с печью нагрева лазерным излучением (б) [25]:

1 — датчики измерения вакуума, 2 — турбомолекулярный насос, 3 — квадрупольный масс-спектрометр, 4 — водяная система охлаждения печи, 5 — блок эффузионной камеры Кнудсена с печью нагрева лазерным излучением, 6 — заслонка для перекрывания молекулярного пучка, 7 — охлаждающая ловушка с жидким азотом, 8 — камера контроля, 9 — пирометр, 10 — оптика, фокусирующая лазерное излучение, 11 — проводник лазерного излучения, 12 — вращающиеся защитные окна

для масс-спектральных термодинамических исследований. Среди них можно отметить модификации испарителей, предназначенные как для магнитных масс-спектрометров [17], так и квадрупольных [27–31]. Конструктивные особенности некоторых блоков высокотемпературных многокамерных испарителей приведены на рис. 2.62.6а–ж [17, 27–31, 32] соответственно.

Необходимо особенно подчеркнуть, что развитие работ по конструированию и созданию многокамерных высокотемпературных испарителей для исследований методом дифференциальной масс-спектрометрии было бы принципиально невозможно без основополагающих работ Шатийона, обзор которых выполнен ранее [1, 2, 36, 37]. Разработка методических и теоретических подходов в этом направлении продолжена в работе [33], в частности, при создании оригинального механического устройства перемещения положения эффузионных ячеек с точностью до 0.01 мм в многокамерном испарителе, рис. 2.7.

Целесообразность применения метода дифференциальной масс-спектрометрии была также проиллюстрирована для проведения кинетических исследований и определения коэффициентов испарения молекулярных форм пара, например, над оксидами кремния и алюминия [36].

Хэйрманом с соавторами [37] критически проанализированы термодинамические данные для описания систем La-O и Y-O, полученные методами высокотемпературной химии, включая масс-спектрометрический эффузионный метод

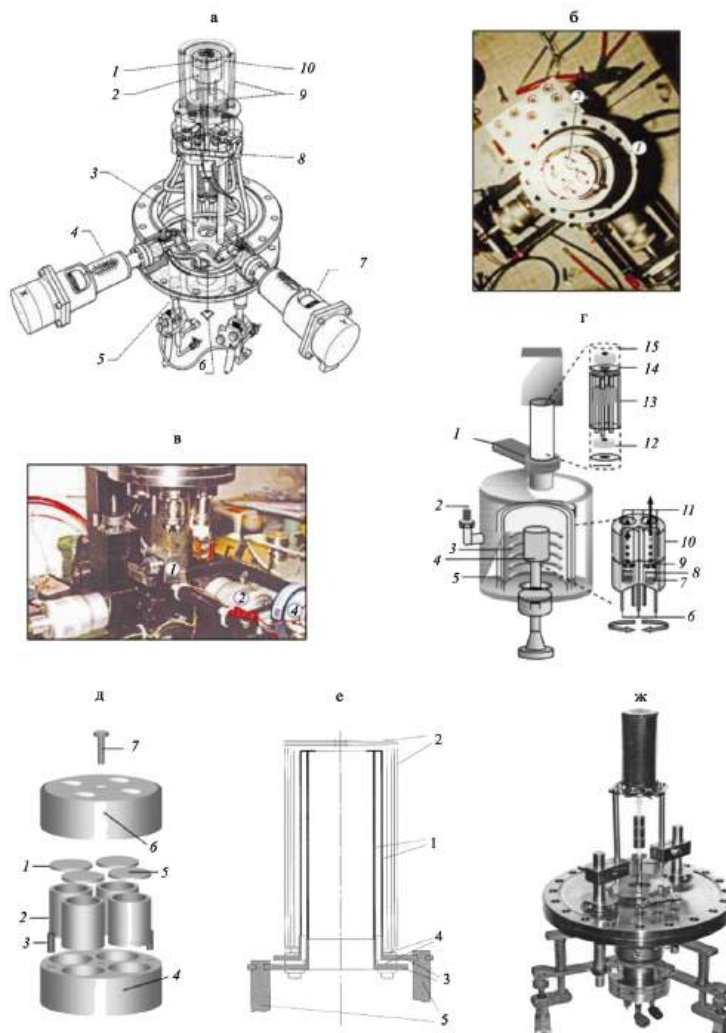


Рис. 2.6. Конструктивные особенности некоторых блоков высокотемпературных многокамерных испарителей, которые используются в настоящее время для масс-спектральных термодинамических исследований [17, 26–31, 32]:

(а) 1 — ячейка Кнудсена, 2 — молибденовый держатель ячейки Кнудсена, 3 — прецизионный x - y манипулятор, 4 — координата x , 5 — ввод питания, 6 — окно пирометра, 7 — координата y , 8 — водяное охлаждение, 9 — танталовые тепловые экраны, 10 — вольфрамовый нагревательный элемент [17]; (б) испаритель, вид сверху: 1 — молибденовый блок, 2 — фиксаторы эффузионных ячеек [26, 27]; (в) нижняя часть испарителя: 1 — разъем, 2 — позиционирующий микрометр, 3 — двигатель микрометра [26, 27]; (г) 1 — выдвижной затвор, 2 — вакуумный датчик, 3 — нагреватель, изготовленный из тантала, 4 — держатель ячейки, 5 — тепловой экран, 6 — термopара, 7 — образец или стандарт, 8 — внутренняя ячейка, 9 — молибденовая камера Кнудсена, 10 — держатель молибденовой камеры, 11 — положение ячейки, 12 — источник ионов с энергией ионизации 102 Эв, 13 — квадрупольный масс-фильтр, 14 — линза на выходе квадруполя, 15 — детектор ионов (электронный умножитель) [32]; (д) 1 — вольфрамовая крышка камеры, 2 — камера из Y_2O_{3-x} , 3 — вольфрамовая направляющая шпилька, 4 — основание блока ячеек, 5 — эффузионное отверстие, 6 — крышки блок ячеек, 7 — запорный винт [29–31]; (е) нагреватель камеры испарителя [29, 30]: 1 — танталовые трубки, 2 — молибденовые тепловые экраны, 3 — молибденовые фланцы, 4 — алундовые изолирующие шайбы, 5 — медные держатели для подачи питания; (ж) общий вид испарителя [29, 30]: вакуумная печь и микрометрические регуляторы

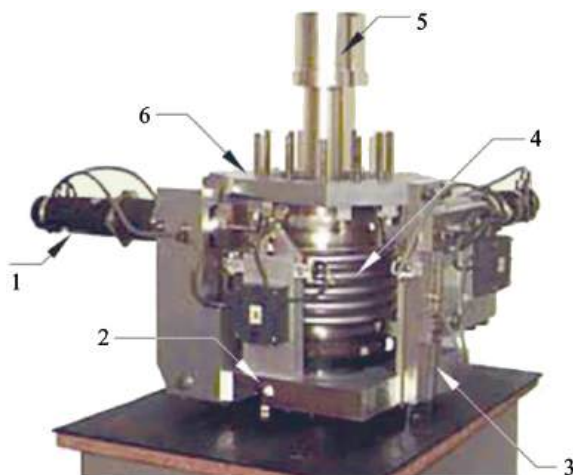


Рис. 2.7. Внешний вид устройства перемещения эффузионных ячеек в многокамерном испарителе [33]:

1 — двигатель постоянного тока перемещения по координате x , 2 — ось вращения x , 3 — ось вращения y , 4 — сильфон из нержавеющей стали, 5 — оправа печи, 6 — фланец, присоединяемый к спектрометру

Кнудсена, а также предложен оригинальный подход к рассмотрению процессов конгруэнтного испарения в этих системах. Используя традиционный масс-спектрометрический метод полного изотермического испарения [5], авторы работы [38] показали возможность расчета изменения коэффициента преломления стеклами системы $B_2O_3-SiO_2$ в результате селективного испарения оксида бора при нагревании стекла заданного состава при температуре 1588 К.

Как уже отмечалось ранее, отечественная высокотемпературная масс-спектрометрия неорганических систем и материалов по праву занимает одно из лидирующих мест в мировой высокотемпературной химии с момента ее создания как направления благодаря оригинальному методическому решению Н.И. Ионова — основоположника этого научного направления [6]. Дальнейшее экспериментальное развитие метода высокотемпературной масс-спектрометрии с разработкой и последующим созданием в нашей стране масс-спектрометров для высокотемпературных термодинамических исследований труднолетучих веществ детально проанализировано и рассмотрено Л.Н. Галль с коллегами [39]. Принимая во внимание потенциальные возможности и успехи российских научных школ при разработке отечественного масс-спектрометрического оборудования [40], рассмотрим более подробно целесообразность и перспективность проведения модификации выпускаемого в настоящее время отечественного масс-спектрометра МТИ 350 Г [3, 41, 42]. Оснащение таким прибором лабораторий, специализирующихся в области высокотемпературной химии при получении и эксплуатации неорганических материалов, позволит значительно расширить потенциальные возможности изучения процессов испарения и термодинамических свойств неорганических систем и материалов, востребованных в настоящее время для дальнейшего развития высокотемпературных технологий.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что в значительной степени успешная реализация и проведение высокотемпературных термодинамических исследований неорганических систем и материалов в нашей стране стала возможной

благодаря разработке, созданию и выпуску в 1970 г. десяти масс-спектрометров МС 1301 в Институте аналитического приборостроения АН СССР [4, 39]. Исключительная надежность конструкции с возможностью получения достоверных термодинамических данных до температур 3000 К была неоднократно проиллюстрирована в многочисленных публикациях и научно-исследовательских работах [2]. Особенно следует отметить, что в настоящее время три масс-спектрометра МС 1301 по-прежнему успешно эксплуатируются в Санкт-Петербургском государственном университете и в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН.

Исключительная значимость высокотемпературных термодинамических исследований неорганических систем и материалов диктовала необходимость расширения экспериментальных возможностей для их изучения. Именно по этой причине усилиями отечественных ученых серийный масс-спектрометр МИ 1201 для изотопных исследований был также модифицирован и дооснащен высокотемпературным испарителем, а в ряде случаев и дополнительной системой высоковакуумной откачки. Такие работы были выполнены в Московском государственном университете, в Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова (АН СССР) РАН, в Центральном научно-исследовательском институте черных металлов им. И. П. Бардина, в Ивановском государственном химико-технологическом институте и в Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова (АН СССР) РАН. Некоторые особенности выполненных модификаций масс-спектрометра МИ 1201 для высокотемпературных термодинамических исследований рассмотрены в монографиях [1, 4, 5, 10, 11, 43, 46, 47]. Для значительного повышения чувствительности серийного масс-спектрометра МС 1301 была также проведена модификация путем введения эффузионной камеры Кнудсена с нагревателем непосредственно в ионный источник [44, 45].

Таким образом, начиная с семидесятых годов прошлого века, наличие практически только двух типов отечественных магнитных масс-спектрометров МС 1301 и МИ 1201 обеспечило реализацию научно-технологического приоритета нашей страны в области высокотемпературной химии неорганических систем и материалов. Основные научно-исследовательские работы в этой области были начаты и продолжаются в настоящее время в Московском государственном университете (МГУ), в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), в Ивановском государственном химико-технологическом университете, Санкт-Петербургском государственном университете (СПбГУ), в Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова (АН СССР) РАН и в Центральном научно-исследовательском институте черных металлов им. И. П. Бардина. Широкий спектр фундаментальных и прикладных задач в области высокотемпературной химии труднолетучих веществ, которые успешно решены и реализуются в указанных выше лабораториях, иллюстрируется многообразием тематических приоритетов и направлений исследований.

Обобщение и обсуждение этих результатов можно найти в монографиях [1, 4, 5, 10, 11, 43, 46, 47]. Например, научная школа Л. Н. Сидорова в области высо-

котемпературной масс-спектрометрии МГУ широко известна результатами изучения ионно-молекулярных равновесий [48, 49] при рассмотрении галогенидов [50] как этапа исследования ионных жидкостей [51, 52] в сочетании с квантово-химическими расчетами. В ИОНХе, в частности, интенсивно изучаются испарение и термодинамика пивалатных [53] и β -дикетонатных [54] комплексов, а также оксидных систем [55, 56]. В Ивановском государственном химико-технологическом университете, где в единственной в мире лаборатории проводится изучение ион-молекулярных равновесий в высокотемпературном паре с участием нейтральных форм пара, положительных и отрицательных ионов [20], объектами изучения являются галогениды лантаноидов [57], ионные жидкости [58] и огнеупорная оксидная керамика [59]. В СПбГУ успешно продолжается изучение термодинамических свойств газообразных ассоциатов в неорганическом паре, начатое еще в конце шестидесятых годов прошлого века Г. А. Семеновым [4], а также оксидных систем и материалов совместно с ИХС РАН [1, 2], согласно методическим подходам, предложенным впервые М. М. Шульцем с сотрудниками [60–62].

Следовательно, значительный экспериментальный материал, накопленный о высокотемпературном состоянии неорганических веществ и материалов начиная с 1948 г., однозначно свидетельствует о непрерывных и возрастающих потребностях современного материаловедения и технологий в дальнейшем развитии рассматриваемого научного направления и разработке оборудования для этих целей.

Необходимо подчеркнуть, что в течение полувека наш отечественный статический магнитный масс-спектрометр МС-1301 для высокотемпературных термодинамических исследований достойно выдерживает конкуренцию с аналогичными приборами, на которых работают зарубежные специалисты в области высокотемпературной масс-спектрометрии, выпускаемые соответственно следующими фирмами: HT-12-90 — Nuclide Corp.; CEC-21-110B — CEC; RM-6K — Perkin-Elmer; 12-101A — Bendix Corp. в США; MS-702R — AEI в Великобритании; CH-6 — Varian MAT в Германии; THN-208 — Thomson Huston CSF во Франции и JMS01-UBK — JEOL в Японии. Свидетельством этого является значительный объем публикаций отечественных исследователей о термодинамических свойствах и процессах испарения неорганических систем и материалов, выполненных в последние годы, по сравнению с зарубежными исследователями, как следует, например, из обзора [2].

В настоящее время фирма Mass Spectrometry Instruments Ltd. в Великобритании выпускает серийный магнитный масс-спектрометр для высокотемпературных масс-спектрометрических исследований с эффузионной камерой Кнудсена [63]. Внешний вид этого прибора приведен на рис. 2.8.

Успешный выпуск отечественного магнитного масс-спектрометра МТИ 350 Г [3, 41, 42] и его возможная дальнейшая модификация для проведения высокотемпературных термодинамических исследований неорганических систем и материалов открывает новые перспективы развития высокотемпературной масс-спектрометрии в нашей стране.

В настоящее время в лаборатории высокотемпературной химии гетерогенных процессов Филиала НИЦ «Курчатовский институт» — Петербургский



Рис. 2.8. Внешний вид магнитного масс-спектрометра для высокотемпературных термодинамических исследований с эффузионной камерой Кнудсена фирмы Mass Spectrometry Instruments Ltd., Великобритания [63]

институт ядерной физики им. Б. П. Константинова (ПИЯФ) — Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова (ИХС) — проводится частичная модификация масс-спектрометра МТИ 350 Г для проведения высокотемпературных термодинамических исследований неорганических систем и материалов. Для этого планируется оснастить имеющийся магнитный анализатор масс-спектрометра МТИ 350 Г высокотемпературным испарителем, системой регистрации ионных токов и системой контроля процесса измерений. Анализатор этого прибора обеспечивает 100%-ное пропускание ионного пучка к приемнику ионов, а при ускоряющем напряжении 10 кВ обеспечиваются разрешающая способность 960 и верхняя граница диапазона масс по результатам испытаний, равная 600 а.е.м. [41, 42]. Таким образом, достаточно высокое разрешение и чувствительность базового прибора позволяют расширить круг задач, которые могут быть решены при высокотемпературных масс-спектральных термодинамических исследованиях оксидных систем и материалов на их основе: стекло, керамики, покрытий.

Рассмотрим потенциальные возможности проводимой модификации прибора МТИ 350 Г [3]. Новый прибор позволит проводить количественные измерения парциальных давлений пара веществ при высоких температурах, а также газообразных при комнатных температурах, таких как H_2O , CO_2 , O_2 , которые в ряде случаев присутствуют в исследуемых образцах в виде примесей. При изучении оксидных систем и материалов возможность экспериментального определения парциальных давлений O_2 и O в значительной степени позволит облегчить расшифровку масс-спектров пара над оксидными системами и материалами, а также получение наиболее достоверных значений термодинамических величин в исследуемых системах. Для реализации этой возможности диаметр

анализируемого молекулярного пучка (< 1 мм), попадающего в источник ионов из камеры испарителя, а также размер отверстия, разделяющего два этих вакуумных объема, уменьшены до разумного предела. С этой же целью на приборе установлены достаточно мощные вакуумные насосы, обеспечивающие его дифференциальную откачку, и предусмотрено наличие охлаждаемой жидким азотом ловушки молекулярного пучка.

По сравнению с находящимися в настоящее время в эксплуатации масс-спектрометрами МС 1301 и МИ 1201 ожидается, что производительность нового прибора будет значительно выше благодаря непрерывной откачке камер ионного источника, анализатора и детектора, трудно реализуемой ранее в указанных типах масс-спектрометров. В модифицированном приборе запланировано также наличие разделительного клапана, позволяющего избежать напуска воздуха в источник ионов при смене образцов. Компьютеризация измерений величин ионных токов в масс-спектрах пара, возникающих при ионизации соответствующих газообразных молекул, а также регулировки температуры позволят значительно повысить качество проводимых экспериментальных исследований.

На первом этапе в конструкцию масс-спектрометра МТИ 350 Г будут введены следующие изменения. Два магниторазрядных насоса из трех штатных будут заменены на турбомолекулярные (Leybold 90i), а еще один турбомолекулярный насос будет установлен для высоковакуумной откачки камеры испарителя. Ориентация ионизационной коробки относительно ионного пучка в ионном источнике в данной модификации изменена на 90° , так как оптимальной конфигурацией является вертикальное направление анализируемого молекулярного пучка. Соответствующим образом проведено изменение и ориентации системы магнитов ионного источника. Снизу, на минимально возможном расстоянии от точки ионизации, установлен охлаждаемый водой разделительный фланец, к которому через витоновое уплотнение присоединяется съемная камера испарителя. На этом фланце также монтируется разделительный клапан с вакуумным вводом и механизм перекрывания молекулярного пучка.

При данной модификации прибора МТИ 350 Г испаритель состоит из вакуумной камеры с водяным охлаждением, в которую помещен радиационный нагреватель в виде трубки из танталовой фольги толщиной 50 или 100 мкм, и эффузионной камеры, установленной на алундовом или молибденовом держателе, который может перемещаться в двух направлениях для регулировки оси молекулярного пучка. При использовании W-Re термодпары температура нагревания составляет не менее 2273 К. Отметим, что пространство внутри нагревателя достаточно не только для одиночной, но и для двойной эффузионной камеры Кнудсена с возможностью ее перемещения между положениями «стандарт» — «образец», что позволяет реализовать основные преимущества метода дифференциальной масс-спектрометрии, предложенного Бюхлером и Штауфером [64]. Этот метод в настоящее время нашел широкое применение для измерения соотношения ионных токов в масс-спектрах пара при определении термодинамических функций смещения в бинарных и многокомпонентных неорганических системах [1, 2].

Система регистрации ионных токов модифицированного прибора состоит из ВЭУ и электрометрического усилителя. Для расширения пределов измерения



Рис. 2.9. Ионный источник модифицированного масс-спектрометра МТИ 350 Г с системой откачки, вакуумметром и смотровым окном [3]

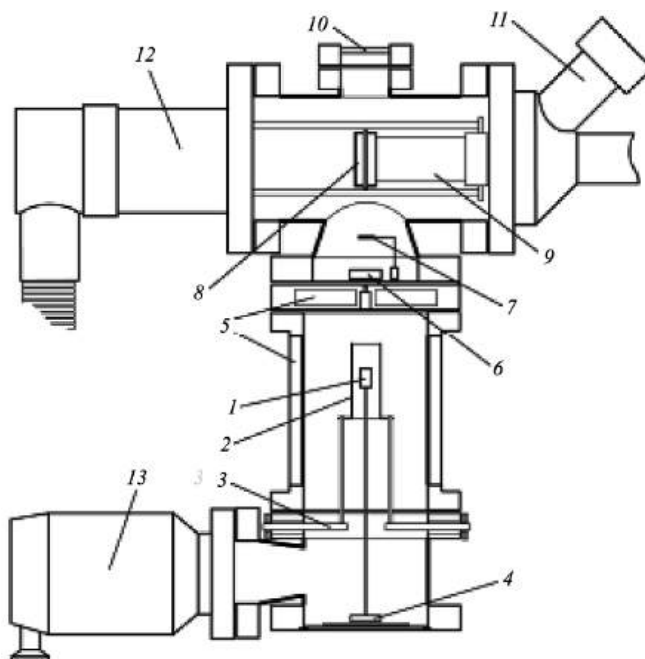


Рис. 2.10. Ионный источник и испаритель модифицированного масс-спектрометра МТИ 350 Г в разрезе [3]:

1 — эффузионная камера, 2 — нагревательный элемент, 3 — вводы питания нагревателя, 4 — механизм перемещения эффузионной камеры, 5 — рубашки водяного охлаждения, 6 — разделительный вентиль, 7 — заслонка молекулярного пучка, 8 — ионизационная коробка, 9 — электроды ионной оптики, 10 — смотровое окно, 11 — косой вентиль, 12 — разъем питания источника ионов, 13 — турбомолекулярный насос

будет также использоваться коллектор Фарадея, вводимый при переключении на прямой режим измерения в ионный пучок перед ВЭУ с помощью специального манипулятора. Общий вид модифицированного ионного источника показан на рис. 2.9, а испаритель в разрезе — на рис. 2.10.

В случае успешной реализации задач модификации прибора на первом этапе далее предполагается ввести еще ряд некоторых важных усовершенствований. Для расширения температурного диапазона исследований целесообразно дополнить испаритель системой нагрева электронной бомбардировкой и, соответственно, оборудовать его высокотемпературным пирометром. Существенно повысят технические характеристики прибора также оснащение ионного источника криогенной ловушкой, модификация подхода при замене эффузионной ячейки с исследуемым образцом, создание системы термостатирования блока регистрации ионных токов и разработка блока отдельной дополнительной высокотемпературной вакуумной печи для прокаливания эффузионных камер.

Таким образом, реализация основных пунктов этапов рассмотренной программы модификации масс-спектрометра МТИ 350 Г обеспечит возможность интенсивного проведения термодинамических исследований неорганических систем и материалов на современном высоком научно-методическом уровне. Следует отметить, что изучение и прогнозирование поведения перспективных материалов при высоких температурах отвечает, в частности, приоритетным направлениям развития науки, технологий и техники Российской Федерации, среди которых «Рациональное природопользование», «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика» и «Транспортные и космические системы».

Целесообразно подчеркнуть, что в последние годы основные методики определения термодинамических функций смещения в неорганических системах и материалах методом высокотемпературной масс-спектрометрии остались в основном неизменными [1, 2, 4, 5, 65–71]. К ним следует отнести:

- дифференциальную масс-спектрометрию (или метод сравнения ионных токов);

- метод «олигомер-мономер»;

- метод Некеля — Вагнера;

- метод Белтона — Фруехана.

Значительные возможности метода Белтона — Фруехана [72], для изучения активностей компонентов в бинарных и многокомпонентных оксидных системах проиллюстрированы в обзоре [73]. В указанном обзоре систематизированы термодинамические данные для ряда оксидных систем, полученные с использованием подхода Белтона — Фруехана [72] с целью выявления их достоверности по сравнению с результатами, полученными с применением других масс-спектрометрических методик, таких как дифференциальная масс-спектрометрия и подход «олигомер-мономер», а также другими методами высокотемпературной химии: ЭДС и обменных гетерогенных равновесий.

Информация о термодинамических свойствах, полученная методом Белтона — Фруехана в различных областях высокотемпературной химии, приве-

дена в табл. 2.2 [73]. Этот метод нашел применение в различных направлениях исследований при изучении:

- металлургических шлаков: $\text{Cu}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$;

- стеклообразующих оксидных систем: $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$, $\text{ZnO}-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{RbBO}_2-\text{CsBO}_2$;

- систем, содержащих природные минералы: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{KAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6-\text{KAlSi}_2\text{O}_6$, $(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_4\text{O}_{10}-(\text{Na},\text{K})\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{12}$ и $\text{NaAlSiO}_4-\text{KAlSiO}_4-\text{SiO}_2$;

- высокотемпературной керамики на основе систем: $\text{ZrO}_2-\text{Lu}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2-\text{HfO}_2$ [73].

Взаимная согласованность между результатами определения активности компонентов и энтальпий образования в бинарных и многокомпонентных оксидных системах, полученными в высокотемпературных масс-спектрометрических исследованиях методом Белтона — Фруехана [72], методами сравнения и «димер-мономер» [1, с. 23, 249], а также методами высокотемпературной калориметрии, при измерении сульфидной емкости и гетерогенных равновесий в шлаках, была убедительно проиллюстрирована в работе [73], табл. 2.3.

Отмечая достоинства метода Белтона — Фруехана [72], целесообразно подчеркнуть, что Семенихин с коллегами [88] предложил различные варианты использования этого метода при изучении квазитройных оксидных систем при испарении компонентов с диссоциацией и ассоциацией в газовой фазе. Сидоров и Коробов [114] вывели обобщенную форму уравнения метода Белтона — Фруехана и показали, что оно может быть преобразовано в виде, предложенному ранее, как уравнение метода «мономер-олигомер» [115; 1, с. 249].

Установлено [73], что значения термодинамических свойств, приведенные в табл. 2.2 и 2.3, в пределах удвоенной погрешности указанных экспериментальных методов высокотемпературной химии находятся в удовлетворительном соответствии и могут быть рекомендованы для включения в современные базы термодинамических данных для моделирования фазовых равновесий в оксидных системах при высоких температурах.

Рассматривая потенциальные возможности метода высокотемпературной масс-спектрометрии, нельзя не обратить внимание на результаты исследований, связанных с изучением потерь массы образцов при температурах до 3000 К, которые могут быть успешно получены этим методом. Такая возможность неоднократно была продемонстрирована [2, 116] при исследовании физико-химических свойств высокоогнеупорной керамики и, в частности, при изучении физико-химических закономерностей процессов испарения покрытий теплозащитной плитки космического корабля «Буран» [117, 118]. Было показано, что стабильная эксплуатация таких теплозащитных покрытий при температуре 1873 К наблюдается для образцов стеклокерамики в системе $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, соответствующих только составам азеотропа.

В этом случае данные о потерях массы этих покрытий являются важнейшими параметрами [117, 118] при длительной эксплуатации теплозащитной плитки космических кораблей в экстремальных условиях и не могут быть получены существующими методами термогравиметрии из-за исключительно

Таблица 2.2. Термодинамические свойства оксидных систем, изученные масс-спектрометрическим методом Белтона — Фруехана [72, 73], где a_i , γ_i , $\Delta\mu_i$ — активности, коэффициенты активности и химические потенциалы компонентов соответственно; ΔG и ΔG^E — энергии Гиббса образования и избыточная энергия Гиббса; ΔH_i и ΔH — парциальная и интегральная энтальпия смешения

Исследованные оксидные системы	Температура, К	Моле кулярные формы пара	Полученные термодинамические функции	Ссылка, год, авторы
$0.5\text{Co} \cdot \text{SiO}_2 - 0.5\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	1723	Co, Fe, O_2	a_i	[74] 1973, Belton et al.
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_2\text{SiO}_3$	1373	Na, K, O_2	a_b , ΔG	[75] 1974, Belton et al.
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	1373	Na, K, O_2	a_b , ΔG	[75] 1974, Belton et al.
$\text{CaO} - (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) - \text{SiO}_2$	1373	Na, K, O_2	a_b , ΔG^E	[76] 1977, Choudary et al.
$\text{Cu}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$	1373	Cu, K, O_2	a_i	[77] 1986, Kowalska et al.
$\text{Cu}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$	1373	Cu, Na, O_2	a_i	[78] 1988, Kowalska et al.
$\text{CaO} - \text{SiO}_2$	1933–2133	Ca, CaO, SiO, SiO_2 , O, CaSiO_3	a_b , ΔG	[79] 1991, Stolyarova et al.
$\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	1833–2033	Ca, CaO, SiO, SiO_2 , O, CaSiO_3 , Al, AlO	a_b , ΔG	[1] 1994, Stolyarova, Semenov; [80] 1991, Столярова, Шорников; [81] 1993, Stolyarova
$\text{FeO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$	1820–1980	Fe, Mg, SiO, O_2	a_i	[82] 1992, Plante et al.
$\text{LiReO}_4 - \text{CsReO}_4$	833	LiReO ₄ , CsReO ₄ , Li ₂ Re ₂ O ₈ , Cs ₂ Re ₂ O ₈ , LiCsRe ₂ O ₈	a_b , γ_i	[83] 1979, Lukas et al.
$\text{KReO}_4 - \text{RbReO}_4$	855	KReO ₄ , RbReO ₄ , K ₂ Re ₂ O ₈ , Rb ₂ Re ₂ O ₈ , KRbRe ₂ O ₈	a_b , γ_i	[84] 1980, Lukas, Kowalska
$\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$	1248–1373	NaBO ₂ , Na ₂ B ₂ O ₄ , B ₂ O ₃	a_b , ΔG , ΔH_i	[85] 1979, Шульц и др.
$\text{Na}_2\text{O} - \text{GeO}_2$	1390–1590	Na, GeO, O_2	a_b , ΔG , ΔH_i	[86] 1979, Шульц и др.
$\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$	1273–1373	Na, GeO, O_2 , NaBO ₂ , Na ₂ B ₂ O ₄ , B ₂ O ₃	a_b , ΔG	[1] 1994, Stolyarova, Semenov; [2], 2016 Stolyarova

PbO-B ₂ O ₃	1050–1482	Pb, O ₂ , PbO, Pb ₂ O ₂ , BO ₂ , B ₂ O ₃ , PbBO ₂ , Pb ₂ BO ₃ , Pb ₃ BO ₄ , Pb ₂ B ₂ O ₅	a_i	[87] 1987, Семенихин и др.
ZnO-B ₂ O ₃	1250–1484	Zn, O ₂ , ZnO, B ₂ O ₃ , B ₂ O ₂ , BO ₂	$a_b, \Delta H_i$	[88] 1987, Семенихин и др.
ZnO-PbO-B ₂ O ₃	1200–1430	Pb, O ₂ , PbO, Pb ₂ O ₂ , BO ₂ , B ₂ O ₃ , PbBO ₂ , Pb ₂ BO ₃ , Pb ₃ BO ₄ , PbB ₄ O ₆ , Pb ₂ B ₂ O ₅ , Zn, ZnO, B ₂ O ₂	a_b, γ_i	[88] 1987, Семенихин и др.
GeO ₂ -P ₂ O ₅	1423	GeO, P ₄ O ₁₀ , O ₂ , PO ₂ , GePO ₃	$a_b, \Delta G$	[89] 1990, Stolyarova et al.
RbBO ₂ -CsBO ₂	764–978	RbBO ₂ , CsBO ₂ , Rb ₂ B ₂ O ₄ , RbCsB ₂ O ₄	$a_b, \gamma_b, \Delta G, \Delta \mu_i$	[90, 91] 1992, Kato et al.
NaAlSi ₃ O ₈ -KAlSi ₃ O ₈	1150–1880	Na, K, O ₂	$a_b, \Delta G, \Delta H$	[92] 1982, Rammensee, Fraser [93] 1985, Fraser, Bottinga [94] 1983, Roges et al.
NaAlSi ₂ O ₆ -KAlSi ₂ O ₆	1450	Na, K, O ₂	a_i	[95] 1983, Frazer et al.
(Na,K)AlSi ₄ O ₁₀ - (Na,K)Al ₂ Si ₅ O ₁₂	1450–1850	Na, K, O ₂	a_i	[96] 1985, Frazer et al.
NaAlSiO ₄ -KAlSiO ₄ -SiO ₂	1920	Na, K, O ₂	$a_b, \Delta G, \Delta H, \Delta S$	[97] 1987, Rammensee, Fraser [98] 1987, Fraser, Rammensee
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	2773	ZrO ₂ , ZrO, O, YO, Y	a_i	[99] 1981, Belov et al.
ZrO ₂ -Lu ₂ O ₃	2700	ZrO ₂ , ZrO, O, LuO, Lu	a_i	[99] 1981, Belov et al.
HfO ₂ -Y ₂ O ₃	2843	HfO ₂ , HfO, O, YO, Y	a_i	[100] 1980, Belov, Semenov
ZrO ₂ -HfO ₂	2773	ZrO ₂ , ZrO, O, HfO, HfO ₂	a_i	[100] 1980, Belov, Semenov

Таблица 2.3. Термодинамические свойства бинарных и многокомпонентных оксидных систем, полученные в высокотемпературных масс-спектрометрических исследованиях методом Белтона — Фруехана [18] и найденные другими методами высокотемпературной химии [19] обозначения термодинамических свойств аналогичны приведенным в табл. 2.2.

Система, изученная методом Белтона — Фруехана	Ссылка, полученные результаты	Экспериментальный метод (подход), использованный для сопоставления значений термодинамических свойств	Термодинамические свойства	Ссылка, проведенное сопоставление
CaO-SiO ₂	[101]	Метод ЭДС Измерение сульфидной емкости в шлаках	a_i	[48] [49]
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	[102–104]	Метод ЭДС Изучение гетерогенных равновесия в шлаках Измерение сульфидной емкости в шлаках	$a_i, \Delta G$	[48] [50, 51] [52]
FeO-MgO-SiO ₂	[105]	Метод обменных равновесий в шлаках	a_i	[53, 54]
Na ₂ O-B ₂ O ₃	[1, 2]	Масс-спектрометрический метод: — димер-мономер; — метод сравнения; Метод ЭДС Высокотемпературная калориметрия	$a_i, \Delta G$	[32] [55] [56]
Na ₂ O-GeO ₂	[1, 2]	Масс-спектрометрический метод: — метод сравнения; Метод ЭДС Высокотемпературная калориметрия	$a_i, \Delta G, \Delta H_i$	[33] [57] [58]
Na ₂ O-B ₂ O ₃ -GeO ₂	[1, 2]	Масс-спектрометрический метод: — димер-мономер; — метод сравнения	$a_i, \Delta G$	[14, 15]
PbO-B ₂ O ₃	[87]	Масс-спектрометрический метод: — димер-мономер; Метод ЭДС	a_i	[34] [59, 60]
NaAlSi ₃ O ₈ -KAlSi ₃ O ₈	[39, 40]	Высокотемпературная калориметрия	ΔH	[39]
HfO ₂ -Y ₂ O ₃	[47]	Масс-спектрометрический метод с использованием констант равновесия в газовой фазе	a_i	[47]
ZrO ₂ -Hf ₂ O ₃	[47]	Масс-спектрометрический метод с использованием констант равновесия в газовой фазе	a_i	[47]

высоких рабочих температур. В работах [117, 118] было убедительно показано, что потери массы выбранных для эксплуатации покрытий космического корабля «Буран» при температуре 1873 К, найденные с использованием масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена, хорошо согласуются с аналогичными значениями, полученными при использовании индукционного плазменного генератора [118].

Аналогичное исследование процессов испарения образцов керамики на основе системы $Y_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ проведено в температурном интервале 2790–2925 К [119]. Было установлено, что образец, содержащий $Y_2O_3:ZrO_2:HfO_2 = 0.15:0.60:0.25$, мол. дол., испаряется конгруэнтно при температуре 2790 К, при этом соотношения парциальных давлений $YO:ZrO$ и $YO:HfO$, а также интегральные потери массы рассматриваемого образца керамики оставались постоянными в пределах экспериментальной погрешности при температуре 2790 К, в отличие от температур 2790 К и 2925 К [119]. Следовательно, найденный состав многокомпонентной керамики может быть использован для дальнейшей разработки теплозащитных покрытий в стабильных условиях эксплуатации при температуре 2790 К.

Сопоставление потенциальных возможностей масс-спектрометрического метода Кнудсена и термогравиметрии для определения потерь массы в оксидных системах при высоких температурах проведено в работе [120]. Несмотря на идентичность задачи обоих методов, подходы к достоверной интерпретации результатов, полученных этими взаимодополняющими методами, изучены недостаточно. Различия в проведении экспериментальных исследований этими методами обусловлены следующими факторами. Как правило, более высокими температурами, которые могут быть достигнуты в масс-спектрометрическом эффузионном методе Кнудсена вплоть до 3000 К по сравнению с современными термогравиметрическими исследованиями. Наличие изотермического нагрева в масс-спектральных исследованиях отличает эти исследования от термогравиметрических, в которых эксперименты проводятся при постоянно изменяющейся температуре с некоторой скоростью нагрева, характерной для большинства методов термогравиметрии. Ограничением высокотемпературных масс-спектральных исследований является необходимость их проведения в вакууме, тогда как термогравиметрическое изучение рассматриваемых образцов может быть также проведено на воздухе и в инертной атмосфере.

На примере определения потерь массы в образцах системы $Bi_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ при высоких температурах в работе [121] убедительно показано, что методы термогравиметрии и высокотемпературной масс-спектрометрии позволяют получить аналогичные взаимно согласованные экспериментальные данные. В табл. 2.4 проведено сопоставление потерь массы образцов системы $Bi_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ за 1 минуту, определенные методами высокотемпературной масс-спектрометрии и термогравиметрии при температуре 950 К [121].

Наблюдаемые различия в экспериментальных данных, приведенные в табл. 2.4, могут быть вызваны совокупностью причин. Первая из них — различие в атмосферных условиях испарения образцов: в вакууме с остаточным давлением менее 10^{-3} Па и в потоке воздуха. Наличие кислорода при термогра-

виметрическом исследовании с более высокими парциальными давлениями по сравнению с высокотемпературным масс-спектрометрическим изучением могло привести к стабилизации оксидных фаз, а также к увеличению массы образцов при высоких температурах. Вторая возможная причина может быть связана с состоянием поверхности образца при термогравиметрическом подходе в отличие от равновесных исследований, выполненных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

Таблица 2.4. Сопоставление потерь массы образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ за 1 минуту, определенные методами высокотемпературной масс-спектрометрии (I) и термогравиметрии (II) при температуре 950 К [121]

№ образца	Содержание оксидов в образце, мол. %			Потери массы исследуемого образца. % от исходной массы	
	Bi_2O_3	P_2O_5	SiO_2	(I). $\times 10^1$	(II)*
1	26.8	41.9	31.2	3.0	$4.8 \cdot 10^{-2}$
2	39.0	42.9	18.1	5.1	$9.4 \cdot 10^{-4}$
3	50.6	41.7	7.7	2.9	$-2.1 \cdot 10^{-2}$
4	45.7	37.5	16.8	3.7	$8.7 \cdot 10^{-4}$
5	68.2	17.1	14.7	5.6	$-1.5 \cdot 10^{-3}$
6	72.7	12.8	14.5	8.7	0.0
7	83.0	6.3	10.7	32.3	$-2.3 \cdot 10^{-3}$
8	45.2	26.6	28.2	3.7	0.0
9	68.0	8.0	24.0	5.0	$-4.5 \cdot 10^{-3}$
10	78.4	6.2	15.4	13.3	$2.5 \cdot 10^{-2}$

* Значения со знаком «минус» соответствуют увеличению массы образца.

Третья возможная причина наблюдаемых расхождений могла быть вызвана процессами взаимодействия исследуемого образца системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ с материалом контейнера, молибденовой камеры, из которой выполнено испарение.

Аналогичные сопоставления значений потерь массы образцов, найденных при анализе различных условий испарения, характерных для указанных методов, могут быть полезны в дальнейшем для развития как теоретических, так и методических подходов изучения кинетики испарения неорганических материалов в зависимости от атмосферы и материала контейнера, а также от особенностей перехода в газовую фазу образцов при динамическом равновесии и испарения с открытой поверхности.

Успешное сочетание результатов метода дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и высокотемпературной масс-спектрометрии на примере определения стандартных термодинамических свойств образования гафнатов лантаноидов при высоких и комнатных температурах с использованием высокотемпературных данных, полученных масс-спектрометрическим эффузи-

онным методом Кнудсена, и теплоемкостей, измеренных методом ДСК, проиллюстрировано в работе [122]. Аналогичный методический подход сочетания экспериментальных методов ДСК и высокотемпературной масс-спектрометрии с привлечением сканирующей электронной микроскопии был реализован также при изучении многокомпонентных никелевых сплавов при определении активностей никеля, кобальта, хрома и алюминия в температурном интервале 1453–1573 К [123].

Преимущества масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена как дополнительного экспериментального подхода недавно были проиллюстрированы Фарлеем с сотрудниками [124] для К-Аг датирования земной коры с использованием изотопного метода двойного разбавления, например, образцов базальта из Вилуйских ловушек, Сибирь. Этот модифицированный подход может быть также использован в дальнейшем как наиболее точный метод датирования возраста поверхности Марса и других планет.

Принимая во внимание потенциальные возможности применения масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена для изучения процессов испарения и термодинамических свойств неорганических веществ, систем и материалов при высоких температурах, остро востребованных в современных технологиях, целесообразно подчеркнуть следующее.

Исследования последних десятилетий однозначно указывают на широкий спектр приложений рассматриваемого метода при рассмотрении фундаментальных проблем физической химии, геологии, планетологии, атомной энергетики, получения и эксплуатации материалов в авиационной и космической технике, в металлургии, стекловарении, электронике, технике связи.

Результаты проведенных исследований иллюстрируют возрастающую роль высокотемпературных масс-спектральных термодинамических исследований для дальнейшего развития методов расчета и прогнозирования фазовых равновесий неорганических систем в рамках подхода CALPHAD при разработке современных баз термодинамических данных и моделей, а также тестирования корректности расчетов, выполненных *ab-initio* квантово-химическими методами.

Литература к главе 2

1. Stolyarova V.L., Semenov G.A. Mass spectrometric study of vaporization processes of oxide systems / ed. by J. H. Beynon. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 434 p.
2. Stolyarova V.L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials // Russian Chemical Reviews. 2016. Vol. 85, no. 1. P. 60–80. <https://doi.org/10.1070/RCR4549> [Столярова В. Л. Масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 1. С. 60–80].
3. Столярова В. Л., Шилов А. Л. Перспективы развития высокотемпературной масс-спектрометрии для изучения неорганических материалов // Научное приборостроение. 2025. Т. 35, № 1. С. 22–40.
4. Семенов Г. А., Николаев Е. Н., Францева К. Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия, 1976.
5. Сидоров Л. Н., Коробов М. В., Журавлева Л. В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985.

6. Ионов Н. И. Ионизация молекул KJ, NaJ и CsCl электронами // Доклады Академии наук СССР. 1948. Т. 59, № 3. С. 467–469. URL: <https://elib.gstu.by/handle/220612/35753> (дата обращения: 17.10.2025).
7. Inghram M. G., Drowart J. *IMass Spectrometry Applied to High Temperature Chemistry* // Proceedings of International Symposium on High Temperature Technology. Asilomar, California. October, 1959. New York: McGraw-Hill, 1959. P. 219–240.
8. Miller M., Armatys K. Twenty Years of Knudsen Effusion Mass Spectrometry: Studies Performed in the Period 1990–2010 // *The Open Thermodynamics Journal*. 2013. Vol. 7 (Suppl1:M2). P. 2–9.
9. Balducci G., Ciccioli A., De Maria G., Hodaj F., Rosenblatt G. M. Teaching High-temperature materials chemistry at university // *Pure Applied Chemistry*. 2009. Vol. 81, no. 2. P. 299–338.
10. Казенас Е. К. Термодинамика испарения двойных оксидов. М.: Наука, 2004. 551 с.
11. Зайцев А. И., Могутнов Б. М., Шахпазов Е. Х. Физическая химия металлургических шлаков. М.: Интерконтакт Наука, 2008. 351 с.
12. Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D. High-Temperature Mass Spectrometry: Instrumental Techniques, Ionization Cross-Sections, Pressure Measurements, and Thermodynamic Data — (IUPAC Technical Report) // *Pure Applied Chemistry*. 2005. Vol. 77, no. 4. P. 683–737. <https://doi.org/10.1351/pac200577040683>
13. Hilpert K., Fresenius J. Potential of mass spectrometry for the analysis of inorganic high-temperature vapors // *Analytical Chemistry Journal*. 2001. Vol. 370. P. 471–478. <http://doi.org/10.1007/s002160100835>
14. Hastie J. W., Bonnell D. W., Schenk P. K. Development and application of very high temperature mass spectrometry. Vapor pressure determinations over liquid refractories // *Pure Applied Chemistry*. 2000. Vol. 72, no. 11. P. 2111–2126.
15. Hastie J. W., Bonnell D. W., Schenk P. K. Application of a new thermochemical measurement method for nuclear materials at temperatures beyond 3000 K // *Journal of Nuclear Materials*. 2001. Vol. 294, no. 1–2. P. 175–178. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00448-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00448-2)
16. Pflieger R., Sheindlin M., Colle J.-Y. Thermodynamics of Refractory Nuclear Materials Studied by Mass Spectrometry of Laser-Produced Vapors // *International Journal of Thermophysics*. 2005. Vol. 26. P. 1075–1093. <https://doi.org/10.1007/s10765-005-6686-8>
17. Copland E. H., Jacobson N. S. Measuring Thermodynamic Properties of Metals and Alloys // *Mass Spectrometry Handbook* / ed. by M. S. Lee. Chapter 48. P. 1143–1180. <https://doi.org/10.1002/9781118180730.ch48>
18. Ciccioli A., Gigli G. Investigation of New Intermetallic Bonds and Molecules by Knudsen Effusion Mass Spectrometry Integrated with ab Initio Calculations // *The Open Thermodynamics Journal*. 2013. Vol. 7 (Suppl 1: M8). P. 77–87.
19. Кудин Л. С., Иванов Д. А., Бутман М. Ф., Дунаев А. М. Новая методика определения абсолютных парциальных давлений ионов в насыщенном паре неорганических соединений // *Журнал неорганической химии*. 2011. Т. 56, № 8. С. 1382–1387.
20. Кудин Л. С. Масс-спектрометрия: учебное пособие. Иваново: Иванов. хим.-технол. ун-т, 2025. 364 с.
21. Дунаев А. М., Крючков А. С., Кудин Л. С., Бутман М. Ф. Автоматизированный комплекс для высокотемпературных исследований на базе масс-спектрометра МИ1201 // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2011. Т. 54, № 1. С. 73–77.
22. Kobertz D., Gugushev C., Muller M. Investigations at High Temperature in Both Equilibrium and Kinetic State with Knudsen Effusion Mass Spectrometry (KEMS) and a Skimmer Integrated Coupling System of Mass Spectrometer and Thermal Analysis (STAMS) // *The Open Thermodynamics Journal*. 2013. Vol. 7 (Suppl1:M7). P. 1–87.
23. Kobertz D., Muller M. Investigations at High Temperature with Molecular Beam Mass Spectrometry Under Equilibrium and Kinetic Conditions // *ECS Transactions*. 2013. Vol. 46, no. 1. P. 113–126. <https://doi.org/10.1149/04601.0113ecst>
24. Broz P., Sopousek J., Vrestal V., Pinkas J. Combination of Thermal Analysis and Knudsen Effusion Mass Spectrometry for Study of Metal Materials on Macro- and Nano-Scale // *ECS Transactions*. 2013. Vol. 46, no. 1. P. 69–76. <https://doi.org/10.1149/04601.0069ecst>

25. Colle J.-Y., Freis D., Benes O., M. Konings R. J. Knudsen Effusion Mass Spectrometry of Nuclear Materials: Applications and Developments // ECS Transactions. 2013. Vol. 46, no. 1. P.23–38. <https://doi.org/10.1149/04601.0023ecst>
26. Stolyarova V.L., Du Sichen, Seetharaman S. Application of a QMG-420 mass spectrometer for high temperature studies // Vacuum. 1995. Vol. 46, no. 8–10. P.871–874. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(95\)00060-7](https://doi.org/10.1016/0042-207X(95)00060-7)
27. Stolyarova V.L., Seetharaman S. Vaporization studies of oxide systems using QMS-420 mass spectrometer // Vacuum. 1998. Vol. 49, no. 3. P.161–165. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(97\)00171-1](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(97)00171-1)
28. Shilov A.L., Holappa L.E., Stolyarova V.L. The Knudsen effusion high temperature assembly for a quadrupole QMG-400 mass spectrometer // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1997. Vol.11, no. 13. P.1425–1429. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(19970830\)11:13<1425::AID-RCM6>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19970830)11:13<1425::AID-RCM6>3.0.CO;2-V)
29. Shilov A.L., Holappa L.E., Stolyarova V.L. A high temperature mass spectrometric study of Cu-Mg alloys // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1998. Vol. 12, no. 17. P.1133–1136. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(19980915\)12:17<1133::AID-RCM298>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19980915)12:17<1133::AID-RCM298>3.0.CO;2-G)
30. Shilov A.L., Holappa L. Mass spectrometric measurements of the gas phase composition over mould powder samples in vacuum conditions at 50–1550 °C // Steel Research International. 2006. Vol.77, no. 11. P.803–809.
31. Shilov A.L. Vaporizers for KEMS: Measurement Errors Depending on Their Design // ECS Transactions. 2013. Vol. 46, no. 1. P.187–190.
32. Nagai T., Maeda M. Thermodynamic Measurement of Phosphates by Double Knudsen Cell Mass Spectrometry // ECS Transactions. 2013. Vol. 46. P.313–318. <https://doi.org/10.1149/04601.0313ecst>
33. Heyrman M., Chatillon C. Methodological improvements in the multiple Knudsen cell mass spectrometry // Journal of Physics and Chemistry Solids. 2005. Vol.66, no. 2–4. P.376 –378. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.076>
34. Raj D.D.A., Viswanathan R., Manikandan P. The Design, Construction, and Testing of a Knudsen Effusion Mass Spectrometric System Suitable for Studies of Nuclear Fuel Materials // ECS Transactions. 2013. Vol. 46, no. 1. P.77–97. <https://doi.org/10.1149/04601.0077ecst>
35. Viswanathan R., Lakshimi Narasimhan T.S. Knudsen Effusion Mass Spectrometry for Study of Vaporization Chemistry // ECS Transactions. 2013. Vol.46, no. 1. P.153–171. <https://doi.org/10.1149/04601.0153ecst>
36. Chatillon C., Nuta I. Mass Spectrometric Studies of Non-Equilibrium Vaporizations in Knudsen Cells: A Way to the Determination of the Nature of Kinetic Processes // ECS Transactions. 2013. Vol. 46, no. 1. P.1–22. <https://doi.org/10.1149/04601.0001ecst>
37. Heyrman M., Chatillon C., Pisch A. Congruent vaporization properties as a tool for critical assessment of thermodynamic data: The case of gaseous molecules in the La-O and Y-O systems // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2004. Vol. 28, no. 1. P.49–63. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2004.03.001>
38. Shikhaleeva M.S., Stolyarova V.L. Study of the refractive index variation of glasses in the B₂O₃-SiO₂ system during isothermal evaporation // Journal of Optical Technology. 2003. Vol. 70, no. 1. P.58–59. <https://doi.org/10.1364/JOT.70.000058>
39. Галль Л. Н., Леднев В. А., Семенов Г. А., Столярова В. Л. Масс-спектрометры для высокотемпературных термодинамических исследований // Proceedings of the II International Symposium on High Temperature Mass Spectrometry. Plyos, Ivanovo, July 7–10, 2003 / eds L. S. Kudin, M. F. Butman, A. A. Smirnov. Иваново: Иванов. хим.-технол. ун-т, 2003. P.76–80.
40. Галль Р. Н., Галль Л. Н. Развитие масс-спектрометрического приборостроения: от СКБ АП АН СССР до ИАП РАН // Научное приборостроение. 2002. Т. 12, № 3. С.3–9. URL: <https://iairas.ru/mag/2002/abst3.php abst1> (дата обращения: 17.10.2025).
41. Сапрыгин А. В., Калашников В. А., Залесов Ю. Н., Артемьев В. А., Гусев В. П., Малеев А. Б., Новиков Д. В., Ковалев А. Ю., Утев Н. И., Кострюков А. М., Кисель В. С., Швецов С. И., Штань А. С., Кирьянов Г. И. Разработка первого российского масс-спектрометра для изотопного анализа гексафторида урана типа МТИ-350 Г // Аналитика и контроль. 2003. Т. 7, № 4. С.355–361.

42. Сапрыгин А.В., Калашников В.А., Залесов Ю.Н., Ковалев А.Ю., Малеев А.Б., Новиков Д.В. Результаты испытаний для целей утверждения типа масс-спектрометра МТИ-350 Г // Аналитика и контроль. 2003. Т. 7, № 4. С. 405–411.
43. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
44. Боганов А.Г., Черемисин И.И., Столярова В.Л. Усовершенствование ионного источника масс-спектрометра МС-1301 // Приборы и техника эксперимента. 1984. № 4. С. 147–149.
45. Боганов А.Г., Столярова В.Л., Черемисин И.И. Изучение испарения примесей в кремнеземе масс-спектрометрическим методом // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13, № 2. С. 242–246.
46. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение карбидов. М.: КРАСАНД, 2017. 800 с.
47. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения нитридов. М.: Ин-т металлург. и материаловед. им. А. А. Байкова РАН, 2021. 448 с.
48. Дружинина А.И., Тифлова Л.А., Монаenkova А.С., Горюнков А.А. Основные этапы развития термической лаборатории имени профессора В.Ф. Лугинина // Журнал физической химии. 2019. Т. 93, № 11. С. 1620–1627. <https://doi.org/10.1134/S0044453719110098>
49. Boltalina O.V., Ioffe I.N., Sorokin I.D., Sidorov L.N. Electron affinity of some endohedral lanthanide fullerenes // Journal of Physical Chemistry A. 1997. Vol. 101, no. 50. P. 9561–9563. <https://doi.org/10.1021/JP972643F>
50. Chilingarov N.S., Knot'ko A.V., Shlyapnikov I.M., Mazej Z., Kristl M., Sidorov L.N. Cerium tetrafluoride: sublimation, thermolysis, and atomic fluorine migration // Journal of Physical Chemistry A. 2015. Vol. 119, no. 31. P. 8452–8460. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b04105>
51. Chilingarov N.S., Zhirov M.S., Shmykova A.M., Martynova E.A., Glukhov L.M., Chernikova E.A., Kustov L.M., Markov V.Y., Iouts V.A., Sidorov L.N. Evaporation study of an ionic liquid with a double-charged cation // Journal of Physical Chemistry A. 2018. Vol. 122, no. 19. P. 4622–4627. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCA.8B02488>
52. Semavin K.D., Chilingarov N.S., Dorofeeva O.V., Skokan E.V., Kalinyuk D.A., Markov V.Y. Evaporation and thermal decomposition of 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride // Journal of Molecular Liquids. 2023. Vol. 380. Art. 121733. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121733>
53. Malkerova I.P., Belova E.V., Kayumova D.B., Alikhanyan A.S. Thermodynamic characteristics of alkali metal pivalates (CH₃)₃CCOOM (M=Li, Na, K, Rb, Cs) // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2023. Vol. 68, no. 5. P. 569–579. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600557>
54. Malkerova I.P., Makarevich A.M., Alikhanyan A.S., Kuz'mina N.P. Volatility and thermal stability of vanadyl β-diketonate complexes // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2017. Vol. 62, no. 6. P. 818–821. <https://doi.org/10.1134/S0036023617060134>
55. Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S. Thermodynamics of the heterogeneous equilibria in the In₂O₃-ZnO system by Knudsen effusion mass spectrometry // Journal of Alloys Compounds. 2019. Vol. 778, no. 1. P. 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.136>
56. Smirnov A.S., Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S. Thermodynamics of heterogeneous equilibria in the In-In₂O₃ system using Knudsen effusion mass spectrometry // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2022. Vol. 36, no. 6. Art. e9248. <https://doi.org/10.1002/RCM.9248>
57. Motalov V.B., Kudin L.S., Dunaev A.M., Butman M.F., Krämer K.W. Molecular and ionic sublimation of the lanthanide triiodides. Thermochemical properties of LnI₃ and Ln₂I₆ molecules and LnI₄⁻ and Ln₂I₇⁻ ions // International Journal of Mass Spectrometry. 2021. Vol. 465. Art. 116606. <https://doi.org/10.1016/J.IJMS.2021.116606>
58. Dunaev A.M., Motalov V.B., Kudin L.S., Butman M.F. Thermodynamic properties of the ionic vapor species over EMImNTf₂ ionic liquid studied by Knudsen effusion mass spectrometry // Journal of Molecular Liquids. 2016. Vol. 223, no. 11. P. 407–411. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2016.08.060>
59. Motalov V., Bencze L., Yin X., Spatschek R., Singheiser L. Measurement of thermodynamic activity of zirconia in yttria-stabilized zirconia electrolyte for solid oxide fuel cell application // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2019. Vol. 64, no. 2. P. 342–346. <https://doi.org/10.1016/J.CALPHAD.2019.01.010>
60. Шульц М.М., Столярова В.Л., Семенов Г.А. Термодинамические функции расплавов системы Na₂O-B₂O₃-GeO₂ // Доклады Академии наук СССР. 1979. Т. 246, № 1. С. 154–156.

61. Шульц М. М., Семенов Г. А., Столярова В. Л. Исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ масс-спектроскопическим методом // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15, № 6. С. 1002–1007.
62. Shultz M. M., Stolyarova V. L., Semenov G. A. Mass spectrometric study of thermodynamic properties and vaporization processes in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ glass forming melts // Journal of Non-Crystalline Solids. 1980. Vol. 38–39, no. 5. P. 581–586. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90499-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90499-8)
63. Knudsen Effusion Mass Spectrometry. URL: <https://www.massint.co.uk/kems/knudsen-effusion-ms.php> (дата обращения: 17.10.2025).
64. Buchler A., Stauffer J. L. Vaporization in the lithium fluoride-beryllium fluoride system // Thermodynamics. Vol. 1. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1966. P. 271–290. URL: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/44/073/44073941.pdf (дата обращения: 17.10.2025).
65. Nuta I., Chatillon C. Knudsen cell mass spectrometry using restricted molecular beam collimation. I. Optimization of the beam from the vaporizing surface // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2015. Vol. 29, no. 1. P. 10–18.
66. Stolyarova V. L. Review KEMS 2012 till 2017 // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2019. Vol. 64, no. 2. P. 258–266. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.12.013>
67. Jacobson N. S., Colle J.-Y., Stolyarova V. L., Markus T., Nuta I. Knudsen Effusion Mass Spectrometry: Current and Future Approaches // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2024. Vol. 38, no. 14. Art. e9744. <https://doi.org/10.1002/rcm.9744>
68. Radke M. J., Jacobson N. S., Copland E. H. Monte Carlo simulation of a Knudsen effusion mass spectrometer sampling system // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2017. Vol. 31, no. 12. P. 1041–1046.
69. Stolyarova V. L. High temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties and vaporization processes of oxide systems: Experiment and modeling // The Open Thermodynamics Journal. 2013. Vol. 7. Special Issue. P. 57–70. <https://doi.org/10.2174/1874396X01307010057>
70. Stolyarova V. L. Vaporization features of oxide systems studied by high temperature mass spectrometry // Journal of Nuclear Materials. 1997. Vol. 247, no. 1. P. 7–10. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00025-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00025-1)
71. Stolyarova V. L. A mass spectrometric study of the thermodynamic properties of oxide melts // Glass Physics and Chemistry. 2001. Vol. 27, no. 1. P. 3–15. <https://doi.org/10.1023/A:1009599502138> [Столярова В. Л. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств оксидных расплавов // Физика и химия стекла. 2001. Т. 27, № 1. С. 5–21].
72. Belton G. R., Fruehan R. J. The determination of activity by mass spectrometry. I. The liquid metallic systems iron-nickel and iron-cobalt // Journal of Physical Chemistry. 1967. Vol. 71, no. 5. P. 1403–1409.
73. Stolyarova V. L. Application of the Belton-Fruehan mass spectrometric method to study thermodynamic properties of oxide melts // Proceedings of the 5th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts'97. Sydney: Iron and Steel Society, 1997. P. 761–768.
74. Belton G. R., Suito H., Gaskell D. R. Free energies of mixing in the liquid iron-cobalt orthosilicates at 1450 °C // Metallurgical Transactions. 1973. Vol. 4, no. 11. P. 2541–2547. <https://doi.org/10.1007/BF02644256>
75. Belton G. R., Choudary U. V., Gaskell D. R. Thermodynamics of mixing in molten sodium-potassium silicates // The Physical Chemistry of Process Metallurgy — The Richardson Conference. London: Institute of Mining and Metallurgy, 1974. P. 247–253.
76. Choudary U. V., Gaskell D. R., Belton G. R. Thermodynamics of mixing in Molten Sodium-Potassium Silicates at 1100 °C: The Effect of Calcium Oxide Addition // Metallurgical Transactions B. 1977. Vol. 8, no. 1. P. 67–71. <https://doi.org/10.1007/BF02656353>
77. Kowalska M., Skudlarski K., Botor J. The Thermodynamic activity of SiO_2 in $\{x_1\text{Cu}_2\text{O}-x_2\text{K}_2\text{O}-(1-x_1-x_2)\text{SiO}_2\}$ (I) at 1373 K // Journal of Chemical Thermodynamics. 1986. Vol. 18, no. 10. P. 997–1002.
78. Kowalska M., Skudlarski K., Botor J. The Thermodynamic activity of SiO_2 in $x_1\text{Cu}_2\text{O}-x_2\text{Na}_2\text{O}-(1-x_1-x_2)\text{SiO}_2$ (I) at 1373 K // Journal of Chemical Thermodynamics. 1988. Vol. 20, no. 2. P. 143–148. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(88\)90149-8](https://doi.org/10.1016/0021-9614(88)90149-8)

79. Stolyarova V. L., Shornikov S. I., Ivanov G. G., Shultz M. M. High Temperature Mass Spectrometric study of thermodynamic properties of the CaO-SiO₂ system // Journal of the Electrochemical Society. 1991. Vol. 138, no. 12. P. 3710–3714. <https://doi.org/10.1149/1.2085485>
80. Столярова В. Л., Шорников С. И. Масс-спектрометрическое исследование относительной летучести и термодинамических свойств системы CaO-Al₂O₃-SiO₂ // Аморфно-кристаллические материалы: синтез, структура, свойства, применение: сб. науч. тр. М., 1991. С. 63–69.
81. Stolyarova V. L. High temperature mass spectrometric study of oxide systems and materials // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1993. Vol. 7, no. 11. P. 1022–1032. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290071112>
82. Plante E. R., Hastie J. W., Kowalska M. Activity of FeO in the FeO-MgO-SiO₂ System Determined by High Temperature Mass Spectrometry // ISIJ International. 1992. Vol. 32, no. 12. P. 1276–1279.
83. Lukas W., Chatillon C., Alibert M. The thermodynamic activity of LiReO₄-CsReO₄ system as determined by mass spectrometry // Journal of the Less-Common Metals. 1979. Vol. 66, no. 2. P. 211–217.
84. Lucas W., Kowalska M. Thermodynamic activities of components of the KReO₄-RbReO₄ system determined by mass spectrometry // Polish Journal of Chemistry. 1980. Vol. 54. P. 893–900.
85. Шульц М. М., Столярова В. Л., Семенов Г. А. Исследование термодинамических свойств расплавов системы 2NaBO₂-B₂O₃ масс-спектроскопическим методом // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5, № 1. С. 42–51.
86. Шульц М. М., Семенов Г. А., Столярова В. Л., Шахматкин Б. А. Термодинамические функции в системе Na₂O-GeO₂ при температурах 1330–1540 К // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5, № 6. С. 651–558.
87. Семенихин В. И., Сорокин Т. Д., Юрков Л. Ф., Сидоров Л. Н. Молекулярный состав пара и активности компонентов расплавов системы PbO-B₂O₃ // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13, № 4. С. 542–547.
88. Семенихин В. И., Сорокин Т. Д., Юрков Л. Ф., Сидоров Л. Н. Масс-спектральное термодинамическое исследование расплавов системы PbO-ZnO-B₂O₃ // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13, № 5. С. 672–676.
89. Stolyarova V. L., Shornikov S. I., Ivanov G. G., Shultz M. M. Mass spectrometric study of vaporization processes and thermodynamic properties in the GeO₂-P₂O₅ system // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1990. Vol. 4, no. 12. P. 510–512. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290041208>
90. Kato Y., Asano M., Harada T., Mizutani Y. Thermodynamic study in the rubidium boron dioxide-cesium boron dioxide system by mass spectrometric Knudsen effusion method // Shitsuryo Bunseki. 1992. Vol. 40, no. 4. P. 225–230.
91. Kato Y., Asano M., Harada T., Mizutani Y. Mass-spectrometric study of the thermodynamic properties of {xRbBO₂+(1-x)CsBO₂} // Journal of Chemical Thermodynamics. 1992. Vol. 24, no. 10. P. 1033–1038.
92. Rammensee W., Fraser D. G. Determination of activities in silicate melts by Knudsen cell mass spectrometry. I. The system NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈ // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1982. Vol. 46, no. 11. P. 2269–2278.
93. Fraser D. G., Bottinga J. The mixing properties of melts and glasses in the system NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈. Comparison of experimental data obtained by Knudsen cell mass spectrometry // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1985. Vol. 49, no. 6. P. 1377–1381.
94. Rogez J., Chastel R., Bergman C., Castanet R., Mathieu J.-C. Etude thermodynamique du systeme albite orthose par calorimetrie de dissolution et effusion de Knudsen couple a un spectrometre de masse // Bulletin of Mineral Research and Exploration. 1983. Vol. 106, no. 1–2. P. 119–128.
95. Fraser D. G., Rammensee W., Jones R. H. The mixing properties of melts in the system NaAlSi₂O₆ determined by Knudsen Cell Mass Spectrometry // Bulletin of Mineral Research and Exploration. 1983. Vol. 106, no. 2. P. 111–117.
96. Fraser D. G., Rammensee W., Hardwick A. Determination of the mixing properties of molten silicates by Knudsen cell mass spectrometry. II. The system (Na-K)AlSi₅O₁₂ // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1985. Vol. 49, no. 2. P. 349–360.
97. Rammensee W., Fraser D. G. The effect of changing Si/Al ratio on the mixing of melts in the system NaAlSiO₄-KAlSiO₄-SiO₂ // Chemical Geology. 1987. Vol. 62, no. 2. P. 103–110.

98. Fraser D.G., Rammensee W. Determination of the mixing properties of granitic and other aluminosilicate melts by Knudsen cell mass spectrometry // *Magmatic Processes: Physicochemical Principles*. Washington, D. C.: Geochemical Society, University Park, 1987. P.401–410.
99. Belov A.N., Lopatin S.I., Semenov G.A. Mass spectrometric study of incongruent vaporization of Lu_2O_3 and the $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Lu}_2\text{O}_3$ solid solutions // *Журнал физической химии*. Т. 55, № 4. С.932–937.
100. Belov A.N., Semenov G.A. Mass spectrometric study of stabilized oxides from the $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1980. Т. 16, № 12. С.2200–2204.
101. Omori Y., Sanbongi K. Activity of CaO in slag of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*. 1961. Vol. 25, no. 2. P.139–143.
102. Sharma R. A., Richardson F.D. The solubility of calcium sulphide and activities in lime-silica melts // *Journal of Iron and Steel Institute*. 1962. Vol. 200, no. 5. P.373–379.
103. Rein R. H., Chipman J. Activities in liquid solution $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ // *TMS-AIME*. 1965. Vol. 233, no. 2. P.415–425.
104. Kay D. A. R., Tajlor J. Activity of silica in lime-alumina-silica system // *Transaction of Faraday Society*. 1960. Vol. 56, no. 9. P.1372–1386.
105. Cho S.-W., Suito H. Assessment of Aluminium-Oxygen Equilibrium in Liquid Iron and Activities in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Slags // *ISIJ International*. 1994. Vol. 34, no. 2. P.177–185.
106. Sakawa M., Whiteway S. G., Masson C. R. Activity of FeO in the Ternary System $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO}$ and Constitution of SiO_2 // *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*. 1978. Vol. 18, no. 3. P.173–176.
107. Taylor C. R., Chipman J. Equilibria of Liquid Iron and Simple Basic and Acid Slags in a Rotating Induction Furnace // *Transaction of the AIME*. 1943. Vol. 154, no. 1. P.228–247.
108. Шахматкин Б. А., Шульц М. М. Термодинамические функции стеклообразующих расплавов системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ в интервале температур 700–1000 °С // *Физика и химия стекла*. 1978. Т. 4, № 3. С. 271–277.
109. Ostvold T., Kleppa O. J. Thermochemistry of liquid borates. II. Partial enthalpies of solution of Boric oxide in its liquid mixtures with lithium, sodium and potassium oxides // *Journal of Inorganic Chemistry*. 1970. Vol. 9, no. 6. P.1395–1400.
110. Kohsaka S., Sato S., Yokokawa T. E.m.f. measurements on molten mixtures of sodium oxide+germanium dioxide // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 1978. Vol. 10, no. 2. P.117–127.
111. Fun M., Muller F., Wilsman W. Thermochemistry and structure of the liquid $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ system // *Thermochimica Acta*. 1993. Vol. 224, no. 1. P.19–32.
112. Hideaki S., Yougi J., Massayasu O. Activities of lead oxide in the melts $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ and $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Li, Na, K}$) // *Transaction of the Japan Institute of Metals*. 1976. Vol. 17, no. 12. P.818–827.
113. Kapoor M. J., Froberg M. G. Thermodynamic properties of the system $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1968. Vol. 7, no. 4. P.191–198.
114. Sidorov L.N., Korobov M.V. Some remarks about the application of the Gibbs-Duhem equation in high temperature mass spectrometry // *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*. 1974. Vol. 15, no. 3. P.347–349.
115. Berkowitz J., Chapka W.A. Composition of vapours in equilibrium with salts at high temperatures // *Annals of the New York Academy of Sciences*. 1960. Vol. 79, no. 11. P.1073–1075.
116. Kablov E.N., Folomeikin Yu.I., Stolyarova V.L., Lopatin S.I. Mass-spectrometric study of vaporization of high refractory ceramics // *Doklady Physical Chemistry*. 2015. Vol. 463, no. 1. P.150–153. <http://doi.org/10.1134/S0012501615070039> [Каблов Е. Н., Фоломейкин Ю. И., Столярова В. Л., Лопатин С. И. Масс-спектрометрическое исследование испарения керамики высшей огнеупорности // *Доклады Академии наук*. 2015. Т. 463, № 1. С. 63–66].
117. Shul'ts M.M., Archakov I.Y., Sazonova M.V., Stolyarova V.L. Evaporation processes of borosilicate glass melts and glass-silicate coatings // *Soviet Journal of Glass Physics and Chemistry*. 1991. Vol. 16, no. 2. P.158–167 [Шульц М. М., Арчаков И. Ю., Сазонова М. В., Столярова В. Л. Процессы испарения расплавов боросиликатного стекла и стеклосилицидного покрытия // *Физика и химия стекла*. 1990. Т. 16, № 2. С. 276–285].
118. Stolyarova V.L., Archakov I. Yu., Shultz M.M., Gordeev I. Yu., Yakushin M.I. Vaporization processes of borosilicate coatings studied by high temperature mass spectrometry and using induction

plasma generator // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1993. Vol.7, no. 3. P.127–131. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290070203>

119. Sevastyanov V.G., Simonenko E. P., Simonenko N. P., Kuznetsov N. T., Stolyarova V.L., Lopatin S.I. Synthesis, vaporization and thermodynamics of ceramic powders based on the Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 system // *Materials Chemistry and Physics*. 2015. Vol.153, no. 1. P.78–87. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.12.037>

120. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A. High temperature study of oxide systems: thermal analysis and Knudsen effusion mass spectrometry // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020. Vol.94, no. 13. P.17–24. <https://doi.org/10.1134/S0036024420130257>

121. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Ugolkov V.L. Simultaneous thermal analysis of samples in the Bi_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 system: Comparison with KEMS data // *Thermochimica Acta*. 2020. Vol.685, no. 3. Art. 178531. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178531>

122. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Shilov A.L., Zvereva I. A., Simonenko E. P., Simonenko N. P. Thermodynamic properties of lanthanum, neodymium, gadolinium hafnates ($Ln_2Hf_2O_7$): Calorimetric and KEMS studies // *Journal of Materials Research*. 2019. Vol.34, no. 19. P.3326–3336. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.206>

123. Spathara D., Segeev D., Kobertz D., Muller M., Putman D., Warnken N. Thermodynamic study of single crystal, Ni-based superalloys in the $\gamma + \gamma'$ two-phase region using Knudsen Effusion Mass Spectrometry, DSC and SEM // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol.870, no. 7. Art.159295. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159295>

124. Farley K.A., Hurowitz J.A., Asimow P.D., Jacobson N.S., Cartwright J.A. A double-spike method for K-Ar measurement: A technique for high precision in situ dating on Mars and other planetary surfaces // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2013. Vol.110, no. 2. P.1–12.

Глава 3

Особенности процессов испарения оксидных систем

Поиски путей получения новых материалов с заданными свойствами неразрывно связаны с прогрессом в энергетике, металлургии, приборо- и ракетостроении, а также с решением проблем охраны окружающей среды. В настоящее время наиболее перспективными материалами, отвечающими требованиям современной техники, являются именно оксидные, для которых характерны сверхпрочность, тугоплавкость, термическая устойчивость. Однако при высоких температурах условия синтеза, исследования и эксплуатации оксидных стекол, керамики и покрытий значительно усложняются из-за избирательного испарения компонентов, приводящего, в частности, к изменению физико-химических свойств.

Как следует из предыдущей главы, метод высокотемпературной масс-спектрометрии позволяет получить уникальную информацию о составе газовой фазы над неорганическими системами и материалами [1]. Рассмотрим более подробно некоторые этапы изучения испарения бинарных и многокомпонентных оксидных систем, уделив некоторое внимание закономерностям, характерным для перехода в газовую фазу молекулярных форм пара систем, образованных различными химическими соединениями.

Как следует из табл. 3.1, благодаря высокотемпературным масс-спектрометрическим исследованиям в последние десятилетия накоплен значительный экспериментальный материал о процессах испарения и термодинамических свойствах бинарных стеклообразующих систем [1–64].

Начиная еще с работы Престона и Тернера [65] изучение процессов испарения при рассмотрении стеклообразующих систем представляет значительный интерес. По-видимому, одной из первых работ в этом направлении, предвосхитившей возможность применения метода высокотемпературной масс-спектрометрии к оксидным системам, было изучение летучести компонентов глазури с применением спектрографа [66]. Еще в 1940 г. Х.К.Харрисон с коллегами определил температуры начала испарения оксидов бора при 723 К, хрома при 1273 К из глазурей, содержащих оксиды калия, натрия, кальция, свинца, цинка, алюминия, кремния, бора и хрома. Было показано также, что при испарении глазурей с высоким содержанием кальция и незначительным содержанием оксидов бора и свинца летучесть B_2O_3 выше, чем PbO .

Вопросы получения и применения стекол и стеклообразующих оксидных расплавов неразрывно связаны с изучением процессов испарения оксидных систем при высоких температурах. Однако результаты наиболее ранних работ, в которых изучены давления пара и энтальпии испарения компонентов оксидных расплавов различными методами высокотемпературной химии весьма противоречивы. Так существенно различны значения давлений молекулярных

Таблица 3.1. Бинарные стеклообразующие системы, изученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии [1–64]: соответствующие бинарные системы могут быть найдены на пересечении строк и столбцов

Оксиды	SiO ₂	GeO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅
Li ₂ O	[2, 3]		[1]	[1]
Na ₂ O	[4–9]	[24–27]	[25–27, 34]	[51]
K ₂ O	[7, 10]		[1]	[1]
Cs ₂ O	[11]		[1]	[1]
BeO			[35]	[52–54]
MgO	[12–14]		[36]	[52–54]
CaO	[15]		[37–38]	[52–54]
SrO	[43]		[39–43]	[52–54]
BaO	[16]	[28]	[44–47]	[52–54]
ZnO			[48]	[55]
B ₂ O ₃	[17–19]	[25–27, 29–31]		[1]
SiO ₂		[5, 20]	[17–19]	[64]
GeO ₂	[5, 20]		[25–27, 29–31]	[56, 57, 64]
PbO	[21]		[49]	[58, 59]
Sb ₂ O ₃		[32]		
Bi ₂ O ₃		[33]	[50]	
MnO	[22]			
FeO	[23]			[58, 59]
Al ₂ O ₃	[22, 23, 60, 61]		[62, 63]	[1]

форм пара, полученные в системе Na₂O-B₂O₃ динамическим методом с напуском азота М, эффузионным методом Кнудсена [67] и при определении скорости испарения [68]. Рассмотрим эти данные более подробно на примере испарения расплава, содержащего Na₂O·2B₂O₃.

Определяя потери в весе при испарении дибората натрия при температурах 1423–1673 К, авторы [69] пришли к выводу, что в паре содержится (масс.%) 51,6 Na₂O и 48,4 B₂O₃. Давление пара было определено из предположения, что при испарении в газовую фазу переходит (масс.%) 30,1 Na₂O и 69,9 (масс.%) 51,6 Na₂O·2B₂O₃. Этот вывод подвергается сомнению в работе [67], так как состав газовой фазы можно представить лишь в соответствии с составом конденсированной фазы, в которой оксиды натрия и оксид бора находятся в соотношении (масс. %) 30,8 Na₂O и 69,2 B₂O₃. В работе [68] измерена летучесть Na₂O·2B₂O₃, определен химический состав пара и сделан вывод о том, что при температуре 1473 К степень разложения дибората натрия невелика, а при 1673 К пар содержит 30 % NaBO₂. Авторы [70] измерили потери в весе при испарении расплава, содержащего Na₂O·2B₂O₃, при 1673 К и предположили, что это соединение испаряется с разложением на B₂O₃ и NaBO₂. По результатам химиче-

ского анализа конденсата, собранного при испарении ряда расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, в работе [71] сделано заключение о том, что состав расплавов изменяется с температурой.

В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ также наблюдалось расхождение результатов, полученных эффузионным методом Кнудсена [72] и определением давления пара (по изменению веса конденсата) [65].

Таким образом, причина отмеченных расхождений в определении значений давлений пара в работах [67–72] состояла в недостатке, общем для всех указанных исследований, в отсутствии достоверных данных о составе газовой фазы над расплавами систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

Как уже отмечалось, одним из достоинств метода высокотемпературной масс-спектрометрии является возможность получения этой информации, т.е. идентификация состава газовой фазы в зависимости от температуры.

Пиасенте и Матоушек [4] одними из первых применили масс-спектрометрический метод для исследования стеклообразующих систем для изучения состава пара над расплавом, содержащим $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. Результаты этой работы подтвердили данные [72] и позволили указать на погрешности, допущенные в [65].

Ввиду того, что процессы испарения индивидуальных оксидов, солей и сложных оксидных систем уже детально обсуждены в монографиях [73–75], в данном обзоре остановимся на особенностях процессов испарения расплавов силикатных, германатных, боратных и фосфатных систем. Из-за отсутствия ряда экспериментальных данных пока нет единой теории, позволяющей однозначно предсказывать состав пара даже над индивидуальными оксидами при высоких температурах. Однако чрезвычайно интересен как для теории, так и для практики вопрос о закономерностях изменения состава газовой фазы при испарении стеклообразующих расплавов. Решение этого вопроса в первую очередь связано с данными об изменениях состава пара над индивидуальными оксидами в зависимости от температуры [73].

Результаты масс-спектрометрических исследований процессов испарения силикатных [2–23, 43, 60, 61], табл. 3.2, и германатных [5, 20, 24–33], табл. 3.3, расплавов свидетельствуют о наличии в паре молекулярных форм, характерных для перехода в газовую фазу индивидуальных оксидов.

Расплавы щелочно-силикатных систем, как правило, испаряются с диссоциацией, как и индивидуальные оксиды, на атомы щелочных металлов и кислорода с соответствующим остатком в конденсированной фазе. По аналогии с системой $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ сходного поведения, по-видимому, можно ожидать и от расплавов щелочно-германатных систем, с одновременным переходом в газовую фазу и монооксида германия. Однако при испарении расплавов силикатных и германатных систем по сравнению с индивидуальными оксидами наблюдается понижение степени ассоциации газообразных молекул оксидов в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$, $\text{GeO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_3$, $\text{PbO}-\text{SiO}_2$. Например, в работе [33] установлено, что в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ при температуре 1100 К отношение парциальных давлений основных компонентов пара (p_i) составляет $p(\text{Bi}):p(\text{O}_2):p(\text{BiO}):p(\text{Bi}_4\text{O}_6):p(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 1:0.3:0.1:0.05:0.02$, а по мере уменьшения мольной доли Bi_2O_3 содержание

Таблица 3.2. Состав пара и термодинамические свойства силикатных расплавов, изученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии [2–23, 43, 60, 61]

Система	Температура, К	Материал камеры	Состав пара	Термодинамические функции, определенные в работе	Литературная ссылка
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	1278–1553	Mo, MgO , Re, Ta	Na , O_2	p_b , $\Delta H_{v,i}$	[4]
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1163–1923	Mo	Na , O_2	$\Delta H_{v,i}$, ΔH_f	[5]
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1373–1623	Pt	Na , O_2	p_b , $\Delta H_{v,i}$, a_b , f_i	[6]
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$	1351–1540	C	Na , O_2	p_b , $\Delta H_{v,i}$	[7]
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1205–1423	Mo	Na , O_2	p_b , $\Delta H_{v,i}$, $\Delta \mu_b$, ΔG , ΔH	[8]
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1300–1500	Pt	Na , O_2	$p(\text{O}_2)$, a (Na_2O)	[9]
$\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$	1333–1538	C	K , O_2	p_b , $\Delta H_{v,i}$, a_b	[7]
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1300–1800	Pt	K , O_2	p_b , $\Delta H_{v,i}$, a_b	[10]
$\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	900–1100	Mo	Cs , O_2	p_i	[11]
$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1873 1973	Pt-Rh Pt-Ir	SiO , Mg	a_i	[12–14]
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1933–2133	W	Ca , CaO , SiO , SiO_2 , O , CaSiO_3 , (WO_3 , WO_2)	p_i , $\Delta H_{v,i}$, ΔG , a_i	[15]
$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$			Ba , SiO , BaO		[16]
$\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	1390–1590	Pt Mo	B_2O_3	a_i	[17]
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	1873–2073	Mo	SiO , SiO_2 (MoO_2 , MoO_3)	p_b , $\Delta H_{v,i}$, $\Delta \mu_b$, ΔG , ΔH , ΔH_i	[18, 19]
	1833–1933	Mo	SiO , SiO_2 , Al , AlO , Al_2O , O	a_i	[22, 23]
$\text{GeO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	1373–1453 1170–1514 1800–2000	Pt Al_2O_3	GeO , O_2 GeO , O_2 GeO , O_2 , SiO , SiO_2	p_b , ΔG , a_i	[61]
				p_b , $\Delta H_{v,i}$, a_b , $\Delta \mu_b$, ΔG , ΔH , ΔH_i , $\Delta H_{v,i}$	[20] [5]
$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$	1173	Pt, ZrO_2	PbO , Pb_2O_2	a_i	[21]
$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$	1673–1723	Mo	Mn , MnO , SiO , SiO_2 , (MoO_3 , MoO_2)	a_i	[22]
$\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	1673	Mo	Fe , FeO , SiO , SiO_2 , MoO_3 , MoO_2	a_i	[23]

Таблица 3.3. Состав пара и термодинамические свойства германатных расплавов, изученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии [5, 20, 24–33] (обозначения, как и в табл. 3.2)

Система	Температура, К	Материал камеры	Состав пара	Термодинамические функции, определенные в работе	Литературная ссылка
Na ₂ O-GeO ₂	1390–1590	Pt	Na, GeO, O ₂	$a_i, p_i, \Delta H_{v,i}, \Delta \mu_i, \Delta G, \Delta H, \Delta H_i$	[24–27]
BaO-GeO ₂	1670–1788	Mo	BaGeO ₂ , BaO, GeO	$p_i, \Delta H_f$	[28]
B ₂ O ₃ -GeO ₂	1390–1490	Pt	B ₂ O ₃ , GeO, O ₂	$p_i, \Delta H_{v,i}, a_i, f_i, \Delta \mu_i, \Delta G, \Delta H, \Delta H_i$	[25–27, 29–31]
GeO ₂ -SiO ₂	1373–1453	Pt	GeO, O ₂	$p_i, a_i, \Delta H_{v,i}, \Delta \mu_i, \Delta G, \Delta H, \Delta H_i$	[20]
	1170–1514		GeO, O ₂	$\Delta H_{v,i}$	[5]
	1800–2000	Al ₂ O ₃	GeO, O ₂ , SiO, SiO ₂		
P ₂ O ₅ -GeO ₂	1423	Pt	GeO, O ₂ , GePO ₃ , PO ₂ , P ₄ O ₁₀	$p_i, a_i, \Delta \mu_i, \Delta G$	[56, 57]
Bi ₂ O ₃ -GeO ₂	1090–1260	Pt	GeO, O ₂ , Bi, BiO, Bi ₄ O ₆ , Bi ₂ Sb ₄ O ₆ , Sb ₃ O ₃ , Sb ₂ O ₄ , Sb ₂ O ₂	p_i	[33]
Sb ₂ O ₃ -GeO ₂	650–740 950–1150	Ta, W	Sb ₄ O ₆ , Sb ₃ O ₃ , Sb ₂ O ₄ , Sb ₂ O ₂ , GeO, O ₂	$p(\text{Sb}_4\text{O}_6)$	[32]

многоатомных молекул существенно уменьшается и находится на пределе чувствительности прибора. Сопоставление состава газовой фазы над расплавами индивидуального оксида свинца и системы PbO-SiO₂ [73, 21] показывает, что степень полимеризации PbO понижается от четырех до двух. В паре над системой MgO-SiO₂ возрастает склонность к диссоциации диоксида кремния по сравнению с индивидуальным оксидом с образованием монооксида кремния и кислорода [12–14]. Образование газообразных соединений в паре (типа кислородсодержащих солей) над расплавами германатных и силикатных систем, как следует из результатов работ [2–33, 60, 61], не характерно.

Однако весьма существенным фактором при образовании новых газообразных соединений является соотношение летучестей индивидуальных оксидов. В случаях, когда они близки, возможна идентификация в паре новых молекул, как, например, в системе SrO-B₂O₃-SiO₂ соединения SrSiO [43], в системе CaO-SiO₂ соединения CaSiO₃ [15] и в системе BaO-GeO₂ соединения BaGeO₂ [28]. Это может быть, с одной стороны, исключением, а с другой — и в совокупности с информацией о существовании газообразных молекул KSiO [76], Li₂SiO₃ [2, 3,

74], AlSiO [61, 77] — позволяет надеяться, что аналогичных соединений в паре над силикатными и германатными системами может быть найдено значительно больше, особенно при температурах выше 1600 К.

Отличительной особенностью боратных расплавов является испарение ассоциатов индивидуальных оксидов в виде мономеров и димеров, табл. 3.4. Образование новых газообразных молекул было отмечено не только в щелочно-боратных системах [1, 25–27, 34], но и в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ и $\text{PbO--B}_2\text{O}_3$: Bi_2BO_4 , Bi_3BO_6 , BiBO_3 , $\text{Pb}_n\text{O}_n\text{BO}$ и $\text{Pb}_n\text{O}_n\text{B}_2\text{O}_3$ ($n = 1 - 5$) [49, 50]. Если по вопросу о характере испарения компонентов щелочно-боратных систем не существует разногласий, то данные о составе газовой фазы над расплавами боратов щелочноземельных металлов неоднозначны. Состав пара над системами $\text{MO--B}_2\text{O}_3$ (где $\text{M} = \text{Be, Mg, Ca, Sr, Ba}$) зависит не только от химической природы оксида-модификатора, но и от соотношения молярных долей $\text{MO}:\text{B}_2\text{O}_3$ [35–47].

Следует отметить, что испарение оксида бора характерно для всех отмеченных систем. Однако наличие в газовой фазе над системой $\text{BeO--B}_2\text{O}_3$ только молекулы типа $\text{M}(\text{BO}_2)_2$, ее частичная диссоциация в паре над системами $\text{MgO--B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO--B}_2\text{O}_3$ с образованием MBO_2 и M , отсутствие молекулы этого типа в системе $\text{SrO--B}_2\text{O}_3$ пока не нашли объяснения и не обсуждались. Тем не менее, отметим возможность влияния температуры на константу равновесия реакций протекающих с участием газовой фазы, которые могут приводить к изменению состава пара в системах типа $\text{MO--B}_2\text{O}_3$ (где $\text{M} = \text{Be, Mg, Ca, Sr, Ba}$).

Данные о масс-спектрометрических исследованиях процессов испарения расплавов фосфатных систем немногочисленны [1, 51–59, 64], табл. 3.5. В паре над фосфатными расплавами найдены как молекулярные формы, соответствующие испарению индивидуальных оксидов, составляющих систему, так и новые соединения типа газообразных солей-ассоциатов (NaPO_3 , NaPO_2 , CaPO_2 , SrPO_2 , BaPO_2 , GePO_3) и субоксиды фосфора (PO , PO_2). Детальный обзор процессов испарения фосфатных систем выполнен в работе [54].

Рассмотрим некоторые результаты изучения термодинамических свойств бинарных расплавов, которые будут необходимы для дальнейшего обсуждения закономерностей процессов их испарения в данной главе. Несмотря на то что достаточно подробно изучены процессы испарения бинарных силикатных, германатных, боратных и фосфатных расплавов, табл. 3.1, систематическое исследование термодинамических свойств проводилось лишь в некоторых из них. Поэтому в данном обзоре будут рассмотрены только работы, в которых были определены парциальные давления пара (p_i), энтальпия испарения компонентов (ΔH_{vi}), активности (a_i), коэффициенты активности (f_i) и химические потенциалы компонентов ($\Delta\mu_i$), энергии Гиббса (ΔG), а также интегральная энтальпия (ΔH) и парциальные энтальпии (ΔH_i) образования расплавов стеклообразующих систем.

Известные с XV в. до н.э. в Древнем Египте силикатные стекла и по сей день составляют 90 % промышленного производства, поэтому и неудивительно, что изучение расплавов системы $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2$ масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена проведено во многих исследованиях [4–9], табл. 3.2. Помимо практической значимости данной системы

Таблица 3.4. Состав пара и термодинамические свойства боратных расплавов, изученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии [25–50, 62,63] (обозначения, как и в табл. 3.2)

Система (x_i — мольная доля B_2O_3)	Температура, К	Материал камеры	Состав пара	Термодинамические функции, определенные в работе	Литературная ссылка
$Na_2O-B_2O_3$	1248 1373	Pt	$NaBO_2$, $(NaBO_2)_2$, $NaBO_2$, $(NaBO_2)_2$, B_2O_3	p_i , a_i , $\Delta H_{v,i}$, $\Delta \mu_i$, ΔG , ΔH_i	[25–27, 34]
$BeO-B_2O_3$ $0 \leq x_i \leq 1$	1180–1563	Pt, Ni	$(BeBO_2)_2$, B_2O_3	p_i , a_i , $\Delta H_{f,i}$	[35]
$MgO-B_2O_3$ $x_i = 0.06$	1600–2000	W	$MgBO_2$, $(MgBO_2)_2$, B_2O_3 , Mg		[36]
$SrO-B_2O_3$ $x_i = 0.33, 0.50, 0.67$	1300–1442	Pt	$SrBO_2$, $(SrBO_2)_2$, B_2O_3 , Sr, B_2O_2	p_i , $\Delta H_{v,i}$	[39–43]
$BaO-B_2O_3$ $0 \leq x_i \leq 0.5$	1473	Pt	$BaBO_2$, $(BaBO_2)_2$, B_2O_3	p_i , a_i	[44, 47]
$x_i = 0.25$	1434–1630	Pt	$BaBO_2$, $(BaBO_2)_2$, B_2O_3 , BO	p_i , $\Delta H_{v,i}$	[45, 46]
$ZnO-B_2O_3$	1250–1484	Pt	B_2O_2 , B_2O_3 , BO, O_2 , BO_2 , ZnO, Zn	p_i , a_i , $\Delta H_{v,i}$	[48]
$B_2O_3-Al_2O_3$	1248–1850	Mo	B_2O_3	p_i , a_i , $\Delta H_{v,i}$	[62, 63]
$B_2O_3-GeO_2$	1390–1490	Pt	B_2O_3 , GeO, O_2	p_i , $\Delta H_{v,i}$, a_i , $\Delta \mu_i$, ΔG , ΔH	[25, 27, 29–31]
$B_2O_3-SiO_2$	1390–1590	Pt Mo	B_2O_3	p_i , $\Delta H_{v,i}$, a_i , $\Delta \mu_i$, ΔG , ΔH	[17–19]
$PbO-B_2O_3$	1050–1482	Pt	Pb , O_2 , PbO, P_2O_2 , B_2O_3 , $PbBO_2$, Pb_3BO_4 , PbB_4O_6 , $Pb_2B_2O_5$	p_i , $\Delta H_{v,i}$, a_i , f_i	[49]
$Bi_2O_3-B_2O_3$	1120–1310	Pt	Bi_4O_6 , Bi_3O_4 , Bi_2O_3 , Bi_2O_2 , Bi_2O , BiO , Bi , O_2 , $BiBO_2$, Bi_2BO_4 , $Bi_3BO_6(BiBO_3)$	$\Delta H_{f,i}$, a_i , $\Delta \mu_i$, ΔG	[50]

Таблица 3.5. Состав пара и термодинамические свойства фосфатных расплавов, изученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии [1, 51–59, 64]
(обозначения, как и в табл. 3.2)

Система	Температура, К	Материал камеры	Состав пара	Термодинамические функции, определенные в работе	Литературная ссылка
$\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$	1200–1400	Pt	NaPO_3 , Na, O_2 , NaPO_2 , PO_2	p_i , a_i	[51]
$\text{MO}-\text{P}_2\text{O}_5$ (M= Be, Mg, Ca, Sr, Ba)	1800–2000	W	P_4O_{10} , PO_2 , PO, MPO_2 (M= Ca, Sr, Ba)	p_i	[52–54]
$\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$	940–1340	Mo	Zn, O_2 , PO, P_2 , $\text{PO}_2(\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_6)$	p_i , a_i , ΔG , ΔH	[55] ([38])
$\text{GeO}-\text{P}_2\text{O}_5$	1423	Pt	GeO, O_2 , GePO_3 , PO_2 , P_4O_{10}	p_i , a_i , ΔG	[56, 57, 64]
$\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$	1573	Fe (Pd)	PbO, PO, PO_2	a_i	[58, 59]
$\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ $\frac{2}{3} < t < 1$	1643	Fe	PO, PO_2 , P_2 , Fe	p_i , a_i	[58, 59]

интерес к ней как к модельной был проиллюстрирован значительным числом работ, в которых термодинамические функции были определены различными методами высокотемпературной химии [78–83]: ЭДС, потока, растворимости газов (или химического равновесия), оптического поглощения, высокотемпературной калориметрии. В работе [8] было показано соответствие результатов определения интегральной энтальпии образования натриевосиликатной системы, определенной масс-спектрометрическим методом, методами ЭДС [78] и калориметрии [83] в пределах, не превышающих удвоенную погрешность каждого из методов. Однако парциальные молярные энтальпии смешения Na_2O , полученные методом потока [79], определены со средней относительной погрешностью более 40 % и не позволяют найти достоверные значения интегральной энтальпии образования натриевосиликатных расплавов. Энтальпии испарения оксида натрия и коэффициенты в уравнениях давления пара в зависимости от температуры в натриевосиликатных расплавах в интервале 1200–1720 К разлучаются существенно, однако наблюдается общая тенденция понижения величин при повышении концентрации Na_2O . По мнению авторов работы [5], результаты, полученные ими при содержании 4 масс. % Na_2O , малодостоверны, так как в эффузионной камере равновесие не устанавливается из-за существенного обеднения поверхности оксидом натрия в процессе испарения. Более низкие значения энтальпий испарения Na_2O , определенные методом потока [79], как полагают в работе [7], получены из-за присутствия паров воды в токе газа-носителя (воздух). Понижение активности оксида натрия при уменьшении температуры от 1873 до 1273 К, отмеченное в [6], находится в соответствии с ранее рассчитанными данными [84].

Концентрационные зависимости активности K_2O при содержании оксида калия от 11.9 до 43.9 масс. % в температурном интервале 1300–1800 К в рас-

плавах системы K_2O-SiO_2 были рассчитаны в работе [10] по экспериментальным данным о парциальных давлениях атомарного калия. Активности компонентов в бинарных силикатных расплавах, содержащих оксиды магния [12–14], кальция [15], свинца [21], марганца [22] и железа [23] получены в указанных работах. Соответствие найденных значений с результатами изучения отмеченных систем методами ЭДС, а также с другими методами высокотемпературной химии подтверждает надежность экспериментальных величин [85–96].

Как показали результаты исследования расплавов системы $B_2O_3-SiO_2$, при 1472 К наблюдались положительные отклонения от идеального поведения системы [17], а при повышении температуры до 1588 К — отрицательные [17–19]. Автор работы [17] полагает, что наличие положительных отклонений от идеальности в боросиликатной системе связано с существованием в ней области несмешиваемости, идентифицированной в [97], что подтверждено также результатами метода высокотемпературной калориметрии [98, 99]. Однако, как убедительно показано в [100], несмешиваемость в системе $B_2O_3-SiO_2$ отсутствует, а данные работ [98, 99] не вполне корректно сопоставлять с результатами [17], так как они получены при температуре 1223 К и соответствуют исследованию твердой фазы, а не расплава.

Незначительные отрицательные отклонения от идеальности отмечены и в системе $Al_2O_3-SiO_2$ [22, 23, 60, 61] при температурах 1873, 1973, 2073 К. Авторы проанализировали значения активностей SiO_2 , измеренных в образцах, проплавленных при 1900, 2100 и 2500 К. Оказалось, что хорошо воспроизводимые результаты можно получить лишь на образцах, проплавленных при 2500 К. При составе расплавов и стекол системы, близком к чистому SiO_2 , отмечалось, что равновесие после понижения температуры устанавливается очень медленно (12 ч при 1873 К). Это характерно для стеклообразующих расплавов и стекол, имеющих высокую вязкость.

Эта же особенность была отмечена при масс-спектральных термодинамических исследованиях системы GeO_2-SiO_2 [20], в которой наблюдались незначительные положительные отклонения от идеальности.

Помимо системы GeO_2-SiO_2 [20] термодинамические функции расплавов и стекол были получены масс-спектрометрическим методом лишь в следующих германатных системах: Na_2O-GeO_2 [24–27], $B_2O_3-GeO_2$ [25–27, 29–31] и $GeO_2-P_2O_5$ [56, 57], табл. 3.3. Однако достоверность этих данных была подтверждена результатами метода ЭДС и высокотемпературной калориметрии растворения только в системе Na_2O-GeO_2 [24, 101, 102]. Данные о термодинамических свойствах системы $B_2O_3-GeO_2$ [25–27, 29–31] были использованы в работе [103] для расчета фазовой диаграммы этой системы. Соответствие найденных значений активностей GeO_2 и P_2O_5 с данными о фазовых равновесиях было показано в системе $GeO_2-P_2O_5$ [56, 57].

Термодинамические свойства расплавов и стекол боратных систем были определены методом высокотемпературной масс-спектрометрии в следующих системах $Na_2O-B_2O_3$ [34], $BeO-B_2O_3$ [35], $CaO-B_2O_3$ [38], $BaO-B_2O_3$ [47], $ZnO-B_2O_3$ [48], $PbO-B_2O_3$ [49] и $Bi_2O_3-B_2O_3$ [34], табл. 3.4. В результате были получены активности B_2O_3 , $NaBO_2$, химические потенциалы компонентов,

парциальная молярная энтальпия B_2O_3 , а также интегральные избыточные термодинамические функции в зависимости от концентрации в системе $Na_2O-B_2O_3$ [34] при температурах 1248–1373 К. Корреляция найденных значений термодинамических функций натриевообратной системы с данными метода ЭДС [104] наблюдалась в пределах удвоенной погрешности масс-спектрометрического эксперимента. Отличительной чертой изучения системы $Na_2O-B_2O_3$ [35] явилась иллюстрация соответствия изменения найденных значений активности B_2O_3 в зависимости от температуры с фазовой диаграммой. В работе [38] было показано, что активности компонентов в системе $CaO-B_2O_3$ аналогичны величинам, рассчитанным по фазовым равновесиям [105] и определенным методом обменных равновесий в шлаках [106]. Достаточно сложный состав пара, отмеченный при испарении компонентов систем $BaO-B_2O_3$, $SrO-B_2O_3$ в работах [39–46], затруднил определение термодинамических функций смешения. Активность была получена лишь в системе $BaO-B_2O_3$ в работе [47]. Наличие областей несмешиваемости в системах $ZnO-B_2O_3$ и $Bi_2O_3-B_2O_3$ нашло экспериментальное подтверждение в найденных зависимостях активностей компонентов от состава [48, 50]. Удовлетворительное соответствие величин активности PbO , определенных методами масс-спектрометрии [49] и ЭДС [107, 108], проиллюстрировано для системы $PbO-B_2O_3$ при температуре 1273 К.

При обсуждении данных о термодинамических свойствах, в особенности фосфатных систем, табл. 3.5, которые получены методом высокотемпературной масс-спектрометрии, и их использовании в дальнейших расчетах в первую очередь необходимо обращать внимание на корректность идентификации состава газовой фазы. Изучение процессов испарения и термодинамических свойств в системе $Na_2O-P_2O_5$, выполненное в [51], иллюстрирует значительные изменения в составе газовой фазы над натриевофосфатной системой при понижении концентрации оксида фосфора в конденсированной фазе от 0.5 до 0.3 молярных долей. Соответствие найденных значений термодинамических функций в системе $ZnO-P_2O_5$ с фазовой диаграммой было показано в работе [55]. Результаты определения активностей компонентов в этой системе были подтверждены позже данными [38]. Корректность величин, полученных при определении активностей PbO и P_2O_5 масс-спектрометрическим методом при температуре 1573 К в системе $PbO-P_2O_5$, была проверена расчетом активностей P_2O_5 по уравнению Гиббса — Дюгема [58, 59]. Это позволило авторам сделать вывод о применимости масс-спектрометрического метода для определения активностей компонентов в шлаках. Было установлено, что при концентрациях P_2O_5 от 0 до 0.88 молярных долей в системе $Fe_2O_3-P_2O_5$ (где $2/3 < t < 1$) выполняется закон Генри [58, 59].

Ввиду того, что масс-спектрометрический метод является дифференциальным (с точки зрения определения значений активностей и парциальных давлений пара компонентов) [1], корректность полученных экспериментальных значений, как правило, проверяется по уравнению Гиббса — Дюгема при условии перехода в пар всех компонентов конденсированной фазы. Такая проверка была выполнена при исследовании расплавов и стекол следующих систем:

$\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ [24], $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [34], $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$ [58, 59], $\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ [25–27], $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ [49], $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ [48], $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ [15]. Перечисленные примеры позволяют полагать, что значения парциальных термодинамических свойств компонентов, которые рассчитаны с использованием уравнения Гиббса — Дюгема по экспериментальным значениям активностей одного из компонентов, например, в расплавах систем $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [18], $\text{GeO}_2-\text{SiO}_2$ [20], $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ [47], $\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ [56, 57], вполне корректны.

Различные экспериментальные подходы для определения термодинамических свойств оксидных систем методом высокотемпературной масс-спектрометрии обсуждались неоднократно [1, 17, 115]. Многочисленные примеры исследования термодинамических функций бинарных силикатных, боратных германатных расплавов, табл. 3.6, свидетельствуют о взаимной согласованности результатов, найденных в рамках традиционных масс-спектрометрических подходов, таких как методы сравнения, Белтона — Фруехана, димер-мономер. В табл. 3.6 отмечены работы, подтверждающие этот вывод на примерах расплавов и стекол системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ [15], $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [34], $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ [49], $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ [24]. Как правило, значения, определенные таким образом, различаются в пределах, не больших удвоенной погрешности измерений.

Взаимная согласованность данных масс-спектрометрического метода с другими подходами высокотемпературной химии является наиболее деликатным вопросом термодинамики оксидных систем. Для его рассмотрения необходимо принимать во внимание достоинства и ограничения каждого метода. Иллюстрацией корреляции значений, найденных методами высокотемпературной масс-спектрометрии, ЭДС, высокотемпературной калориметрии, обменных равновесий, могут служить результаты анализа величин термодинамических функций для систем, отмеченных в табл. 3.6. Сопоставление значений величин для оксидных систем, отмеченных в этой таблице, дано в обзоре [1]. Например, термодинамические свойства, найденные при использовании методов ЭДС и масс-спектрометрии, как правило, хорошо согласуются между собой. Оба метода дают равновесные значения и позволяют определять термодинамические функции исследуемой системы при выполнении главным образом следующих условий. В масс-спектрометрическом эффузионном методе Кнудсена таким условием является установление термодинамического равновесия в эффузионной камере. На примере расплавов системы $\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ показано [29], что при испарении образцов из эффузионных камер с соотношением площадей эффузионного отверстия и испарения 1:400, 1:100 это условие выполняется. Термодинамические функции компонентов в методе ЭДС могут быть получены при условии обратимости платиновых электродов относительно кислорода и униполярной проводимости электролита, что имело место, например, в работе [24]. Авторы работы [49] справедливо отмечают, что результаты методов масс-спектрометрии и ЭДС расходятся, как правило, не более, чем данные различных работ, выполненных методом ЭДС. Однако высказано предположение [116], что результаты методов тензиметрии и ЭДС различаются из-за того, что в первом случае мы имеем дело с активностью компонентов во всем объеме, а во втором — на поверхности.

Таблица 3.6. Примеры сопоставления исследований термодинамических свойств оксидных расплавов, выполненных методами высокотемпературной химии

Исследуемая система	Литературная ссылка	Масс-спектрометрический метод для определения термодинамических свойств	Сопоставление результатов с данными других методов
$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	[4–8]	Метод сравнения	ЭДС [78, 80, 81], Высокотемпературной калориметрии [83], метод переноса [79], обменных равновесий [82], ионно-молекулярных равновесий [9]
$\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$	[7, 10]	Метод сравнения	Высокотемпературной калориметрии [10]
$\text{CaO}-\text{SiO}_2$	[15]	Метод сравнения, метод Белтона — Фруехана	ЭДС [109, 110], Кнудсена [111], обменных равновесий [85, 94, 95, 112–114]
$\text{PbO}-\text{SiO}_2$	[21]	Метод димер — мономер	ЭДС [88–90]
$\text{FeO}-\text{SiO}_2$	[23]	Метод сравнения	ЭДС [91, 92]
$\text{MgO}-\text{SiO}_2$	[12–14]	Подход, аналогичный методу Белтона — Фруехана	Метод ЭДС [85–87]
$\text{MnO}-\text{SiO}_2$	[22]	Метод сравнения	ЭДС [91]
$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$	[25–27, 34]	Метод сравнения, метод Белтона — Фруехана, метод димер — мономер	ЭДС [104]
$\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$	[37, 38]	Метод сравнения,	Метод обменных равновесий [106]
$\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$	[49]	Метод Белтона — Фруехана, метод димер — мономер	Метод ЭДС [107, 108]
$\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$	[24–27]	Метод сравнения, метод Белтона — Фруехана	ЭДС [101], метод высокотемпературной калориметрии [102]

Для проверки методики исследования необходимо, если это возможно, проводить определение термодинамических свойств веществ, принятых в качестве стандартов Международным союзом по чистой и прикладной химии. Такая калибровка аппаратуры — неперенное условие корректности проведения масс-спектрометрического эксперимента (в качестве стандартных веществ традиционно используются серебро, золото, кадмий). К сожалению, не существует стандарта для проверки результатов метода ЭДС. Однако, например, хорошая сходимость значений термодинамических функций в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [34] с результатами работ, выполненных как методом ЭДС [104], так и методом высокотемпературной калориметрии [117], может служить свидетельством достоверности полученных данных.

Для более детального анализа отмеченных в табл. 3.6 соответствий значений термодинамических свойств, найденных методами масс-спектрометрии, ЭДС, высокотемпературной калориметрии, оптического поглощения, обменных равновесий, по-видимому, целесообразно применить подход, сходный с использованным в работе [118] на основе критериев Фишера.

Значимость рассмотрения корреляции значений термодинамических функций в изученных оксидных системах с данными о фазовых равновесиях наиболее наглядно показана на примере ряда силикатных систем Шульцем с сотрудниками [119] с точки зрения критериев устойчивости равновесия. Такой подход позволяет уточнить и проверить диаграммы состояния, а также критически отнестись к имеющимся данным о термодинамических свойствах исследованных систем. Как уже отмечалось, была показана корректность значений термодинамических функций, найденных в системах $\text{BeO}-\text{B}_2\text{O}_3$ [35], $\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ [56, 57], $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ [48], $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ [15], с имеющейся информацией о фазовых соотношениях в них. В случае системы $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ по данным масс-спектрометрического исследования была уточнена фазовая диаграмма [12, 13]. Рассмотрение необходимых условий устойчивости фаз относительно непрерывных изменений состояния [120] в работах [56, 57] позволило также объяснить завышение парциального давления GeO в системе $\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ по сравнению с индивидуальным диоксидом германия.

Приведенные примеры иллюстрируют основные моменты, на которые целесообразно обращать внимание при использовании в термодинамических расчетах данных метода высокотемпературной масс-спектрометрии для получения достоверной информации. К ним могут быть отнесены следующие положения.

1. Корреляция найденных значений термодинамических функций с результатами, полученными с использованием различных масс-спектрометрических методик (методы сравнения, димер-мономер, Белтона — Фруехана).

2. Сопоставление полученных значений с величинами, определенными различными методами высокотемпературной химии: ЭДС, обменных равновесий, высокотемпературной калориметрии растворения.

3. Проверка взаимной корреляции значений парциальных термодинамических функций компонентов исследуемых систем по уравнению Гиббса — Дюгема.

4. Экспериментальное подтверждение наличия равновесия в эффузионной камере Кнудсена.

5. Рассмотрение соответствия найденных значений термодинамических свойств исследуемых систем критериям устойчивости фаз относительно непрерывного изменения состояния.

Рассмотрим относительную летучесть оксидных расплавов по данным высокотемпературной масс-спектрометрии с привлечением найденных ранее значений термодинамических свойств изученных ранее оксидных систем. Испарение силикатных, германатных, боратных и фосфатных расплавов помимо процессов полимеризации и диссоциации сопровождается также ассоциацией молекулярных форм пара, что приводит к идентификации в газовой фазе новых соединений, табл. 3.2–3.5. Образование таких соединений обусловлено различными причинами [1, 37, 121], в том числе взаимодействиями между оксидами в конденсированной и газовой фазах. Показано [1], что в изотермических условиях изменения химических потенциалов компонентов и энергии Гиббса в оксидных расплавах соответствуют уменьшению величин энергий связей смешанного типа, образующихся в рассматриваемых системах. В основном такие изменения связаны с взаимодействиями кислотно-основного характера. Как следует из значений термодинамических функций оксидных расплавов, обобщенных в монографии [1], отклонения от идеальности химических потенциалов B_2O_3 , SiO_2 и GeO_2 содержания оксида-модификатора в сериях бинарных систем находятся в соответствии с многообразием процессов испарения их компонентов, таких как диссоциация, ассоциация и полимеризация.

Полимеризация и ассоциация — преобладающие процессы испарения фосфатных и боратных систем. Переход в газовую фазу с ассоциацией и диссоциацией оксидов является характерной чертой силикатных и германатных систем. Относительная летучесть и характер процессов испарения бинарных оксидных систем при наличии одного и того же оксида-модификатора находятся в соответствии с понижением относительной летучести индивидуальных оксидов P_2O_5 , B_2O_3 , GeO_2 и SiO_2 . Как показал анализ изменения состава пара в бинарных оксидных системах в зависимости от положения оксида-модификатора в Периодической системе элементов, выполненный в [121], более сложные ассоциированные молекулярные формы пара наблюдаются по мере увеличения атомной массы оксида-модификатора в рядах систем. Этот факт связан с участием d - и f -электронов в химических связях проникновением s -электронов под оболочку $3d$ -, $4d$ -, $4f$ - и $5d$ -электронов.

Следующие параметры были приняты во внимание для понимания характера процессов испарения бинарных оксидных систем с точки зрения кислотно-основной концепции [37, 122]: энтальпии образования оксидов-модификаторов; значения разностей электроотрицательностей элементов, образующих оксиды; энергии кристаллической решетки оксида-модификатора, рассчитанные на 1 моль O^{-2} при 298 К; энергии связей $M-O-X$ ($X = P, B, Ge, Si$). Ассоциированные молекулярные формы пара над бинарными боратными и силикатными системами наблюдались в результате понижения энергии кристаллической решетки оксидов, повышения энтальпии образования индивидуальных оксидов и незначительных изменений в величинах энергий связей $M-O-B$ и $M-O-Si$ по сравнению с теми же значениями в индивидуальных оксидах в периодах Пери-

одической системы. Увеличение летучести бинарных расплавов в рядах систем и преобладание диссоциированных молекулярных форм в паре связаны с увеличением энергии кристаллической решетки индивидуальных оксидов, понижением энтальпии образования индивидуальных оксидов и понижением разности электроотрицательностей оксидов, образующих бинарные расплавы.

Несмотря на сложный состав пара над бинарными оксидными системами, рассмотренными в настоящем обзоре, порядок их относительной летучести при постоянной температуре находится в соответствии с основными закономерностями, отмеченными ранее для других типов неорганических соединений: повышение относительной летучести систем от первого к шестому периоду и ее понижению от первой до шестой группы Периодической системы.

Таким образом, наличие данных, полученных методом высокотемпературной масс-спектрометрии, о процессах испарения и термодинамических свойствах бинарных силикатных, германатных, боратных и фосфатных систем позволило выявить основные закономерности их испарения.

Они состоят в следующем.

1. При наличии одного и того же оксида-модификатора наблюдается повышение летучести в ряду силикатных, германатных, боратных и фосфатных систем.

2. В паре над германатными и силикатными расплавами преобладают молекулярные формы, образованные в основном в результате диссоциативного испарения оксидов, образующих систему.

3. В газовой фазе над боратными расплавами, содержащими оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, свинца, висмута наиболее вероятно образование соответствующих боратов, а также возможна их полимеризация.

4. В паре над фосфатными расплавами наблюдаются как ассоциированные молекулярные формы, так и продукты диссоциации P_4O_{10} .

Многообразие молекулярных форм пара с различной летучестью, выявленных в оксидных системах, является одной из причин, ограничивающих их использование при высоких температурах, особенно при взаимодействии с другими материалами.

Рассмотрим некоторые из отмеченных выводов более подробно.

Как уже отмечалось выше, метод высокотемпературной масс-спектрометрии [1] позволяет идентифицировать состав газовой фазы, определять парциальные давления и энтальпии испарения компонентов, а также такие термодинамические функции систем, как активности и химические потенциалы компонентов, энергии Гиббса и соответствующие избыточные величины.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии было неоднократно показано, что в газовой фазе над оксидными системами могут быть идентифицированы ассоциаты, полимеры и продукты процессов диссоциации наряду с испарением исходных молекулярных форм [1, 123–125]. Обобщая экспериментальный материал о процессах испарения и термодинамических свойствах индивидуальных оксидов относительно их положения в Периодической системе, Казенас и Чижигов [126] отметили некоторые факторы, характеризующие особенности процессов испарения оксидов. По мнению авторов, к ним

следует отнести характерные свойства газообразных молекул и кристаллических структур в соответствующих валентных состояниях, индивидуальные особенности типов оксидных кристаллических структур и энергетические параметры системы: энтальпии сублимации металла и оксида, энтальпии образования оксида, энергии образования газообразных молекул и, возможно, ряд других параметров.

Следует отметить, что по сравнению с индивидуальными оксидами при испарении компонентов оксидных систем абсолютное значение энтальпии сублимации (или испарения) компонентов может возрастать, если наблюдаются положительные отклонения от идеальности (например, расплавы систем B_2O_3 - GeO_2 , GeO_2 - SiO_2 , B_2O_3 - GeO_2 - SiO_2), или уменьшаться, при наличии отрицательных отклонений от идеальности (например, в расплавах систем Na_2O - B_2O_3 , Na_2O - SiO_2 и B_2O_3 - SiO_2). По этой причине при испарении оксидных расплавов в паре может наблюдаться как диссоциация, так и полимеризация молекулярных форм.

Испарение силикатных, германатных, боратных и фосфатных расплавов, наряду с процессами полимеризации и диссоциации, также может сопровождаться ассоциацией молекулярных форм пара, приводящей к идентификации новых газообразных соединений. Причиной образования таких соединений могут служить различные факторы, например взаимодействие оксидов в конденсированной или газовой фазе.

Изученные в настоящее время молекулярные формы пара, идентифицированные методом высокотемпературной масс-спектрометрии над бинарными фосфатными, боратными, силикатными и германатными системами, рассмотрены в работах [1, 123–127]. Это позволило выявить наиболее характерные особенности испарения указанных систем:

- при наличии одного и того же оксида модификатора наблюдается повышения летучести компонентов в ряду от силикатных и германатных расплавов к боратным и фосфатным как следствие повышения кислотности расплавов в указанном ряду;

- преобладающими молекулярные формы пара над германатными и силикатными расплавами являются продукты перехода в газовую фазу, характерные для диссоциативного испарения оксидов, образующих системы;

- в паре над боратными расплавами щелочных, щелочноземельных и оксидов элементов IV группы наиболее вероятно образование газообразных боратов и их димеров. Отметим, что при испарении цирконатных и гафнатных систем, содержащих редкоземельные оксиды, которые будут рассмотрены далее в главе 6, наблюдается диссоциативное испарение.

Состав пара над бинарными фосфатными, боратными, силикатными и цирконатными системами, идентифицированный высокотемпературным масс-спектрометрическим методом, был обобщен и сгруппирован в соответствии с количеством внешних валентных электронов оксида-модификатора [127–130], табл. 3.7.

Это рассмотрение проводилось при высоких температурах, когда парциальные давления молекулярных форм пара были идентифицированы при парциальных давлениях от 10^{-9} до 10^{-4} бар. Было показано, что относительная

Таблица 3.7. Молекулярные формы пара над некоторыми бинарными фосфатными, боратными, силикатными и цирконатными системами, идентифицированные методом высокотемпературной масс-спектрометрии [1, 123–125, 129], рассмотренные согласно положению оксида-модификатора в Периодической системе Д. И. Менделеева

Периоды (2–7)	Группы, согласно атому оксида-модификатора соответствующей бинарной системы					
	I	II	III	IV	V	VI, VII
2s, 2p	Li₂O-P₂O₅: LiPO ₂ , LiPO ₃ Li₂O-B₂O₃: LiBO, LiBO ₂ , B ₂ O ₃ , (LiBO ₂) ₂ , (LiBO ₂) ₃ Li₂O-SiO₂: Li ₂ SiO ₃ , LiO, Li ₂ O, SiO, Li, O ₂ Li₂O-ZrO₂: LiO, Li ₂ O, Li, O ₂	BeO-B₂O₃: BeB ₂ O ₄ , B ₂ O ₃	B₂O₃-P₂O₅: BPO ₄ , BPO ₃ B₂O₃: B ₂ O ₃			
3s, 3p	Na₂O-P₂O₅: NaPO ₃ , Na ₂ P ₂ O ₆ , PO, NaPO ₂ , PO ₂ , P ₂ O ₅ , O ₂ Na₂O-B₂O₃: NaBO ₂ , (NaBO ₂) ₃ , (NaBO ₂) ₂ , B ₂ O ₃ Na₂O-SiO₂: Na, O ₂	MgO-P₂O₅: MgPO ₂ , P ₄ O ₁₀ , PO ₂ , PO MgO-B₂O₃: MgBO ₂ , Mg, MgB ₂ O ₄ , B ₂ O ₃ MgO-SiO₂: Mg, SiO	Al₂O₃-B₂O₃: AlBO ₂ , AlBO, B ₂ O ₃ Al₂O₃-SiO₂: Al, O ₂ , AlSiO, SiO, SiO ₂	SiO₂-P₂O₅: P ₄ O ₁₀ , P ₄ O ₆ , PO ₂ , O ₂ SiO₂-B₂O₃: B ₂ O ₃ , SiBO, SiO, SiO ₂ , O ₂ SiO₂: SiO, SiO ₂ , O ₂	P₂O₅: P ₄ O ₁₀ P₂O₅-B₂O₃: BPO ₄ , BPO ₃ P₂O₅-SiO₂: P ₄ O ₁₀ , P ₄ O ₆ , PO ₂ , O ₂	
4s (3d), 4p (3d), 4d	K₂O-P₂O₅: KPO ₃ , KPO ₂ CuO-P₂O₅: CuPO ₂ K₂O-B₂O₃: KBO ₂ , (KBO ₂) ₂ , (KBO ₂) ₃ , B ₂ O ₃ K₂O-SiO₂: K, O ₂ , KSiO	CaO-P₂O₅: CaPO ₂ , P ₄ O ₁₀ , PO ₂ , PO; ZnO- P ₂ O ₅ ; Zn, ZnO, P ₄ O ₁₀ , O ₂ CaO-B₂O₃: CaBO ₂ , CaB ₂ O ₄ , B ₂ O ₃ ZnO-B₂O₃: Zn, ZnO, B ₂ O ₃ , O ₂ , BO, B ₂ O ₃ , BO ₂ CaO-SiO₂: CaSiO, Ca ₂ SiO ₃ , SiO ₂ , SiO, Ca, O ₂ CaO-ZrO₂: Ca, O ₂ , ZrO, ZrO ₂		GeO₂-P₂O₅: GePO ₃ , P ₄ O ₁₀ , PO ₂ , GeO, O ₂ GeO₂-B₂O₃: B ₂ O ₃ , GeO, O ₂ GeO₂-SiO₂: GeO, O ₂		Cr₂O₃-P₂O₅: CrPO ₂ MnO-SiO₂: Mn, MnO, SiO, SiO ₂

Периоды (2–7)	Группы, согласно атому оксида-модификатора соответствующей бинарной системы					
	I	II	III	IV	V	VI, VII
5s(4d), 5p (3d), 5d	Rb₂O-P₂O₅: RbPO ₃ , RbPO ₂ Ag₂O-P₂O₅: AgPO ₂ , AgPO ₃ Rb₂O-B₂O₃: RbBO ₂ , (RbBO ₂) ₂ , B ₂ O ₃	SrO-P₂O₅: SrPO ₂ SrO-B₂O₃: SrBO ₂ , Sr, BO, BO ₂ , B ₂ O ₂ , B ₂ O ₃ SrO-SiO₂: SrSiO, SrO, Sr, SiO, O ₂ SrO-ZrO₂: Sr, SrO, O, ZrO, ZrO ₂	 In₂O₃-B₂O₃: InBO ₂ Y₂O₃-ZrO₂: YO, ZrO ₂ , ZrO, O	SnO-P₂O₅: SnPO ₂ SnO-B₂O₃: SnBO ₂ ZrO₂: ZrO ₂ , ZrO, O	 Sc₂O₃-ZrO₂: ScO, Sc, O, ZrO ₂ , ZrO	MoO₃-B₂O₃: BMoO ₄
6s (4d, 4f, 5p, 5d), 6p (4f)	Cs₂O-P₂O₅: CsPO ₃ , CsPO ₂ Cs₂O-B₂O₃: CsBO ₂ , (CsBO ₂) ₂ , B ₂ O ₃ Au₂O₃-B₂O₃: AuBO Cs₂O-SiO₂: Cs, O ₂	BaO-P₂O₅: BaPO ₂ BaO-B₂O₃: BaBO ₂ , Ba, BO, BO ₂ , B ₂ O ₂ , B ₂ O ₃ , BaB ₂ O ₄ BaO-SiO₂: BaSiO ₃ (?), O ₂ , Ba, BaO, SiO BaO-ZrO₂: BaO, Ba, O	Eu₂O₃-P₂O₅: EuPO ₃ , EuPO ₂ Tl₂O₃-P₂O₅: TlPO ₂ Nd₂O₃-B₂O₃: NbBO ₂ La₂O₃-SiO₂: SiO, O ₂ , LaO, La Gd₂O₃-ZrO₂: GdO, Gd, O, ZrO, ZrO ₂ Ho₂O₃-ZrO₂: HoO, Ho, O, ZrO, ZrO ₂	PbO-P₂O₅: PbPO ₃ , Pb(PO ₃) ₂ PbO-B₂O₃: PbBO ₂ , Pb ₂ BO ₃ , B ₂ O ₂ , Pb ₃ BO ₄ , PbB ₄ O ₆ , BO ₂ , Pb ₂ B ₂ O ₅ , Pb, PbO, Pb ₂ O ₂ , O ₂ , BO, B ₂ O ₃ HfO₂-ZrO₂: ZrO, HfO, HfO ₂ , ZrO ₂ , O, PbO-ZrO₂: Pb, O ₂	Bi₂O₃-P₂O₅: BiPO ₃ , Bi(PO ₃) ₂ Bi₂O₃-B₂O₃: BiBO ₂ , Bi ₂ BO ₄ , Bi ₃ BO ₆ , Bi ₄ O ₆ , BiBO ₃ (?), Bi ₃ O ₄ , Bi ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₂ , Bi ₂ O, BiO, Bi, Bi ₂ , O ₂	WO₃-B₂O₃: BWO ₄
7s (5f, 6d)			UO₂-ZrO₂: UO ₃ , UO ₂ , UO, ZrO ₂ , ZrO, O			

Примечание. Полу жирным шрифтом выделены соответствующие бинарные системы, под ними даны найденные формы пара; значения второго квантового числа атомов оксида-модификатора, участвующего в химических связях газообразных молекул, приведены также в первом столбце.

летучесть и характер процессов испарения бинарных оксидных систем согласуются с уменьшением относительной летучести индивидуальных оксидов P₂O₅, B₂O₃, SiO₂ и ZrO₂. Более сложные ассоциаты молекулярных форм пара над оксидными системами наблюдались по мере увеличения атомных масс оксидов-мо-

дификаторов в периодах Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Этот факт может быть связан с участием *d*- и *f*-электронов в химических связях и проникновением *s*-электронов под оболочки 3*d*-, 4*d*-, 4*f*- и 5*d*-электронов.

Следующие параметры были приняты во внимание, для понимания поведения парообразования бинарных оксидных систем с точки зрения кислотно-основной концепции [130–134]:

- значения разностей электронных потенциалов элементов, образующих оксиды [1, с. 330; 135];
- энтальпии образования оксидного модификатора;
- энергия решетки оксидного модификатора, рассчитанная на моль O^{-2} при температуре 298 К;
- энергии связи М-О-В с учетом второй координационной сферы.

Состав пара над бинарными боратными системами, изученными методом высокотемпературной масс-спектрометрии [1, 132, 133], а также значения разницы электронных потенциалов, образующих оксиды [129]; энтальпия образования оксида ΔH_{298}^0 [124, 133]; энергия кристаллической решетки оксида, рассчитанная на моль O^{-2} при 298 К [124]; энергия связи М-О-В [1, 132, 133]; энергия диссоциации димерных молекул [1], согласно положению оксида-модификатора, в Периодической системе Д. И. Менделеева приведены в табл. 3.8.

На рис. 3.1–3.4 приведены изменения значений разностей электронных потенциалов, образующих оксиды (ΔE); энтальпия образования оксидного модификатора ($\Delta H_{обр, ок}$); энергия кристаллической решетки оксида-модификатора, рассчитанная на моль O^{-2} при 298 К ($U_{298, ок}$); энергии связи М-О-В ($\Delta H_{(М-О-В)}$); энергия диссоциации молекул димерных молекул соответствующего бората ($\Delta H_{димер}$) как функция атомной массы элементов первой и второй группы, а также четвертого и шестого периода Периодической таблицы Д. И. Менделеева.

Анализ кривых, представленных на рис. 3.1–3.4, позволяет сделать вывод, что одной из основных причин снижения степени полимеризации от 3 до 2, наблюдаемого в щелочных боратах по мере увеличения атомной массы элементов [130], является уменьшение энергии кристаллической решетки оксида-модификатора, рассчитанное на моль O^{-2} при температуре 298 К, а также увеличение энтальпии образования оксида-модификатора.

На основании имеющихся экспериментальных результатов можно показать, что ассоциированные газообразные молекулы, которые были обнаружены над бинарными боратными и силикатными системами, имеют сопоставимую летучесть индивидуальных оксидов, а разность электронных потенциалов элементов, образующих оксиды в бинарных системах, составляет величины в пределах 100–200 эВ/Å [123, с. 331]. (Следует отметить, что в качестве меры электроотрицательности оксида было выбрано отношение первой энергии ионизации элемента, образующего оксид, к радиусу иона этого элемента в соответствующей степени окисления. Это значение используется в тексте как величина «электронный потенциал оксида».) Корректность такого допущения подтверждается масс-спектрометрической идентификацией значительного числа газообразных боратов, обнаруженных над оксидными системами и рассмотренных в обзоре

4	B_2O_3	$-155 \text{ эВ/}\text{\AA}$ $(-350.6 \text{ кДж/моль})$ $[4025 \text{ кДж/моль}]$ Zn ZnO B_2O_3 O_2 BO B_2O_2 BO_2				
5	$Rb_2O \cdot B_2O_3$: $-178 \text{ эВ/}\text{\AA}$ $(-339.0 \text{ кДж/моль})$ $\{496 \text{ кДж/моль}\}$ $RbBO_2$ $(RbBO_2)_2$ $\{204 \text{ кДж/моль}\}$ B_2O_3	$SrO \cdot B_2O_3$: $-171 \text{ эВ/}\text{\AA}$ $(-592.0 \text{ кДж/моль})$ $\{516 \text{ кДж/моль}\}$ $SrBO_2$ Sr BO BO_2 B_2O_2 B_2O_3	$In_2O_3 \cdot B_2O_3$: $-150 \text{ эВ/}\text{\AA}$ $(-925.8 \text{ кДж/моль})$ $\{469 \text{ кДж/моль}\}$ $InBO_2$			$MoO_3 \cdot B_2O_3$: $-78 \text{ эВ/}\text{\AA}$ $(-745.2 \text{ кДж/моль})$ $BMoO_4$
6	$Cs_2O \cdot B_2O_3$: $-178 \text{ эВ/}\text{\AA}$ $(-346.0 \text{ кДж/моль})$ $\{525 \text{ кДж/моль}\}$ $CsBO_2$ $(CsBO_2)_2$ $\{201 \text{ кДж/моль}\}$ B_2O_3 $Au_2O_3 \cdot B_2O_3$: (-3.3 кДж/моль) $AuBO$	$BaO \cdot B_2O_3$: $-173 \text{ эВ/}\text{\AA}$ $(-553.5 \text{ кДж/моль})$ $[3121 \text{ кДж/моль}]$ $\{577 \text{ кДж/моль}\}$ 526 кДж/моль $BaBO_2$ Ba BO BO_2 B_2O_2 B_2O_3 BaB_2O_4	$Nd_2O_3 \cdot B_2O_3$: $(-1807.9 \text{ кДж/моль})$ $\{531 \text{ кДж/моль}\}$ $NdBO_2$ $Tl_2O_3 \cdot B_2O_3$: $[-394.6 \text{ кДж/моль}]$ $\{417 \text{ кДж/моль}\}$ $TlBO_2$	$PbO \cdot B_2O_3$: $-169 \text{ эВ/}\text{\AA}$ $(-219.4 \text{ кДж/моль})$ $PbBO_2$ Pb_2BO_3 Pb_3BO_4 PbB_4O_6 $Pb_2B_2O_5$ Pb PbO Pb_2O_2 O_2 BO BO_2 B_2O_2 B_2O_3	$Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$: $(-573.8 \text{ кДж/моль})$ $BiBO_2$ Bi_2BO_4 Bi_3BO_6 PbB_4O_6 $BiBO_3 ?$ Bi_4O_6 Bi_3O_4 Bi_2O_3 Bi_2O BiO Bi Bi_2 O_2	$WO_3 \cdot B_2O_3$: $-87 \text{ эВ/}\text{\AA}$ $(-842.9 \text{ кДж/моль})$ $\{611 \text{ кДж/моль}\}$ $BMoO_4$

Шрифтом выделены соответствующие бинарные системы, состав пара над которыми рассматривается.

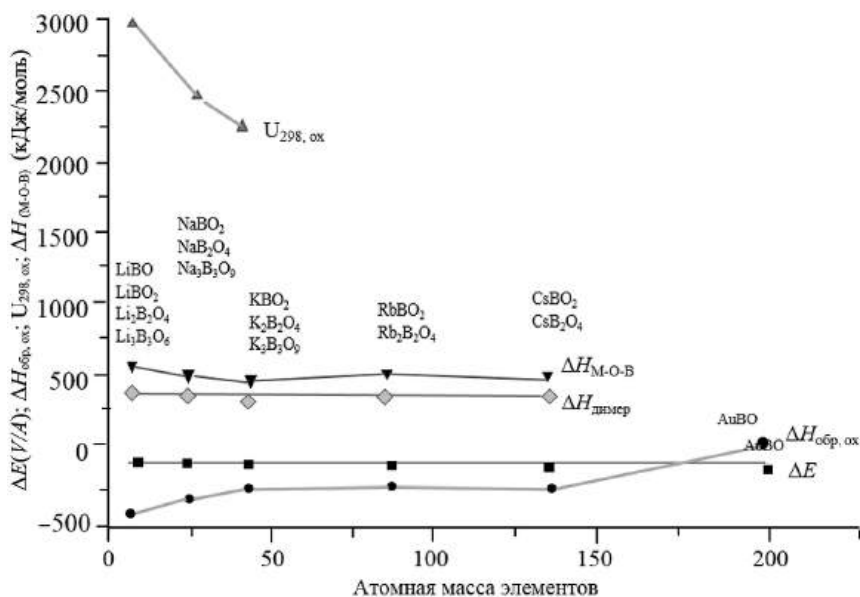


Рис. 3.1. Изменения значений разностей электронных потенциалов, образующих оксиды (ΔE); энтальпия образования оксидного модификатора ($\Delta H_{\text{обр, ox}}$); энергия кристаллической решетки оксида-модификатора, рассчитанная на моль O^{2-} при 298 К ($U_{298, \text{ox}}$); энергии связи М-О-В ($\Delta H_{\text{М-О-В}}$); энергия диссоциации молекул димерных молекул соответствующего бората ($\Delta H_{\text{димер}}$) как функция атомной массы элементов первой группы, Периодической таблицы Д. И. Менделеева

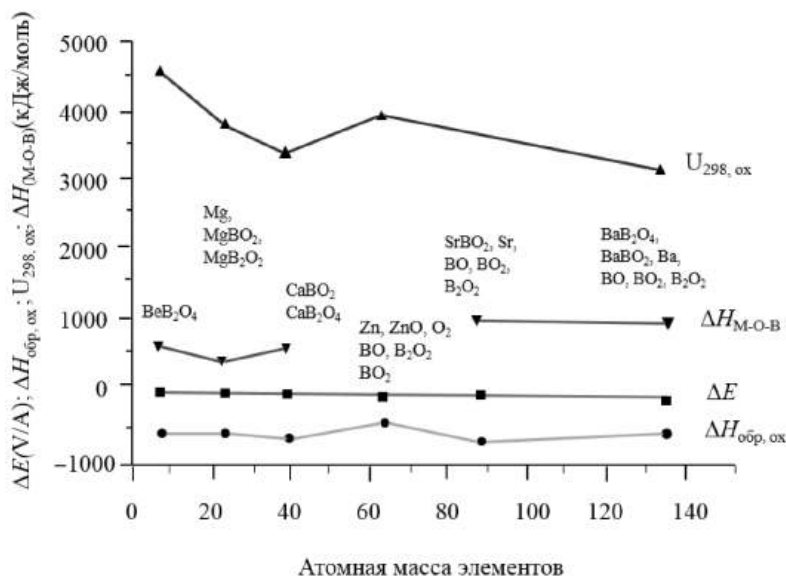


Рис. 3.2. Изменения значений разностей электронных потенциалов, образующих оксиды (ΔE); энтальпия образования оксидного модификатора ($\Delta H_{\text{обр, ox}}$); энергия кристаллической решетки оксида-модификатора, рассчитанная на моль O^{2-} при 298 К ($U_{298, \text{ox}}$); энергии связи М-О-В ($\Delta H_{\text{М-О-В}}$); как функция атомной массы элементов второй группы Периодической таблицы Д. И. Менделеева

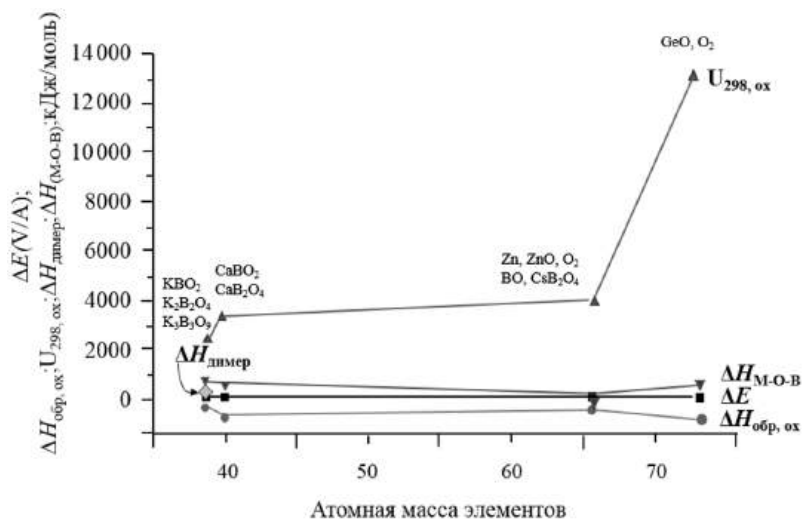


Рис. 3.3. Изменения значений разностей электронных потенциалов, образующих оксиды (ΔE); энтальпия образования оксидного модификатора ($\Delta H_{\text{обр, ox}}$); энергия кристаллической решетки оксида-модификатора, рассчитанная на моль O^{2-} при 298 К ($U_{298, \text{ox}}$); энергии связи М-О-В ($\Delta H_{\text{М-О-В}}$); энергия диссоциации молекул димерных молекул соответствующего бората ($\Delta H_{\text{димер}}$) как функция атомной массы элементов четвертого периода Периодической таблицы Д. И. Менделеева

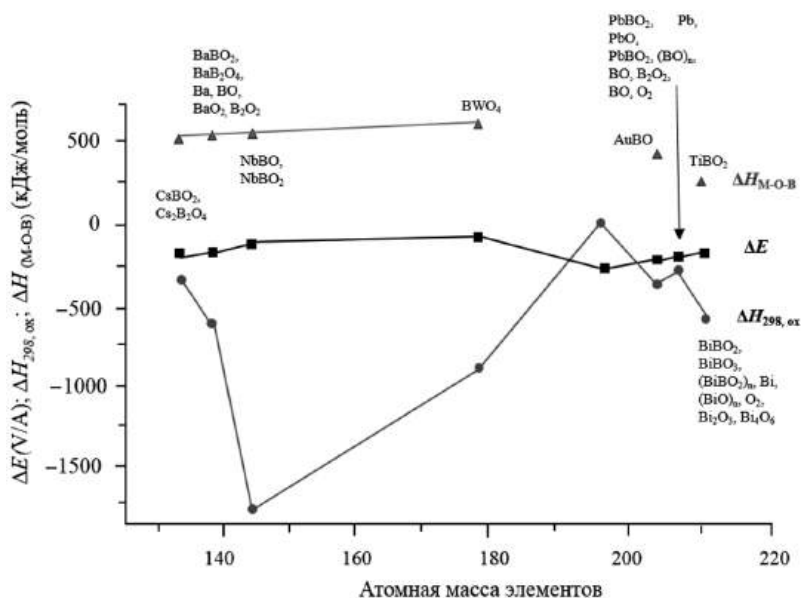


Рис. 3.4. Изменения значений разностей электронных потенциалов, образующих оксиды (ΔE); энтальпия образования оксидного модификатора ($\Delta H_{298, \text{ox}}$); энергии связи М-О-В ($\Delta H_{\text{М-О-В}}$) как функция атомной массы элементов шестого периода Периодической таблицы Д. И. Менделеева

[133], а также в системе $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ [132], в системах $\text{SrO-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ [135] и, кроме того, в системе $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ [136].

Что касается газообразных силикатов, образующихся над бинарными ионными силикатными системами, то они также были идентифицированы в газовой фазе по тому же правилу в системах BaO-SiO_2 [137, 138], SrO-SiO_2 [139] и CaO-SiO_2 [140]. Однако значительная разница в относительной летучести оксидного модификатора и кремнезема не позволила идентифицировать в паре ассоциированные частицы, например в системе MgO-SiO_2 [141, 142], а также в недавно исследованных системах PbO-SiO_2 и ZnO-SiO_2 .

Разности электронных потенциалов элементов, образующих оксиды в бинарных системах [123, с.330; 143–145], значения которой для каждой из соответствующих бинарных систем приведены на пересечении соответствующих оксидов в табл. 3.9, позволяют прогнозировать не только потенциальные возможности для ассоциации и полимеризации оксидных систем, но и их относительную летучесть.

Таблица 3.9. Разности электронных потенциалов элементов, образующих оксиды в бинарных системах, приведенные на пересечении соответствующих оксидов, ($\text{eV}/\text{\AA}$) [123, с.330; 145]

Оксид	Li_2O	Na_2O	K_2O	Cs_2O	MgO	CaO	BaO	Al_2O_3	GeO_2
B_2O_3	178	181	183	184	166	175	179	136	82
SiO_2	108	111	113	114	96	105	109	66	–
GeO_2	96	99	101	102	84	93	97	54	12

Об этом свидетельствует понижение относительной летучести метаборатов щелочных металлов в ряду $\text{LiBO}_2 < \text{NaBO}_2 < \text{KBO}_2 < \text{RbBO}_2 < \text{CsBO}_2$ над щелочноборатными системами.

Корреляция между зависимостями энергии диссоциаций связей с учетом второй координационной сферы, найденных по методу Сандерсона, как описано в [143], от разности электронных потенциалов оксидов, образующих бинарные силикатные, германатные и боратные системы, приведена на рис. 3.5. Рассмотрение данных зависимостей иллюстрирует потенциальную возможность сопоставления относительной летучести силикатных, германатных и боратных систем. При этом наблюдается следующее понижение значений энергий связей с учетом второй координационной сферы ($D_{\text{M-O-X}}$) при переходе от силикатных, к германатным и боратным системам:

$$D_{\text{Si-O-Si}} < D_{\text{Si-O-Ge}} < D_{\text{Si-O-Na}}; D_{\text{Ge-O-B}} < D_{\text{Ge-O-Si}} < D_{\text{Ge-O-Na}} \text{ и } D_{\text{B-O-Si}} < D_{\text{B-O-Ge}} < D_{\text{B-O-Na}}.$$

Вопрос о существовании димеров в паре над неорганическими соединениями в зависимости от температуры может быть частично решен на основании подхода, предложенного в [144]. Было отмечено, что содержание димеров в насыщенном паре и над оксидными системами, в частности, может уменьшаться с увеличением температуры в соответствии с уравнением:

$$\frac{dx_2}{dT} = \frac{[\Delta H_v^0(1-x_2) + \Delta H_{\text{dimer}}]x_1}{RT(1+x_2)}, \quad (3.1)$$

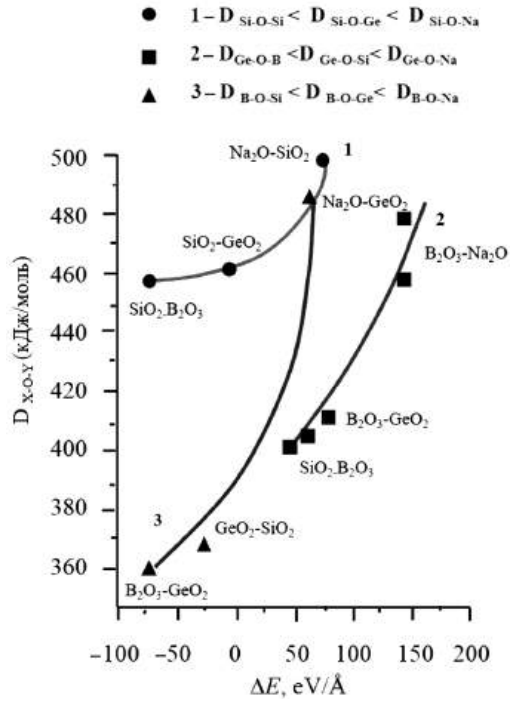


Рис. 3.5. Зависимости энергии диссоциаций связей с учетом второй координационной сферы, найденных по методу Сандерсона, как описано в [143], от разности электронных потенциалов оксидов, образующих бинарные силикатные, германатные и боратные системы

где x_1 и x_2 — мольные доли мономера и димера в паре, ΔH_v^0 — энтальпия испарения 1 моля при переходе в пар и ΔH_{dimer} — энтальпия образования 1 моля димера. Таким образом,

$$\frac{d \ln x_2}{dT} \leq 0, \quad \Delta H_{u,i}^0 (1 - x_2) > \Delta H_{dimer}, \quad (3.2)$$

ввиду того, что величина $\Delta H_{v,i}^0$ — всегда положительна, а ΔH_{dimer} — отрицательна.

Представляя степень диссоциации мономера (α_i^0) как отношение парциального давления мономера p_A и общего парциального давления:

$$\alpha_i^0 = \frac{p_A}{p_A + n p_{An}}, \quad (3.3)$$

(p_{An} — парциальное давление n -меров в паре), Суворов [144] вывел следующее соотношение:

$$\alpha_i^0 = \frac{1}{1 + n \exp \left[\frac{(n-1) \Delta H_{s,i} - \Delta H_{diss}}{RT} \right] \exp \left[\frac{(n-1) \Delta S_{s,i} - \Delta S_{diss}}{R} \right]}. \quad (3.4)$$

Необходимо подчеркнуть, что при постоянной температуре, несмотря на сложный состав пара над бинарными оксидными системами, порядок их относительной летучести находится в соответствии с основными закономерностями, найденными ранее для других типов неорганических соединений: увеличение относительной летучести при переходе от цирконатных, силикатных, германатных, боратных к фосфатным системам при изменении оксида-модификатора от первого до седьмого периода и ее уменьшение от первой к седьмой группе Периодической системы Д. И. Менделеева.

Сочетание информации о величинах максимальной разности электронных потенциалов элементов, образующих оксиды в бинарных системах, из которых могут быть образованы многокомпонентные расплавы, и данных о газообразных мономерах и димеров боратов в паре позволяет прогнозировать, в первом приближении, склонность оксидов в паре над многокомпонентными системами к ассоциации и полимеризации, как уже показано ранее [123, с. 332–333].

С точки зрения кислотно-основной концепции при сравнении летучести как бинарных, так и многокомпонентных оксидных систем целесообразно принимать во внимание как минимум следующие факторы:

(а) соотношение парциальных давлений молекулярных форм пара над индивидуальными оксидами (летучесть оксидов), образующих систему при изотермических условиях;

(б) относительное содержание (концентрация) оксидов в конденсированной фазе многокомпонентной системы;

(в) тенденция к ассоциации молекулярных форм пара в бинарных системах, образующих многокомпонентную систему, одним из критериев которой является разность электронных потенциалов элементов, образующих оксиды;

(г) величины парциальных давлений кислорода, характеризующие кислотно-основные свойства оксидного расплава, связанные с относительной летучестью системы, позволяющие оценить наиболее вероятный процесс испарения [123, 145].

Рассмотрение сочетания указанных взаимодополняющих факторов позволяет объяснить появление мономеров боратов щелочных металлов в паре над многокомпонентными боросиликатными и борогерманатными системами, содержащими щелочные металлы с более высоким содержанием оксида бора, чем оксиды щелочного металла и кремнезема.

Обсуждаемый подход к оценке состава пара над многокомпонентными оксидными стеклами и расплавами был успешно подтвержден при прогнозировании процессов испарения в системах, представленных в качестве примера [127, 130] для сопоставления относительных летучестей различных стекол [145].

Изученные в настоящее время процессы испарения трехкомпонентных оксидных систем [146–164] методом высокотемпературной масс-спектрометрии, состав пара над которыми приведен в табл. 3.10, подтверждают корректность выявленных ранее закономерностей и подходов для предсказания ожидаемого состава газовой фазы над многокомпонентными оксидными системами, рассмотренных выше.

Таблица 3.10. Состав пара над трехкомпонентными оксидными системами, изученными методом высокотемпературной масс-спектрометрии [146–164]

Система	T, K	Состав пара над исследованными системами	Литературные ссылки
Na ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂	1200	NaBO ₂ , (NaBO ₂) ₂ , B ₂ O ₃	[146–148]
Cs ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂	1020	CsBO ₂ , (CsBO ₂) ₂ , B ₂ O ₃	[146, 149]
Rb ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂	900	RbBO ₂ , (RbBO ₂) ₂ , B ₂ O ₃	[150]
MgO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	1550–1800	MgBO ₂ , MgB ₂ O ₄ , B ₂ O ₃ , SiO, O ₂	[151]
CaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	1800	CaBO ₂ , CaB ₂ O ₄ , B ₂ O ₃ , SiO, O ₂	[152, 153]
SrO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	1720	SrBO ₂ , SrB ₂ O ₄ , B ₂ O ₃ , SiO, O ₂	[164]
BaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	1650	BaBO ₂ , BaB ₂ O ₄ , B ₂ O ₃ , SiO, O ₂	[164]
MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	1770–1940	Mg, SiO, O ₂	[146]
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	1800–2000	Ca, CaO, CaSiO ₃ , AlSiO, Al, AlO, SiO, O ₂	[157–159]
SrO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	1800–2300	Sr, SrO, Al, AlO, SiO, O ₂	[160]
CaO-TiO ₂ -SiO ₂	1800–2000	Ca, CaO, TiO ₂ , TiO, SiO, O ₂	[159, 161, 162]
BaO-TiO ₂ -SiO ₂	1800–2000	Ba, BaO, TiO ₂ , TiO, SiO, O ₂	[155, 159, 163]

Рассмотренные подходы позволили не только предсказать состав пара над многокомпонентными расплавами, но и оптимизировать технологию получения приведенных в табл. 3.10 стекол с заданными физико-химическими свойствами [130]. Как следует из табл. 3.10, над многокомпонентными стеклами наблюдался весьма сложный состав пара наиболее летучих компонентов, когда их необходимое содержание в составе итогового стекла должно быть достаточно невелико, но постоянно, обеспечивая полностью необходимые свойства стекла заданного состава.

В заключение следует отметить, что некоторые аспекты рассмотренного подхода на основе кислотно-основной концепции представляются достаточно целесообразными для дальнейшего прогнозирования процессов испарения над бинарными и многокомпонентными оксидными системами — основы стекол, стеклокерамики, керамики и высокотемпературных защитных покрытий. Как будет показано в последующей главе 4, термодинамические свойства оксидных систем однозначно отражают протекающие в них кислотно-основные взаимодействия, которые были рассмотрены в данной главе для понимания закономерностей образования различных молекулярных форм пара над ними при высоких температурах. С этой точки зрения представляют интерес как пример возможности предсказания состава пара над многокомпонентными боросиликатными стеклами, используемыми для захоронения радиоактивных отходов среднего уровня активности, составы которых приведены в табл. 3.12 с указанием соответствующих молекулярных форм пара, присутствующих в газовой фазе в процессе иммобилизации при температуре 1270 К, закономерности, найденные в работе [164]. Оказалось, что определенные методом высокотемпературной масс-спектрометрии парциальные давления метабората цезия и общего давления пара

Таблица 3.11. Состав пара над многокомпонентными расплавами при получении стекол № 1–4 заданного состава с заданными физико-химическими свойствами при температурах 1703 К, 1643 К, 1573 К и 1673 К соответственно, а также соотношение парциальных давлений основных молекулярных форм пара, оцененное на основе теории идеальных ассоциированных растворов [130]

№ стекла, температура получения, К	Состав стекла, мол. %	Молекулярные формы пара (в порядке уменьшения парциального давления)	Соотношение парциальных давлений основных молекулярных форм пара
№ 1, T = 1703 К	SiO ₂ — 69.0 Na ₂ O — 19.0 B ₂ O ₃ — 7.0 K ₂ O — 4.0 BaO — 0.9 As ₂ O ₅ — 1.0	As ₄ O ₆ , O ₂ KAsO ₂ , NaAsO ₂ KBO ₂ , (KBO ₂) ₂ NaBO ₂ , (NaBO ₂) ₂ K, O ₂ , K ₂ O, K ₂ O ₂ , Na, Na ₂ O, NaO Ba(BO ₂) ₂ , B ₂ O ₃ BaO, Ba, Ba ₂ O, Ba ₂ O ₂ BaSiO ₃ SiO, SiO ₂ , O ₂	As ₄ O ₆ >> SiO ≈ 10 ⁸ :1; Na > Ba(BO ₂) ≈ 10 ² :1
№ 2, T = 1643 К	SiO ₂ — 62.0 K ₂ O — 5,8 Sb ₂ O ₃ — 0,1 PbO — 32.0 As ₂ O ₅ — 0,1	As ₄ O ₆ , O ₂ SbO, Sb ₂ O ₂ , Sb ₃ O ₃ , Sb ₄ O ₆ , Sb ₂ O ₄ , Sb ₂ O ₅ , Sb ₂ O ₆ , Sb ₂ O ₃ KSbO ₂ , KAsO ₂ Pb, O ₂ , Pb ₄ O ₄ , Pb ₃ O ₃ , Pb ₂ O ₂ , PbO, Pb ₂ O ₅ , Pb ₆ O ₆ Ba(BO ₂) ₂ , B ₂ O ₃ K, O ₂ , K ₂ O, K ₂ O ₂ , SiO, SiO ₂ , O ₂	As ₄ O ₆ >> ≈ 10 ¹² :1; Na > Ba(BO ₂) ≈ 10 ² :1
№ 3, T = 1573 К	P ₂ O ₅ — 62.0 K ₂ O — 5,8 Al ₂ O ₃ — 4,2 BaO — 5.0 NiO — 16.0 CoO — 7.0	P ₄ O ₁₀ , O ₂ , KPO ₃ , KPO ₂ , K, K ₂ O, K ₂ O ₂ , AlPO ₄ , AlBO, AlBO ₂ Ni, NiO, Co, CoO	

№ стекла, температура получения, К	Состав стекла, мол. %	Молекулярные формы пара (в порядке уменьшения парциального давления)	Соотношение парциальных давлений основных молекулярных форм пара
№ 3, T = 1573 К		BaO, Ba, Ba ₂ O, Ba ₂ O ₂ Al, O, AlO, Al ₂ O, Al ₂ O ₃	P ₄ O ₁₀ >> $\approx 10^{11}:1$; AlPO ₄ >> Al $\approx 10^7:1$
№ 4, T = 1673 К	SiO ₂ — 62.0 B ₂ O ₃ — 21.0 Na ₂ O — 9.0 Al ₂ O ₃ — 2.0 NaCl — 1.0 CuO — 0.6 F — 2.0 P ₂ O ₅ — 0.4 SnO ₂ — 1.0 Sb ₂ O ₃ — 1.0	F ₂ , NaF, CuF P ₂ O ₄ NaCl, Na ₂ Cl ₂ SbO, Sb ₂ O ₂ , Sb ₃ O ₃ , Sb ₄ O ₄ , Sb ₂ O ₅ , Sb ₂ O ₆ , Sb ₂ O ₃ NaSbO ₂ , Na, O ₂ , Na ₂ O, NaO Cu, NaPO ₂ , NaPO ₃ SnPO ₂ , CuPO ₂ NaBO ₂ , (NaBO ₂) ₂ SnBO ₂ B ₂ O ₃ , SiO Al, AlO, Al ₂ O, Al ₂ O ₂	P ₄ O ₁₀ >> $\approx 10^{14}:1$

метаборатов щелочных металлов, идентифицированных над расплавами стекол, являются функцией основности, рис. 3.6 и 3.7, соответственно. Отметим, что основность многокомпонентного расплава была выражена отношением суммарной концентрации оксидов щелочных и щелочноземельных металлов к суммарной концентрации кислотных оксидов, выраженных в массовых процентах.

Выявленные закономерности изменения парциального давления пара метабората цезия и общего давления пара над многокомпонентными боросиликатными расплавами от основности расплава, рис. 3.6 и 3.7 свидетельствуют, с одной стороны, о корректности рассмотренного в данной главе подхода предсказания состава пара над многокомпонентными оксидными системами в рамках кислотно-основной концепции, а с другой — о потенциальных возможностях их использования для дальнейшего прогнозирования процессов испарения.

Однако в настоящее время пока еще нет единого концептуального подхода, позволяющего выявить аналогичные закономерности, как и при испарении оксидных систем, и прогнозировать состав газовой фазы над оксидными системами при их взаимодействии с другими материалами. Примером этого может быть сложный состав пара, образующийся при высоких температурах над бороси-

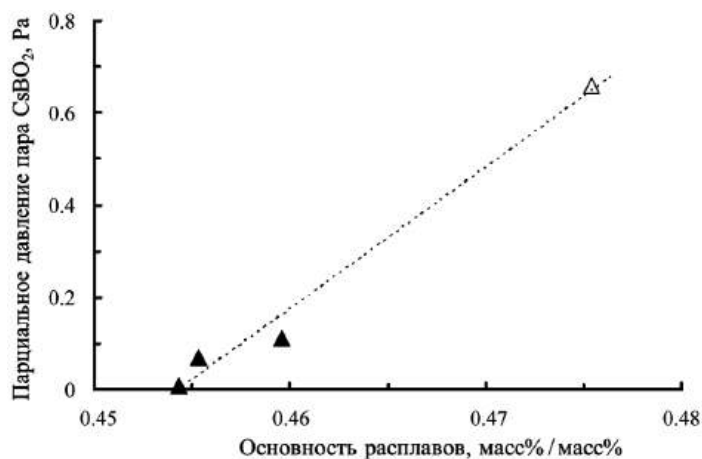


Рис. 3.6. Парциальное давление пара метабората цезия над расплавами многокомпонентных боросиликатных стекол, приведенных в табл. 3.12, как функция основности расплавов [164]

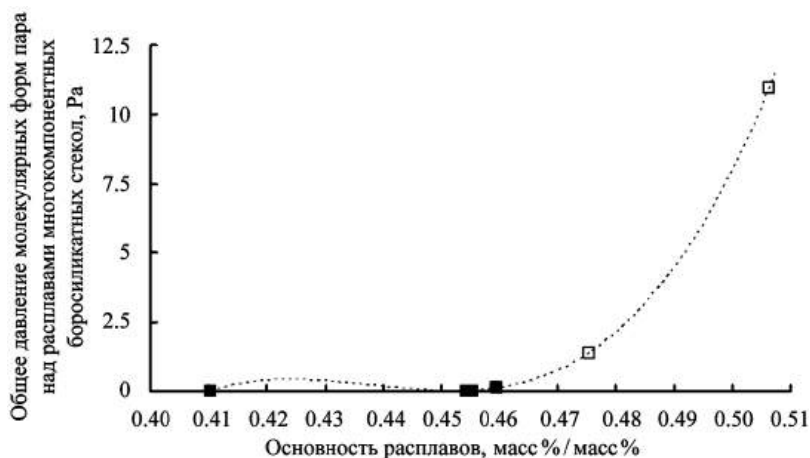


Рис. 3.7. Общее давление молекулярных форм пара над расплавами многокомпонентных боросиликатных стекол, приведенных в табл. 3.5, как функция основности расплавов [164]

ликатными стеклами и MoSi_2 или SiB_4 , впервые идентифицированным методом высокотемпературной масс-спектрометрии над покрытиями космического корабля многоразового использования «Буран» [164–166]. Применение модели образования химических связей, предложенной Бревером [167], при рассмотрении химических элементов согласно положению в Периодической системе Д.И. Менделеева, возможно, будет полезно при дальнейшем развитии этого направления высокотемпературных исследований неорганических материалов.

В главах 4–6 и 8 будет продолжено обсуждение процессов испарения бинарных и многокомпонентных оксидных систем наряду с изменениями зна-

чений термодинамических свойств в системах, изученных в последние годы, на основе уже выявленных закономерностей в рамках кислотно-основной концепции высокотемпературного описания оксидных систем — основы стекол, керамики и покрытий.

Литература к главе 3

1. Stolyarova V.L. A Mass spectrometric study of the thermodynamic properties of oxide melts // *Glass Physics and Chemistry*. 2001. Vol. 27, no. 1. P. 3–15. <https://doi.org/10.1023/A:1009599502138> [Столярова В.Л. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств оксидных расплавов // *Физика и химия стекла*. 2001. Т. 27, № 1. С. 5–21].
2. Asano M., Kubo K., Nakagawa H. Determination of heats of formation for solid and liquid lithium metasilicates by vaporization method // *Journal of Nuclear Science and Technology*. 1983. Vol. 20, no. 12. P. 1051–1053. <https://doi.org/10.1080/18811248.1983.9733508>
3. Nakagawa H., Asano M., Kubo K. Mass spectrometric study of the vaporization of lithium metasilicate // *Journal of Nuclear Science and Technology*. Vol. 102, no. 3. P. 292–297. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(81\)90496-7](https://doi.org/10.1016/0022-3115(81)90496-7)
4. Piacente V., Matousek J. Mass spectrometric determination of sodium partial pressures over the system $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ // *Silicaty*. 1973. No. 4. P. 269–281.
5. Altemose V.O., Tong S. S. C. Evaporation from binary glasses by high temperature mass spectrometry // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1980. Vol. 38–39. P. 587–592. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90500-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90500-1)
6. Argent B. B., Jones K., Kirkbride B. J. Vapors in equilibrium with glass melts // *The industrial use of thermochemical data*. Iss. 34 / ed. by T. I. Barry. London: Chemical Society, 1980. P. 379–390.
7. Piacente V., Matousek J. Alkali vapor pressures over some silicate melts // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. 1983. Vol. 48, no. 6. P. 1528–1531.
8. Шульц М.М., Столярова В.Л., Иванов Г.Г. Исследование термодинамических свойств расплавов и стекол системы Na_2O - SiO_2 масс-спектрометрическим методом // *Физика и химия стекла*. 2001. Т. 13, № 2. С. 168–172.
9. Вовк О.М., Рудный Е.Б., Сидоров Л.Н., Столярова В.Л., Шахматкин Б.А., Рахимов В.И. Определение термодинамических свойств в натриево-силикатной системе методом ионно-молекулярных равновесий // *Физика и химия стекла*. 1988. Т. 14, № 2. С. 218–225.
10. Plante E. R. Vapor pressure measurements of potassium over K_2O - SiO_2 solutions by a Knudsen effusion mass spectrometric method // NBS special publication 561/1: Characterization of high temperature vapors and gases. Washington. 1979. Vol. 1. P. 265–281.
11. Grossman L. N. Interactions in the system $\text{Cs (g,l)}\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Revue Internationale des hautes Temperatures des Refractaires*. French. 1979. Vol. 16, no. 3. P. 255–261.
12. Kato E., Kambayashi S. Mass spectrometric determination of activities in the MgO-SiO_2 system // *Advances in the science of iron and steelmaking: Japan/USA Seminar*. Kyoto, 1983. P. 49–57.
13. Kambayashi S., Kato E. A thermodynamic study of (magnesium oxide-silicon dioxide) by mass spectrometry // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 1983. Vol. 15, no. 7. P. 701–707. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(83\)90136-2](https://doi.org/10.1016/0021-9614(83)90136-2)
14. Kambayashi S., Kato E. A thermodynamic study of (magnesium oxide-silicon dioxide) by mass spectrometry at 1973 K // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 1984. Vol. 16, no. 3 (2). P. 241–248.
15. Stolyarova V.L., Shornikov S.I., Ivanov G.G., Shultz M.M. High Temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties of the CaO-SiO_2 system // *Journal of Electrochemical Society*. 1991. Vol. 138, no. 12. P. 3710–3714. <https://doi.org/10.1149/1.2085485>
16. Семенов Г.А., Петрова М.А. Масс-спектрометрическое исследование устойчивости газообразных соединений типа «двойных окислов» // Тезисы докладов совещания по проблемам современной химии координационных соединений. Л.: Химия, 1966. С. 39.
17. Hipert K. Chemistry of inorganic vapors // *Structure and Bonding*. 1990. Vol. 73. P. 1–198.
18. Шульц М.М., Иванов Г.Г., Столярова В.Л., Шахматкин Б.А. Термодинамические свойства расплавов и стекол системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Физика и химия стекла*. 1986. Т. 12, № 3. С. 285–292.

19. Шульц М. М., Иванов Г. Г., Столярова В. Л., Шахматкин Б. А. Расчет термодинамических свойств стеклообразующих свойств расплавов систем B_2O_3 - SiO_2 и B_2O_3 - GeO_2 // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12, № 4. С. 385–390.
20. Шульц М. М., Иванов Г. Г., Столярова В. Л. Термодинамические свойства расплавов и стекол системы GeO_2 - SiO_2 // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13, № 6. С. 830–838.
21. Kato E., Ohuchi J. Mass spectrometric determination of activities in the liquid PbO - SiO_2 system // Chemical Metallurgy of Iron and Steel: Proceedings of the International Symposium on Metallurgical Chemistry Application in Ferrous Metallurgy. London: Iron and Steel Institute, 1973. P. 26–27.
22. Stafa B. Contribution a la mesure des activités dans le système MnO - Al_2O_3 et au calcul des équilibres de desoxydation: thèse. Grenoble, 1983. 144 p.
23. Dhima A., Stafa B., Allibert M. Activity measurements in steelmaking-related oxide melts by differential mass spectrometry // High Temperature Science. 1986. Vol. 21, no. 2. P. 143–159.
24. Шульц М. М., Столярова В. Л., Семенов Г. А., Шахматкин Б. А. Термодинамические свойства расплавов системы Na_2O - GeO_2 в интервале температур 1330–1540 К // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5, № 6. С. 651–658.
25. Шульц М. М., Столярова В. Л., Семенов Г. А. Изучение термодинамических свойств расплавов системы Na_2O - B_2O_3 - GeO_2 масс-спектрометрическим методом // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15, № 6. С. 1002–1007.
26. Shultz M. M., Stolyarova V. L., Semenov G. A. Mass spectrometric study of thermodynamic properties and vaporization processes in the Na_2O - B_2O_3 - GeO_2 glassforming melts // Journal of Non-Crystalline Solids. 1980. Vol. 38–39. P. 581–586. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90499-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90499-8)
27. Шульц М. М., Столярова В. Л., Семенов Г. А. Термодинамические функции расплавов системы Na_2O - B_2O_3 - GeO_2 // Доклады Академии наук СССР. 1979. Т. 246, № 1. С. 154–156.
28. Семенов Г. А. Термодинамические свойства газообразного германата бария $BaGeO_2$ по данным высокотемпературной масс-спектрометрии // Журнал физической химии. 1996. Т. 70, № 6. С. 535–537.
29. Столярова В. Л., Амброк А. Г., Николаев Е. Н., Семенов Г. А. Определение коэффициентов испарения компонентов расплавов системы B_2O_3 - GeO_2 масс-спектрометрическим методом // Физика и химия стекла. 1977. Т. 3, № 6. С. 535–537.
30. Столярова В. Л. Изучение процессов испарения стеклообразующих расплавов системы B_2O_3 - GeO_2 масс-спектрометрическим методом // Современные проблемы неорганической химии. Депонировано ОНИИ ТЭХим № 2215/78, г. Черкассы. Л.: Ленингр. гос. ун-т, 1978. С. 88–92.
31. Шульц М. М., Столярова В. Л., Семенов Г. А. Исследование термодинамических свойств расплавов системы GeO_2 - B_2O_3 масс-спектрометрическим методом // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4, № 6. С. 653–661.
32. Шаркань И. П., Микуланинец С. В., Фирцак Ю. Ю., Довгошей Н. И., Чепур Д. В., Куценко Я. П. Изучение процесса испарения стекол системы GeO_2 - Sb_2O_3 масс-спектрометрическим методом // Физика и химия стекла. 1981. Т. 7, № 3. С. 380–382.
33. Николаев Е. Н., Семенов Г. А., Францева К. Е., Шаров С. Н., Юрков Л. Ф. Изучение улетучивания компонентов стеклообразующей системы Bi_2O_3 - GeO_2 масс-спектрометрическим методом // Физика и химия стекла. 1981. Т. 7, № 5. С. 606–611.
34. Шульц М. М., Столярова В. Л., Семенов Г. А. Изучение термодинамических свойств расплавов системы $2NaBO_2$ - B_2O_3 масс-спектрометрическим методом // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5, № 1. С. 42–51.
35. Blackburn P. E., Buchler A. The thermodynamic of vaporization in the berillium oxide-boron oxide system // Journal of Physical Chemistry. 1965. V. 69, no. 12. P. 4250–4255.
36. Гусаров А. В. Определение стабильности газообразных метаборатов магния // Теплофизика высоких температур. 1970. Т. 8, № 6. С. 1186–1191.
37. Stolyarova V. L., Shilov A. L., Seetharaman S. Relative volatility of borate glasses and melts studied by high temperature mass spectrometry // Proceedings of XVII International Congress on Glass. Vol. 7. Beijing: Chinese Ceramic Society, 1995. P. 155–160.
38. Stolyarova V. L., Seetharaman S. Vaporization studies of oxide systems using a QMS-420 mass spectrometer // Vacuum. 1998. Vol. 49, no. 3. P. 161–165. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(97\)00171-1](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(97)00171-1)

39. Kou T., Asano M. Mass spectrometric study of vaporization in the SrO-B₂O₃ system // High Temperature Science. 1987. Vol. 24, no. 1. P. 1–19.
40. Asano M., Kou T. Thermochemical properties of SrBO₂(g) and SrB₂O₄(s) // Journal of Chemical Thermodynamics. 1988. Vol. 20, no. 10. P. 1149–1156.
41. Kou T., Asano M. Enthalpy of formation and dissociation energy for SrBO₂ (g) // Bulletin Institute of Atomic Energy Kyoto University. 1988. Vol. 73, no. 3. P. 50.
42. Kou T., Asano M. Vaporization in the SrO-B₂O₃ system // Bulletin Institute of Atomic Energy Kyoto University. 1988. Vol. 73, no. 3. P. 49.
43. Asano M., Kou T. Thermochemical properties of SrSiO(g) and SrBO₂(g) // Journal of Chemical Thermodynamics. 1990. Vol. 22, no. 12. P. 1223–1230.
44. Ильин М. К., Макаров А. В., Никитин О. Т. Масс-спектральное изучение процессов испарения метабората бария // Вестник Московского государственного университета. Серия 2. Химия. 1974. Т. 5. С. 436–438.
45. Asano M., Kou T. Thermochemical properties of BaBO₂(g) and Ba₃B₂O₆(s) // Journal of Chemical Thermodynamics. 1989. Vol. 21, no. 8. P. 837–845.
46. Asano M., Kou T. Vaporization and thermochemical properties in the BaO-B₂O₃ system // High Temperature Science. 1990. Vol. 29, no. 3. P. 171–187.
47. Stolyarova V. L., Archakov I. Yu., Shultz M. M. Mass spectrometric study of vaporization behaviour and thermochemical properties of the BaO-B₂O₃ system // Proceedings of the Sundaram Symposium. / ed. by C. K. Mathews. Kalpakam: Indian Institute of Metals, 1991. P. 429–431.
48. Семенихин В. И., Сорокин И. Д., Юрков Л. Ф., Сидоров Л. Н. Масс-спектральное термодинамическое исследование расплавов системы PbO-ZnO-B₂O₃ // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13, № 5. С. 672–676.
49. Семенихин В. И., Сорокин И. Д., Юрков Л. Ф., Сидоров Л. Н. Молекулярный состав пара и активности компонентов расплавов системы PbO-B₂O₃ // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13, № 4. С. 542–547.
50. Минаева И. И., Карасев Р. М., Юрков Л. Ф., Шаров С. Н., Сидоров Л. Н. Масс-спектрометрическое исследование стеклообразующей системы Bi₂O₃-B₂O₃ // Физика и химия стекла. 1981. Т. 7, № 2. С. 223–227.
51. Melheiros L. F., Chatillon C., Allibert M. Congruent vaporization calculations and differential mass-spectrometric measurements in the study of oxide mixtures: the Na₂O-P₂O₅ system // High Temperature-High Pressure. 1988. Vol. 20, no. 4. P. 361–378.
52. Semenov G. A., Lopatin S. I., Kozyukova N. V., Kuligina L. A. Thermodynamics of formation of the gaseous ternary oxide compounds of alkaline-earth metals at high temperatures // High Temperature-High Pressure. 1988. Vol. 20, no. 6. P. 637–641.
53. Лопатин С. И., Семенов Г. А. Масс-спектрометрическое исследование термической диссоциации монофосфатов щелочноземельных металлов // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. 1989. Т. 25, № 4. С. 645–650.
54. Лопатин С. И. Испарение в фосфатных системах // Журнал общей химии. 1997. Т. 67, № 2. С. 193–211.
55. Шорников С. И., Шилов А. Л., Шульц М. М. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы ZnO-P₂O₅ // Журнал физической химии. 1996. Т. 70, № 3. С. 485–491.
56. Шульц М. М., Столярова В. Л., Шорников С. И., Иванов Г. Г., Бондарь И. А., Мальшиков А. Е. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств системы GeO₂-P₂O₅ // Специальные вяжущие и изделия (технология и свойства): сб. науч. тр. М., 1992. С. 31–45.
57. Stolyarova V. L., Shornikov S. I., Ivanov G. G., Shultz M. M. Mass spectrometric study of vaporization processes and thermodynamic properties in the GeO₂-P₂O₅ system // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1990. Vol. 4, no. 12. P. 510–512. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290041208>
58. Kambayashi S. Измерение активности P₂O₅ в шлаках PbO-P₂O₅, FeO-P₂O₅ с помощью масс-спектрометра // Tetsu-To-Hagane / Journal of Iron and Steel Institute of Japan. 1984. Vol. 70, no. 12. P. 863.

59. Kambayashi S., Awaka H., Kato E. Определение P_2O_5 в системах $PbO-P_2O_5$, $FeO-P_2O_5$ методом масс-спектрометрии // Tetsu-To-Hagane / Journal of Iron and Steel Institute of Japan. 1985. Vol. 71, no. 16. P. 1911–1918.
60. Chatillon C., Allibert M., Patteret A. Etude thermodynamique par spectrometric de masse des alliagesaluminium-silicium de 1000 a 1700 K // High Temperature-High Pressure. 1975. Vol. 7, no. 5. P. 583–594.
61. Shornikov S.I., Stolyarova V.L., Shultz M.M. High temperature mass spectrometric study of $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1994. Vol. 8, no. 5. P. 478–480. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290080610>
62. Blackburn P.E., Buchler A., Stauffer J.L. Thermodynamics of vaporization in the aluminum oxide-boron oxide system // Journal of Physical Chemistry. 1966. Vol. 70, no. 8. P. 2469–2474.
63. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Ivanov G.G., Shultz M.M. High temperature mass spectrometric study of the $B_2O_3-Al_2O_3$ system at 1248–1850 K // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1995. Vol. 9, no. 13. P. 1244–1251. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290091306>
64. Лопатин С.И., Семенов Г.А. Процессы парообразования дифосфатов кремния и германия // Журнал общей химии. 1995. Т. 65, № 7. С. 1060–1064.
65. Preston E., Turner W.E.S. Volatilization and vapor tension at high temperatures of the sodium silicate-silica glasses // Journal of the Society of Glass Technology. 1932. Vol. 16, no. 3. P. 331–349.
66. Harrison H.C., Lawrence W.G., Nucker D.J. An investigation of the volatility of glaze constituents by the use of the spectrograph // Journal of American Ceramic Society. 1940. Vol. 23, no. 4. P. 111–116.
67. Kroger C., Stratmann J. Danpfund Lersetzungsdruckeeiniger an der Glasschmelzebeteiliger Alkaliverbindungen // Glastechnische Berichte. 1961. Bd 34, no. 5. P. 311–320.
68. Соломин Н.В. О химических соединениях в боратных стеклах // Строение стекла. М.; Л.: Наука, 1955. С. 230–233.
69. Cole S.S., Taylor N.W. The system $Na_2O-B_2O_3$. IV. Vapor pressures of boric oxide, sodium metaborate and sodium diborate between 1150 °C and 1400 °C // Journal of American Ceramic Society. 1935. Vol. 18, no. 3. P. 82–85.
70. Oldfield L.F., Wright R.D. The volatilization of constituents from borosilicate glass at elevated temperatures // Advances in Glass Technology: Technical papers, compiled by The American Ceramic Society. Pt 1 / eds F. R. Matson, G. E. Rindone. New York: Plenum Press, 1962. P. 35–51.
71. Колыков Г.А. Избирательное улетучивание компонентов системы $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ как метод исследования природы стеклообразного состояния // Строение стекла. М.; Л.: Наука, 1955. С. 234–244.
72. Kroger C., Sorstrom L. A. Dampfdruck von silicaglasern und derenbestandteilen // Glastechnische Berichte. 1965. Bd 38. Vol. 8. P. 313–322.
73. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
74. Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия, 1976. 152 с.
75. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 208 с.
76. Farber M., Srivastava R.D. Effusion mass spectrometric determination of the thermodynamic properties of $KAlO(g)$ and $KSiO(g)$ // High Temperature Science. 1986. Vol. 21, no. 1. P. 17–26.
77. Thompson R.R. Mass spectrometric determination of the atomization energies of $AlSiO(g)$ and $Al_2O(g)$ // High Temperature Science. 1973. Vol. 5, no. 1. P. 62–67.
78. Шахматкин Б.А., Шульц М.М. Термодинамические функции стеклообразующих расплавов системы Na_2O-SiO_2 в интервале температур 800–1200 °C // Физика и химия стекла. 1980. Т. 6, № 2. С. 129–135.
79. Sanders D.M., Haller W.K. A high temperature transpiration apparatuses for study of the atmosphere above viscous incongruently vaporizing melts // Characterization of High Temperature Vapors and Gases: Proceedings of the 10th Materials Research Symposium Held at the National Bureau of Standards. Vol. 13. Gaithersburg, Maryland, September 18–22, 1978. P. 111–124.
80. Konsaka S., Sato S., Yokokawa T. E.m.f. measurements of molten oxide mixtures. III. Sodium oxide + silicon dioxide // Journal of Chemical Thermodynamics. 1979. Vol. 11, no. 6. P. 547–551.
81. Neudorf D.A., Elliot J.F. Thermodynamic properties of sodium oxide-silica-calcium oxide melts at 1000–1100 °C // Metallurgical Transactions. 1980. Vol. 11B. P. 607–614.

82. Tsukihashi F., Sano N. Measurement of the activity of Na_2O in $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ melts by chemical equilibrium method // *Tetsu-To-Hagane / Journal of Iron and Steel Institute of Japan*. 1985. Vol. 71, no. 7. P. 815–822.

83. Ушаков В.М., Борисова Н.В., Стародубцев А.М., Шульц М.М. Теплосмкости и энтальпии образования натриевосиликатных стекол // Тезисы докладов конференции «Проблемы калориметрии и химической термодинамики». Черноголовка. 1984. Т. 2. С. 411–413.

84. Charles R. J. Activities in $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ and $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ solutions // *Journal of American Ceramic Society*. 1967. Vol. 50, no. 12. P. 631–640.

85. Rein R. H., Chipman J. Activities in the liquid $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ at 1600 °C // *Transactions of Metallurgical Society. American Institute Mining Energies*. 1965. Vol. 233, no. 3. P. 415–425.

86. Elliott J.F., Gleiser M., Ramakrishna V. *Thermochemistry for Steelmaking*. Vol. II: Reading. London: Palo Alto, 1963. 575 p.

87. Mehta S. R., Richardson F.D. Activities of manganese oxide and mixing relationships in silicate and aluminate melts // *Journal of Iron and Steel Institute*. London. 1965. Vol. 203, no. 5. P. 524–528.

88. Kozuka L., Samis C.S. Thermodynamic properties of melt PbO-SiO_2 system // *Metallurgical Transactions. ASM-AIME*. 1970. Vol. 1, no. 4. P. 871–876.

89. Masushita Y., Goto K. On the rate of fluidized-bed reduction of iron ore // *Journal of Iron and Steel Institute Japan*. 1964. Vol. 4, no. 2. P. 128–138.

90. Есин О.А., Срывалин И.Т., Хлынов В.В. Термодинамический анализ натриевосвинцовистых силикатных расплавов // *Журнал неорганической химии*. 1957. Т. 2, № 10. С. 2429–2442.

91. Rao B.K., Gaskell D.R. The thermodynamic properties of melts in the MnO-SiO_2 system // *Metallurgical Transactions B*. 1981. Vol. 12B. P. 311–317.

92. Schulmann R., Ensio P.J. Thermodynamics of iron-silicate slags: slags saturated with gamma iron // *Journal of Metals*. 1951. Vol. 3, no. 5. P. 401–411.

93. Гидикова Н., Ненов Д., Моцева А., Калчев С., Георгиев К. Определение активности FeO в силикатных системах FeO-SiO_2 и CaO-FeO-SiO_2 // *Металлургия (НРБ)*. 1984. Т. 39, № А-10. С. 9–12.

94. Omori J., Sanbongi K. Activity of CaO in slag of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system // *Journal of Japan Institute Metals*. 1961. Vol. 25, no. 2. P. 139–143.

95. Sharma R. A., Richardson F.D. The solubility of calcium sulphide and activities in lime-silica melts // *Journal of Iron and Steel Institute Japan*. 1962. Vol. 200, no. 5. P. 373–379.

96. Бухтояров О.И., Курлов С.П., Лепинских Б.М. Прогнозирование структуры и термодинамических свойств расплавов системы CaO-SiO_2 методом Монте-Карло // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 1985. № 11. С. 1–4.

97. Rocket T. Y., Foster W.R. Phase relations in the system boron oxide-silica // *Journal of American Ceramic Society*. 1965. Vol. 48, no. 1. P. 75–80.

98. Navrotsky A., Hervig R.L., Roy B.N., Huffman M. Thermochemical studies of silicates, aluminosilicate and borosilicate glasses // *High Temperature Society*. 1985. Vol. 19, no. 2. P. 139–150.

99. Hervig R.L., Navrotsky A. Thermochemistry of sodium borosilicate glasses // *Journal of American Ceramic Society*. 1985. Vol. 68, no. 6. P. 314–319.

100. Васильевская Т.Н., Голубков В.В., Порай-Кошиц Е.А. О ликвации и субмикронной структуре стекол системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Физика и химия стекла*. 1980. Т. 6, № 1. С. 51–60.

101. Kohsaka S., Sato S., Yokokawa T. E. m. f. measurements on molten mixtures of sodium oxide + germanium dioxide // *Journal of Chemical Thermodynamics* 1978. Vol. 10, no. 2. P. 117–127.

102. Fun M., Muller F., Wilsman W. Thermochemistry and structure of the liquid $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ system // *Thermochimica Acta*. 1993. Vol. 224, no. 1. P. 19–32.

103. Baret G. Étude thermodynamique et expérimentale de mélanges d'oxydes à basse température de fluage pour l'électronique: thèse de doctorat. Grenoble, 1984. 128 p.

104. Шахматкин Б.А., Шульц М.М. Термодинамические функции стеклообразующих расплавов системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ в интервале температур 700–1000 °C // *Физика и химия стекла*. 1978. Т. 4, № 3. С. 271–277.

105. Richardson F.D. *Physical chemistry of melts in metallurgy*. Vol. 1. London: Academic Press, 1974. 289 p.

106. Dai C., Zhang X., Shui L. A new method for measuring activities on slags containing volatile component // *Metallurgical Transactions*. 1995. Vol. 26B, no. 3. P. 651–653.
107. Hideaki S., Yougi J., Masayasu J. Activities of lead oxide in the melts $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3$ and $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$) // *Transactions of Japan Institute of Metals*. 1976. Vol. 17, no. 12. P. 818–827.
108. Kapoor M. J., Froberg M. G. Thermodynamic properties of the system $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1968. Vol. 7, no. 4. P. 191–198.
109. Sanbongi K., Omori Y. Research on the activity of components in fundamental system in iron blast furnace slag. 1. Measurement of the activity of silica in the system of CaO-SiO_2 and $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Science Reports of Tohoku University (ser. A)*. 1959. Vol. 11, no. 3. P. 244–263.
110. Sakagami R. Electrochemical study on molten slags // *Journal of Iron and Steel Institute*. Japan. 1953. Vol. 39. P. 587–595, 688–697, 1240–1250.
111. Yang L., McCabe C. L., Miller R. A summary of some experimental work on the activity of silica in liquid silicate systems // *The physical chemistry of steelmaking*. New York, 1958. P. 63–64.
112. Chou Y., Chao P. Activities in liquid CaO-SiO_2 and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ slags // *Scientia Sinica*. 1963. Vol. 12, no. 8. P. 1249–1250.
113. Kay D. A. R., Taylor J. Activity of silica in lime-alumina-silica system // *Transactions of Faraday Society*. 1960. Vol. 56. Pt 9. P. 1372–1386.
114. Chou Y., Chao P. Activity of CaO in liquid CaO-SiO_2 and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slags // *Scientia Sinica*. 1962. Vol. 11, no. 9. P. 1287–1302.
115. Stolyarova V. L. Application of the Belton-Fruehan mass spectrometric method to study thermodynamic properties of oxide melts // *Proceedings of the 5th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts'97*. Sydney: Iron and Steel Society, 1997. P. 761–768.
116. Bauer E., Brunner R. Über das Verhalten von Sauerstoff-Elektroden in Carbonatschmelzen // *Zeitschrift für Electrochemie und angewandte physikalische Chemie*. 1935. Bd 41. Vol. 11. P. 794–796.
117. Ostvold T., Kleppa O. J. Thermochemistry of liquid borates. Partial enthalpies of solution of boric oxide in its liquid mixtures with lithium, sodium and potassium oxides // *Inorganic Chemistry*. 1970. Vol. 9, no. 6. P. 1395–1400.
118. Рудный Е. Б. Определение энтальпий реакций из констант равновесия. Второй закон термодинамики // *Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий: расширен. тез. докл. V Всесоюз. шк. Ч. 1*. Новосибирск: Ин-т неорганич. химии Сиб. отд-ния Акад. наук СССР, 1985. С. 105–109.
119. Шульц М. М., Борисова Н. В., Кожина Е. Л. Термодинамика тугоплавких оксидных систем в свете критериев устойчивости равновесия // *Химия силикатов и оксидов*. Л.: Наука, 1982. С. 3–19.
120. Сторонкин А. В., Шульц М. М. Некоторые вопросы термодинамики многокомпонентных гетерогенных систем. II. Необходимые условия устойчивости гетерогенных систем // *Журнал физической химии*. 1960. Т. 34, № 9. С. 1928–1932.
121. Stolyarova V. L. Vaporization features of oxide systems studied by high temperature mass spectrometry // *Journal of Nuclear Materials*. 1997. Vol. 247, no. 2–3. P. 7–10. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00025-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00025-1)
122. Шульц М. М. Кислотно-основная концепция в применении к оксидным расплавам и стеклам и учение Д. И. Менделеева о стеклообразном состоянии // *Физика и химия стекла*. 1984. Т. 10, № 2. С. 129–138.
123. Stolyarova V. L., Semenov G. A. Mass spectrometric study of the vaporization of oxide systems. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 434 p.
124. Stolyarova V. L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials // *Russian Chemical Reviews*. 2016. Vol. 85, no. 1. P. 60–80. <http://doi.org/10.1070/RCR4549> [Столярова В. Л. Масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов // *Успехи химии*. 2016. Т. 85, № 1. С. 60–80].
125. Stolyarova V. L., Plotnikov E. N. Vaporization Processes and Thermodynamic Properties of Oxide Systems at High Temperatures: Experimental Study and Modeling // *Glass Physics and Chemistry*. 2005. Vol. 31, no. 1. P. 30–43. <https://doi.org/10.1007/s10720-005-0022-z> [Столярова В. Л., Плотников Е. Н. Процессы испарения и термодинамические свойства оксидных систем при высоких

- температурах: экспериментальное исследование и моделирование // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31, № 1. С. 40–57].
126. Казенас Е. К., Чижилов Д. М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976. 342 с.
127. Stolyarova V.L. Vaporization features of oxide systems studied by high temperature mass spectrometry // *Journal of Nuclear Materials*. 1997. Vol. 247. P. 7–10. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00025-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00025-1)
128. Stolyarova V.L. Prediction of vaporization processes of oxide glasses and melts based on high temperature mass spectrometric data // *Proceedings of XVII International Congress on Glass*. Vol. 6. Beijing: Chinese Ceramic Society, 1995. P. 108–113.
129. Stolyarova V.L. Mass spectrometric study of thermodynamic properties of glass-forming systems // *High Temperature Science*. 1990. Vol. 26. P. 405–414.
130. Stolyarova V.L. High temperature mass spectrometric study of oxide systems and materials // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1993. Vol. 7, no. 11. P. 1022–1032. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290071112>
131. Stolyarova V.L. Vaporization features of glass forming melts studied by high temperature mass spectrometry // *Physics and Chemistry of Glasses*. 2002. Vol. 43. P. 330–338.
132. Stolyarova V.L., Seetharaman S. Vaporization studies of oxide systems using QMS-420 mass spectrometer // *Vacuum*. 1998. Vol. 49, no. 3. P. 161–165. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(97\)00171-1](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(97)00171-1)
133. Диогенов Г. Г. Критерий кислотно-основных свойств оксидов // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 1984. Т. 27, № 10. С. 1131–1154.
134. Lopatin S.I., Stolyarova V.L. Thermodynamic Properties and Structure of Gaseous Metaborates // *Glass Physics and Chemistry*. 2006. Vol. 32, no. 3. P. 353–369. <http://doi.org/10.1134/S1087659606030163> [Лопатин С. И., Столярова В. Л. Термодинамические свойства и строение газообразных метаборатов // *Физика и химия стекла*. 2006. Т. 32, № 3. С. 489–510].
135. Lopatin S.I., Stolyarova V.L., Tyurnina N.G., Tyurnina Z.G. Thermodynamic Properties of Melts of $\text{SrO-B}_2\text{O}_3$ and $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ Systems // *Russian Journal of General Chemistry*. 2006. Vol. 76, no. 11. P. 1687–1692. <https://doi.org/10.1134/S1070363206110016> [Лопатин С. И., Столярова В. Л., Тюрнина Н. Г., Тюрнина З. Г. Термодинамические свойства расплавов систем $\text{SrO-B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ // *Журнал общей химии*. 2006. Т. 76, № 11. С. 1761–1767].
136. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Stolyarova V.L. Thermochemical Study of Gaseous Salts of Oxygen-Containing Acids: XXV. 1 Magnesium Borates // *Russian Journal of General Chemistry*. 2010. Vol. 80, no. 3. P. 379–384. <https://doi.org/10.1134/S1070363210030011> [Лопатин С. И., Шугуров С. М., Столярова В. Л. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот XXV. Бораты магния // *Журнал общей химии*. 2010. Т. 80, № 3. С. 353–358].
137. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G. Thermodynamic Properties of Gaseous Barium Silicates // *Doklady Physical Chemistry*. 2006. Vol. 407. Part 2. P. 85–87. <https://doi.org/10.1134/S0012501606040014> [Столярова В. Л., Лопатин С. И., Шугуров С. М., Тюрнина З. Г. Термодинамические свойства газообразных силикатов бария // *Доклады Академии наук*. 2006. Т. 407, № 4. С. 492–495].
138. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Stolyarova V.L., Tyurnina Z.G. Thermodynamic properties of the gaseous barium silicates BaSiO_2 and BaSiO_3 // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2006. Vol. 38, no. 12. P. 1706–1710. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.03.005>
139. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina N.G. Thermodynamic Properties of Gaseous Strontium Silicates // *Doklady Physical Chemistry*. 2006. Vol. 411. Part 1. P. 315–316. <https://doi.org/10.1134/S0012501606110078> [Столярова В. Л., Лопатин С. И., Шугуров С. М., Тюрнина Н. Г. Термодинамические свойства газообразных силикатов стронция // *Доклады Академии наук*. 2006. Т. 411, № 3. С. 1–2].
140. Лопатин С. И., Шугуров С. М., Столярова В. Л. Термодинамика газообразных силикатов кальция // *Доклады Академии наук*. 2008. Т. 418, № 2. С. 205–206. <https://doi.org/10.1007/s10634-008-1002-5>
141. Столярова В. Л., Лопатин С. И., Бондарь В. В. Процессы испарения и термодинамические свойства в системе MgO-SiO_2 при высоких температурах // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2004. № 11. С. 14–17.

142. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Bondar' V.V. Thermodynamic properties of the MgO-SiO₂ system by high temperature mass spectrometry // *Doklady Physical Chemistry*. 2004. Vol. 399, no. 1–3. P.275–277. <https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000048073.28930.91> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Бондарь В.В. Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств системы MgO-SiO₂ // Доклады Академии наук. 2004. Т. 399, № 1. С. 82–84].

143. Plotnikov E.N., Lopatin S.I., Stolyarova V.L. Application of the Sanderson method to the calculation of bonding energies in oxide glass-forming systems // *Glass Physics and Chemistry*. 2003. Vol. 29, no. 6. P.267–275. <https://doi.org/10.1023/B:GPAC.0000007924.65496.ea> [Плотников Е.Н., Лопатин С.И., Столярова В.Л. Применение метода Сандерсона для расчета энергий связей в оксидных стеклообразующих системах // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29, № 3. С. 717–723].

144. Суворов А.В. Термодинамическая химия пара. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1970. 208 с.

145. Archakov I. Yu., Stolyarova V.L., Shultz M. M. Relative volatility of borosilicate glasses: a mass spectrometric study // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1998. Vol. 12, no. 19. P.1330–1334. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(19981015\)12:19<1330::AID-RCM294>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19981015)12:19<1330::AID-RCM294>3.0.CO;2-Z)

146. Stolyarova V.L. Thermodynamic properties and structure of ternary silicate glass-forming melts: experimental studies and modeling // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. Vol. 354, no. 12–13. P.1373–1377. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2006.10.087>

147. Stolyarova V.L., Ivanov G., Stolyar S. V., Lopatin S. I. Physicochemical properties of the Na₂O-B₂O₃-SiO₂ system: calculation and experimental studies // *Proceedings XIX International Congress on Glass*. Vol. 2. Edinburgh, 2001. P.84–85.

148. Stolyarova V.L., Ivanov G.G., Stolyar S. V. Vaporization and thermodynamic properties of melts in the Na₂O-B₂O₃-SiO₂ system // *Glass Physics and Chemistry*. 2002. Vol. 28, no. 2. P.112–116. <https://doi.org/10.1023/A:1015333715687> [Столярова В.Л., Иванов Г.Г., Столяр С.В. Процессы испарения и термодинамические свойства расплавов системы Na₂O-B₂O₃-SiO₂ // Физика и химия стекла. 2002. Т. 28, № 2. С. 160–165].

149. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Plotnikov E. N. Mass Spectrometric Investigation of the Thermodynamic Properties of Glass Melts in the Cs₂O-B₂O₃-SiO₂ System at High Temperatures // *Glass Physics and Chemistry*. 2006. Vol. 32, no. 5. P.543–549. <https://doi.org/10.1134/S1087659606050087> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Плотников Е.Н. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы Cs₂O-B₂O₃-SiO₂ // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32, № 5. С. 742–752].

150. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Stolyarova V.L. Thermodynamic Properties of Silicate Glasses and Melts: III. 1 System Rb₂O-B₂O₃-SiO₂ // *Russian Journal of General Chemistry*. 2007. Vol. 77, no. 6. P.997–1001. <https://doi.org/10.1134/S1070363207060060> [Лопатин С.И., Шугуров С.М., Столярова В.Л. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов III. Система Rb₂O-B₂O₃-SiO₂ // Журнал общей химии. 2007. Т. 77, № 6. С. 905–909].

151. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A. L. Thermodynamic Properties of Silicate Glasses and Melts: VII. System MgO-B₂O₃-SiO₂ // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. Vol. 80. P.2405–2413. <https://doi.org/10.1134/S1070363210120029> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шугуров С.М., Шилов А.Л. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов. VII. Система MgO-B₂O₃-SiO₂ // Журнал общей химии. 2010. Т. 80, № 12. С. 1943–1951].

152. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Thermodynamic Properties of Silicate Glasses and Melts: V. 1 Systems CaB₂O₄-CaSiO₃ and Ca₂B₂O₅-CaSiO₃ // *Russian Journal of General Chemistry*. 2008. Vol. 78, no. 10. P.1877–1881. <https://doi.org/10.1134/S1070363208100083> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шугуров С.М. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов. V. Система CaB₂O₄-CaSiO₃ и Ca₂B₂O₅-CaSiO₃ // Журнал общей химии. 2008. Т. 78, № 10. С. 1639–1643].

153. Столярова В.Л., Лопатин С.И. Термодинамические свойства боросиликатных расплавов, содержащих щелочноземельные оксиды // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 1. С. 98–101.

154. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shilov A. L. Thermodynamic Properties of Silicate Glasses and Melts: VI. 1 System SrO-B₂O₃-SiO₂ // *Russian Journal of General Chemistry*. 2009. Vol. 79, no. 9. P.1778–1784. <https://doi.org/10.1134/S1070363209090035> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Ши-

лов А.Л. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов: VI. Система $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Журнал общей химии. 2009. Т. 79, № 9. С. 1422–1429].

155. Stolyarova V.L., Lopatin S.I. Mass Spectrometric Study of the Vaporization and Thermodynamic Properties of Components in the $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ System // Glass Physics and Chemistry. 2005. Vol. 31, no. 2. P. 132–137 [Столярова В.Л., Лопатин С.И. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств системы $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31, № 2. С. 179–186].

156. Tyurnina Z.G., Lopatin S.I., Stolyarova V.L. Thermodynamic Properties of Silicate Glasses and Melts: IV. 1 System $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Russian Journal of General Chemistry. 2008. Vol. 78, no. 1. P. 14–18. <https://doi.org/10.1134/S1070363208010039> [Тюрнина З.Г., Лопатин С.И., Столярова В.Л. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов IV. Система $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Журнал общей химии. 2008. Т. 78, № 1. С. 17–21. <http://doi.org/10.1007/s1176-008-1003-4>].

157. Stolyarova V.L., Shornikov S.I., Shultz M. M. High-temperature mass spectrometric study of the thermodynamic properties of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // High Temperature Science and Materials. 1996. Vol. 36, no. 1. P. 15–35.

158. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Stolyar S.V. Determination of the SiO_2 activity in melts of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system by high temperature mass spectrometry // Glass Physics and Chemistry. 2003. Т. 29, № 5. P. 451–455. <https://doi.org/10.1023/A:1026382828677> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Столяр С.В. Определение активности SiO_2 в расплавах системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ методом высокотемпературной масс-спектрометрии // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29, № 5. С. 685–690].

159. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Plotnikov E.N. Thermodynamic properties and vaporization processes of ternary glass-forming silicate systems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ // Physics and Chemistry of Glasses. 2005. Vol. 46, no. 2. P. 119–127.

160. Shilov A.L., Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Fedorova A.V., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Almjashv V.I. High-temperature mass spectrometric study and modeling of thermodynamic properties in the $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // Journal of the American Ceramic Society. 2025. Vol. 108, no. 10. Art. e70056. <https://doi.org/10.1111/jace.70056>

161. Ostrovski O., Tranell G., Stolyarova V.L., Shultz M. M., Shornikov S.I., Ishkilydin A. I. High Temperature mass spectrometric study of the $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ system // High Temperature Materials and Processes. 2000. Vol. 19, no. 5. P. 345–356. <https://doi.org/10.1515/HTMP.2000.19.5.345>

162. Stolyarova V.L., Zhegalin D.O., Stolyar S. V. Mass spectrometric study of the thermodynamic properties of melts in the $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ system // Glass Physics and Chemistry. 2004. Vol. 30, no. 2. P. 142–150. <https://doi.org/10.1023/B:GPAC.0000023998.43001.f1> [Столярова В.Л., Жегалин Д.О., Столяр С.В. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30, № 2. С. 192–203].

163. Stolyarova V.L. Vaporization processes and thermodynamic properties of oxide systems studied by high temperature mass spectrometry // ECS Transactions. 2013. Vol. 46, no. 1. P. 55–67. <https://doi.org/10.1149/04601.0055est>

164. Шульц М.М., Арчаков И.Ю., Сазонова М.В., Столярова В.Л. Процессы испарения расплавов боросиликатного стекла и стеклосилицидного покрытия // Физика и химия стекла. 1990. Т. 16, № 2. С. 276–285.

165. Stolyarova V.L., Archakov I. Yu., Shultz M. M., Gordeev I. Yu., Yakushin M. I. Vaporization processes of borosilicate coatings studied by high temperature mass spectrometry and using induction plasma generator // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1993. Vol. 7, no. 3. P. 127–131. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290070203>

166. Stolyarova V.L., Archakov I. Yu., Gordeev I. Yu., Yakushin M. I., Shultz M. M. Vaporization processes of borosilicate coatings studied by high temperature mass spectrometry and using induction plasma generator // Extended Abstracts of the 182nd meeting of the Electrochemical Society. Toronto, Canada. 1992. P. 744.

167. Brewer L. J. The power of chemical bonding models for prediction of thermodynamics and phase diagrams // Journal of Phase Equilibria. 1992. Vol. 13. P. 340–343.

Глава 4

Масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов при высоких температурах

Термодинамические свойства бинарных и многокомпонентных оксидных систем, такие как активности и химические потенциалы компонентов, энергии Гиббса, парциальные и интегральные энтальпии смешения, а также соответствующие избыточные величины, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии, подробно обсуждались в [1–4]. В проведенных экспериментальных исследованиях уделено значительное внимание достоверности термодинамических данных, полученных высокотемпературным масс-спектрометрическим методом в изученных бинарных и многокомпонентных оксидных системах. Была неоднократно проиллюстрирована корректность подхода, в котором термодинамические функции, полученные в оксидных системах методом высокотемпературной масс-спектрометрии, рассматривались:

- с точки зрения необходимых условий устойчивости в отношении непрерывного изменения состояния исследуемой системы;
- как проверка взаимной согласованности данных, полученных по уравнению Гиббса — Дюгема;
- как проверка взаимной согласованности результатов, найденных с использованием различных экспериментальных методов высокотемпературной химии (ЭДС, обменных равновесий в шлаках, метода сульфидной емкости в шлаках, высокотемпературной калориметрии растворения, метода ионно-молекулярного равновесий в газовой фазе), а также определенных с применением методических подходов, разработанных в высокотемпературной масс-спектрометрии (метод олигомер-мономер, методы Белтона — Фруехана и Вагнера, метод сравнения ионных токов);
- как корреляция с имеющейся информацией о фазовых равновесиях в исследуемой системе.

По-прежнему остается классическим пример иллюстрации достоверности изучения термодинамических свойств в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ при температуре 1500 К с привлечением различных методик высокотемпературной масс-спектрометрии, метода потока и ЭДС [3, с. 230]. Отметим, что этому вопросу было также уделено внимание в главах 2 и 3. Корреляция термодинамических свойств, полученных методом высокотемпературной масс-спектрометрии, с информацией о фазовых равновесиях в исследуемых системах была показана неоднократно, например, в следующих системах: $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ [5], $\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ [6, 7], $\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ [8], $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [9–11] и $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ [12].

Несомненные достоинства получения достоверных термодинамических данных методом высокотемпературной масс-спектрометрии в оксидных системах явились основной причиной включения этих величин в первую отечественную базу термодинамических данных для моделирования фазовых равновесий неорганических материалов при высоких температурах «Металлургия», создание которой было начато в конце 1980-х годов [13].

Рассмотрим термодинамические свойства оксидных материалов, которые были изучены методом высокотемпературной масс-спектрометрии после публикации монографии [3] в последующие два десятилетия [4]. Результаты высокотемпературных термодинамических исследований стекол, стеклокерамики, стеклообразующих расплавов, а также керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов, которые выполнены в течение последних десяти лет, будут обсуждаться более детально в последующих главах 5–8.

Подводя итоги двух десятилетий масс-спектральных термодинамических исследований оксидных систем и материалов при высоких температурах за период с 1995 по 2015 г., обратимся к обсуждению высокотемпературного описания следующих материалов:

- оксидной керамики высшей огнеупорности, содержащей оксиды циркония, гафния и редкоземельных элементов;
- оксидных материалов для ядерной энергетики;
- оксидных материалов для новых видов источников тока;
- оксидных пленок, полупроводниковых и сенсорных материалов;
- металлургических шлаков;
- стекол и стеклообразующих расплавов;
- высокотемпературных процессов при формировании горных пород, при получении цементного клинкера и при газификации угля [4].

4.1. Керамика высшей огнеупорности на основе оксидов циркония, гафния и редкоземельных элементов

Уникальные возможности метода высокотемпературной масс-спектрометрии для исследования процессов испарения и термодинамических свойств оксидных систем, наиболее ярко могут быть проиллюстрированы при изучении оксидной керамики высшей огнеупорности на основе оксидов циркония, гафния и редкоземельных элементов. Такую керамику благодаря низкой летучести, а также термической и химической устойчивости, широко применяют в различных областях современной техники — как от получения высокотемпературных защитных покрытий, так и, например, огнеупорных и оптических материалов [3].

Показано, что состав газовой фазы над образцами изученных в последние годы систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ [14, 15], $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [16, 17], $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$

[17], $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [18], $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [19], и $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [20] отвечает процессам испарения соответствующих индивидуальных оксидов [21, 22]. Активности компонентов в указанных системах определяли методом дифференциальной масс-спектрометрии с использованием в качестве стандартов соответствующих индивидуальных оксидов. В рассматриваемых системах наблюдались отрицательные отклонения от идеальности, за исключением системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [19], испарение которой было выполнено при более низких температурах (до 2020 К), чем испарение других систем. Концентрационные зависимости активностей (α_i)

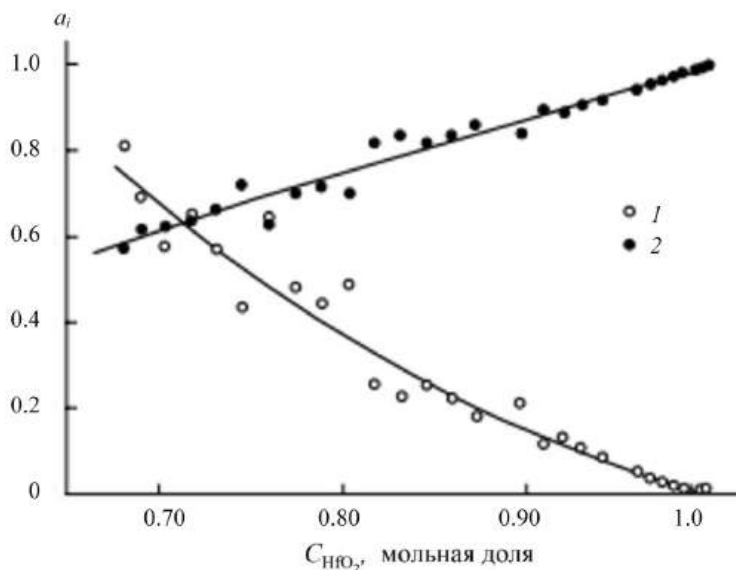


Рис. 4.1. Концентрационные зависимости активностей компонентов в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2300 К [16, 17]: 1 — активность Nd_2O_3 (x100), 2 — активность HfO_2

компонентов в системах $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ представлены при температурах 2300 К и 2400 К и приведены на рис. 4.1 и 4.2 соответственно.

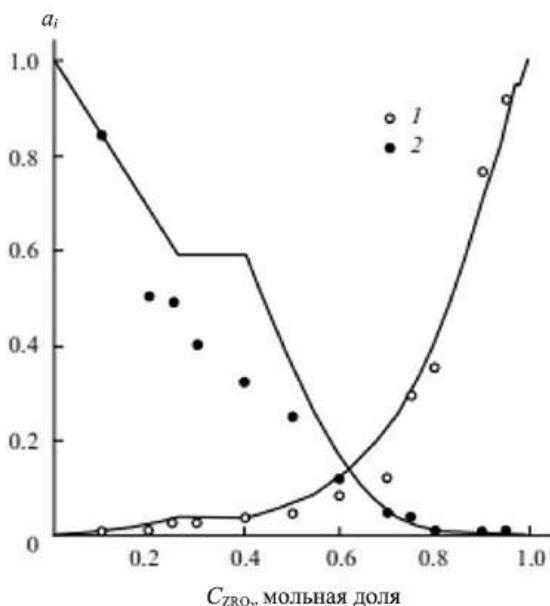
Следует отметить, что корректность полученных значений активностей компонентов в системе $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [18] подтверждена результатами расчета этих величин с использованием независимого подхода CALPHAD на основе имеющихся данных о фазовых равновесиях в этой системе. Рассчитанные результаты величин активностей компонентов в системе $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ также приведены на рис. 4.2.

4.2. Оксидные материалы атомной энергетики

В связи с развитием атомной энергетики, повышением эффективности работы ядерных реакторов при расширении температурного диапазона и увеличении числа объектов исследования предъявляются более жесткие требования к безопасности, а также к точности и достоверности экспериментальных данных

Рис. 4.2. Концентрационные зависимости активностей компонентов в системе $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при температуре 2400 К [18]:

1 — активность ZrO_2 , 2 — активность Yb_2O_3 . Точки соответствуют результатам, найденным масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, кривые — результаты, рассчитанные на основе подхода CALPHAD



о процессах испарения и термодинамических свойствах оксидных систем и материалов, участвующих в различных технологических циклах. Как и ранее [3], рассмотрим сначала наиболее важные результаты масс-спектральных термодинамических исследований перехода в газовую фазу компонентов собственно ядерного топлива, продуктов его деления, а затем и литийсодержащих соединений в связи с проблемами конструирования термоядерных реакторов.

Принимая во внимание исключительную значимость объектов исследования, рассматриваемых в данном разделе, остановимся также на результатах, полученных при изучении индивидуальных оксидов — компонентов ядерного топлива. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения оксидов урана выполнено в работах [23–27]. Авторами статьи [24] сконструирована специальная установка с контролируемым напуском кислорода в эффузионную камеру до температуры 1900 К, для изучения процессов окисления и испарения исходного и облученного ядерного топлива, что позволило определить скорости испарения и равновесное давление пара UO_{2+x} при заданном парциальном давлении кислорода. Переход в газовую фазу продуктов деления UO_2 (окисленного до U_3O_8) в широком температурном интервале изучен в работах [25, 26]. В работе [27] впервые в рамках одного и того же эксперимента определено соотношение молекулярных форм пара UO_2 и UO_3 над стехиометрическим диоксидом урана в твердой фазе и в расплаве в температурном интервале 2800–3400 К. В процессе сублимации диоксида плутония была идентифицирована молекулярная форма пара PuO_3 [28], существование которой не было подтверждено позже при изучении испарения системы Pu-O в равновесных условиях [29]. Испарение оксидов америция и нептуния изучено соответственно в работах [30, 31]. Установлено [31], что для соотношений O:Np ,

значительно меньших 1.9, общее давление пара над образцами восстановленного NpO_2 , разбавленного оксида нептуния в диоксиде америция и разбавленного оксида нептуния в смеси оксидов америция и плутония возрастает с уменьшением $\text{O}:\text{Np}$.

Значения активностей компонентов в образцах системы $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ определены в работах [32, 33] методом дифференциальной масс-спектрометрии при испарении из вольфрамовых камер в температурных интервалах 2200–2650 К и 2000–2500 К соответственно. Достаточно хорошее соответствие результатов определения значений активностей UO_2 в рассматриваемой системе при температуре 2205 К, которые получены независимо в двух различных лабораториях [32, 33], проиллюстрировано на рис. 4.3.

Следует отметить, что при температуре 2205 К в системе $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ наблюдаются положительные отклонения от идеальности, свидетельствующие о тенденции к несмешиваемости. При повышении температуры до 2498 К отклонения от идеального поведения в системе $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ значительно уменьшаются.

На рис. 4.4 сопоставлены изменения химических потенциалов ZrO_2 в ряду систем $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ и $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ в зависимости от содержания ZrO_2 при температуре 2700 К [32], отражающие увеличение химического взаимодействия в указанном ряду систем, согласно кислотно-основной концепции, рассмотренной в монографии [3] и главе 3.

Парциальные давления молекулярных форм пара O , U , La , LaO , UO , UO_2 и UO_3 при испарении твердых растворов в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ определены в работе [34]. Установлено, что значения суммарного давления молекулярных форм пара над оксидом лантана для твердых растворов системы оксид лантана-оксид урана при изменении содержания атомарного лантана

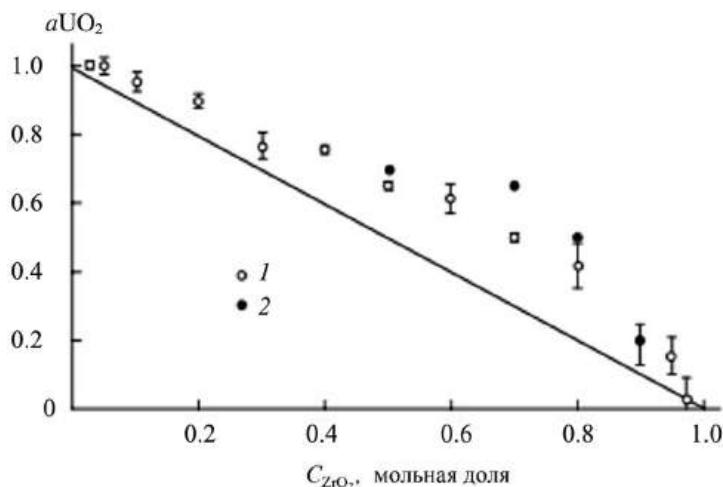


Рис. 4.3. Концентрационные зависимости активности UO_2 в системе $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ при 2205 К, полученные независимо в двух различных лабораториях [32, 33]: 1 — данные работы [33], 2 — данные работы [32], прямая — зависимость для идеального раствора

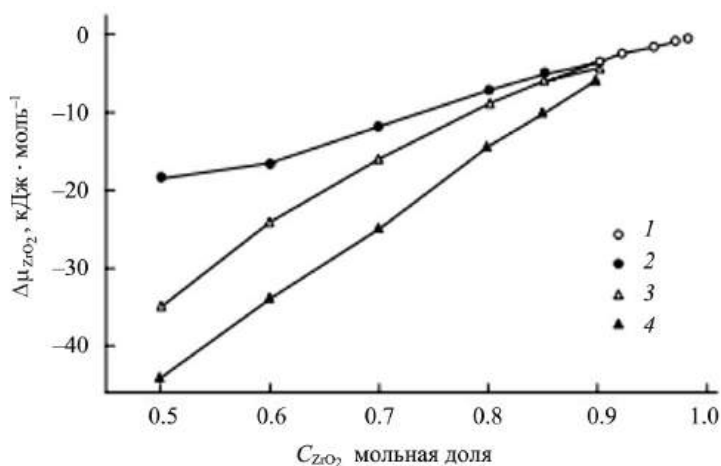


Рис. 4.4. Изменения химических потенциалов ($\Delta\mu_{ZrO_2}$) ZrO_2 в системах UO_2 - ZrO_2 (1), HfO_2 - ZrO_2 (2), Y_2O_3 - ZrO_2 (3) и Lu_2O_3 - ZrO_2 (4), при 2700 К [32]

в конденсированной фазе от 1 до 5 ат.% при температуре 2393 К подчиняются закону Генри. К сожалению, авторы работы [34] не указали погрешности определения полученных экспериментальных значений. Результаты исследования испарения образцов $(U, Dy)O_2$ с содержанием диспрозия менее 14.9 масс.% при температуре 2500 К [35] свидетельствуют о том, что величина суммарного давления молекулярных форм пара диспрозия на порядок ниже аналогичной величины для молекулярных форм урана. В работе [36] проиллюстрировано совпадение значений парциальных давлений молекулярных форм пара UO_3 , UO_2 , PuO_2 , PuO , Pu , UO над образцами системы $Pu-U-O$ при температуре 2300 К, определенных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена и рассчитанных на основе подхода CALPHAD. Определение значений парциальных давлений молекулярных форм пара над образцом, содержащим $(Pu_{0.756}Am_{0.244})O_{2-x}$, в температурном интервале 2000–2300 К проведено в работе [37], что позволило использовать полученные результаты для описания фазовой диаграммы системы $Pu-Am-O$ с привлечением имеющихся термодинамических данных о бинарных системах $Pu-Am$ и $Am-O$ в рамках подхода CALPHAD. Обзор процессов, протекающих при переходе в газовую фазу, а также термодинамических свойств актинидов и лантанидов при испарении промышленного топлива на основе UO_2 при температурах до 2700 К проведен в работе [38], где показано соответствие высокотемпературного поведения трансурановых элементов в изученном образце закону Генри. Испарение продуктов деления при высокотемпературном отжиге и изменение структуры образца топлива до температур 2750 К изучено в работе [39], в результате в паре найдены более легколетучие молекулярные формы пара рубидия, йода, теллура, цезия и менее летучие — соответствующие бария и стронция. Термическая устойчивость

и высокотемпературное поведение перспективных образцов ядерного топлива до температур 2700 К исследованы масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [40]. Обзор последних исследований в данном направлении выполнен в работе [23].

Принимая во внимание значимость изучения процессов испарения термодинамических свойств оксидных соединений, содержащих натрий, который, как известно, используется в системе охлаждения атомных реакторов, было проведено масс-спектрометрическое определение температурной зависимости парциального давления атомарного натрия при испарении образцов в концентрационной области системы $\text{NaUO}_3\text{-Na}_2\text{U}_2\text{O}_7\text{-Na}_2\text{UO}_4$ в интервале температур 1117–1193 К, что позволило определить энергию образования Гиббса NaUO_3 в конденсированной фазе [41]. В этой же связи была определена также энтальпия образования $\alpha\text{-Na}_2\text{NpO}_4$ в результате масс-спектрометрического изучения при испарении из вольфрамовой камеры до температур 2700 К [42].

Изучению процессов испарения и термодинамических свойств продуктов деления ядерного топлива посвящен цикл работ Ямаваки с сотрудниками [43–47], в которых исследованы следующие соединения BaUO_3 [43], SrUO_3 [44], а также их поведение в различных газовых средах, имитирующих условия аварии [45] в интервале температур до температуры 1920 К. Аналогичные исследования выполнены при рассмотрении перехода в газовую фазу молекулярных форм пара SrPuO_3 [46] и Cs_2UO_4 [47]. В результате изучения температурных зависимостей парциальных давлений молекулярных форм пара над образцами двухфазных смесей в концентрационных областях $\text{ZrO}_2\text{-BaZrO}_3$ и $\text{BaZrO}_3\text{-Ba}_2\text{ZrO}_4$ до температуры 2085 К была определена стандартная энтальпия образования BaZrO_3 [48]. Процессы испарения, термодинамические свойства и фазовые соотношения в системе Mn-Te-O детально исследованы в работах [49–51].

Термохимические характеристики литийсодержащих соединений (Li_4SiO_4 , Li_2ZrO_3 , Li_2TiO_3 , LiAlO_2), необходимые для разработки новых типов термоядерных реакторов, которые найдены с применением масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена, рассмотрены Ямаваки с сотрудниками [52–56]. Достоверность экспериментальных значений при определении термодинамических свойств алюминатов лития в системе Li-Al-O , которые были найдены методом высокотемпературной масс-спектрометрии в работе [57], была подтверждена результатами изучения этих свойств методами ЭДС и дифференциально-сканирующей калориметрии.

4.3. Оксидные материалы для новых видов источников тока

Разработка твердооксидных источников тока нового поколения является актуальной задачей современной высокотемпературной химии материалов [58]. На примере испарения LaCrO_3 в различных газовых средах Хилперт с сотрудниками [59] убедительно показал, что одна из причин потери электрических

свойств твердооксидными источниками тока — это селективное испарение компонентов коммутационных материалов, в частности хрома.

В серии работ [60–68] выполнено систематическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств перовскитов и систем на их основе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. В настоящее время данное направление исследований продолжено Маркусом [69] и Миллером [70] с коллегами. В работе [60] показано, что основными молекулярными формами при испарении LaCrO_3 из иридированных вольфрамовых камер в температурном интервале 1887–2333 К являются Cr, CrO, CrO_2 и LaO. В результате авторами этой работы получены температурные зависимости активности оксида хрома в системе $\text{LaCrO}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$, в концентрационной области, обедненной оксидом хрома, а также термодинамические свойства хромата лантана. Термодинамические функции смешения и процессы испарения $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3\text{--}\Delta$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3\text{--}\Delta$ изучены соответственно в температурном интервале 1950–2050 К [61] и при 2000 К [62].

В работе [63] в паре над системой $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ в интервале температур 1494–1937 К были идентифицированы молекулярные формы: O_2 , Ga, GaO, Ga_2O и LaO, а также определены их парциальные давления, что позволило найти термодинамические функции смешения в этой системе. Аналогичные исследования были выполнены в квазичетверной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--SrO--MgO}$ в температурном интервале 1600–1900 К в сочетании с изучением диффузии катионов [64, 65] и в тройной системе $\text{MgO--Cr}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$ [66]. Зависимость активности оксида галлия от содержания оксида магния в тройной фазе перовскита $\text{LaGa}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-y/2}$ при температуре 1700 К приведена на рис. 4.5. Значительные положительные отклонения от идеального поведения величин активностей MnO в твердых растворах системы $\text{MnO--Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ были найдены при температуре 1700 К [67] в результате ее изучения с использованием подходов, описанных выше. Масс-спектральные термодинамические исследования твердых растворов: $\text{LaGa}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, где $0 \leq x \leq 1$, и $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8-x}\text{Al}_x\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$, где $x = 0,1, 0,2, 0,3$ [68], и $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_3$ [69] при температуре 1800 К проиллюстрировали перспективность их применения в качестве материалов для твердооксидных источников тока. Эти исследования дополняют результаты изучения испарения хрома из сталей с покрытиями на основе шпинели, выполненные в работе [70].

Кудиным с сотрудниками [71, 72] масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена по методике, рассмотренной в работах [73, 74], изучена термическая эмиссия ионов из твердых электролитов. Были идентифицированы как нейтральные, так и ионные компоненты пара над литий-ванадиевой бронзой $\text{Li}_{0,2}\text{VO}_{2,6}$ [71] и твердыми электролитами ($\text{Li}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$ и $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$) [72].

4.4. Оксидные пленки, полупроводниковые и сенсорные материалы

Как отмечено во Введении, материалы на основе оксидных систем проявляют многообразие физико-химических свойств, взаимно дополняющих друг

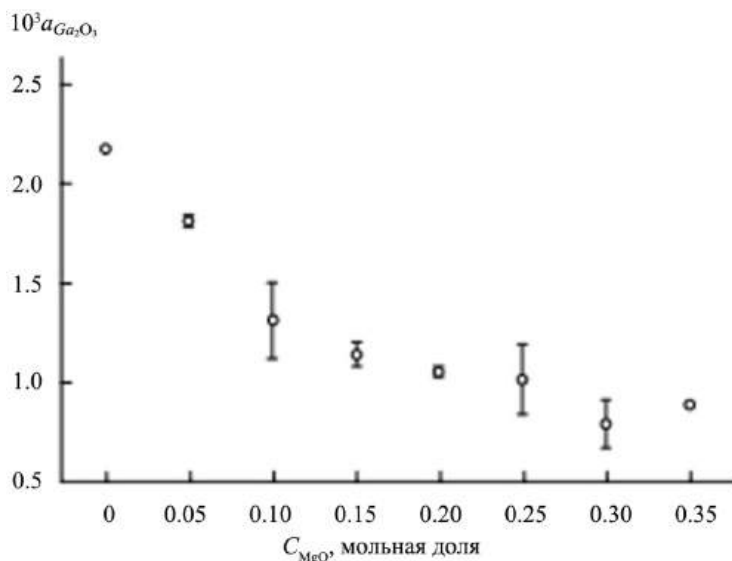


Рис. 4.5. Концентрационная зависимость активности оксида галлия в тройной фазе перовскита $LaGa_{1-y}MgyO_{3-y/2}$ при температуре 1700 К [64, 65]

друга. Это особенно ярко можно проиллюстрировать на примере бинарных и многокомпонентных оксидных систем, которые будут предметом обсуждения в данном разделе. Изучение процессов испарения, термодинамических свойств и фазовых равновесий с участием газовой фазы неразрывно связаны с разработкой и получением материалов:

- обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью системы $BaO-Y_2O_3$ [75], $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ при допировании свинцом [76], $Tl-Ba-Ca-Cu-O$ [77], $SrO-TiO_2$ [78];
- имеющих уникальные оптические свойства: системы $TiO_2-Sc_2O_3-Lu_2O_3$ [79], $TiO_2-Nb_2O_5$ [80], $Bi_2O_3-SnO_2$ [81];
- проявляющих полупроводниковые свойства: системы SnO_2-WO_3 [82], $ZnO-SnO_2$ [83];
- имеющих пьезоэлектрические свойства: системы $K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ [84], $Bi_2O_3-Fe_2O_3$ [85], $Na_2O-Nb_2O_5$ [86];
- проявляющих сегнетоэлектрические свойства: системы $PbO-ZrO_2-TiO_2$ [87], $PbTiO_3$ [88];
- имеющих магнитные свойства: системы $PbO-V_2O_5$ [89], $La_2O_3-SrO-CoO$ [90, 91], $SrO-Mn_2O_3-Al_2O_3-Sb_2O_5$ [92];
- обладающих сенсорными свойствами: системы $Bi_2O_3-SnO_2$ [81], SnO_2-WO_3 [82], $ZnO-SnO_2$ [83], $Bi_2O_3-Fe_2O_3$ [85], $PbTiO_3$ [88].

Рассмотрим результаты исследования указанных систем, полученные в последние годы масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

При испарении из платиновых эффузионных камер образцов системы $BaO-Y_2O_3$ в температурном интервале 1550–1850 К показано [75], что основ-

ными молекулярными формами пара являются BaO , Ba_2O_2 и в незначительных количествах атомарные барий и кислород. Определение парциальных давлений перечисленных молекулярных форм позволило установить значения активностей компонентов в исследуемой системе и термодинамические характеристики соединений BaY_2O_4 и $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ [75]. Комплексное исследование испарения образца, содержащего Bi-Sr-Ca-Cu-O , методами высокотемпературной масс-спектрометрии, дифференциального термического и термогравиметрического выполнено Волбеком с коллегами [76]. В результате были определены потери массы и парциальное давление пара атомарного висмута в температурном интервале 898–1015 К, а также активность висмута в образце $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$, которая была равна 0.073 при температуре 800 К. Потери массы при испарении оксида таллия из образца, содержащего $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, определены классическим методом Кнудсена при температуре 773 К [77]. Методом дифференциальной масс-спектрометрии в образцах системы SrO-SrTiO_3 при температуре 1923 К найдены значения активностей SrO и рассмотрено их соответствие фазовым равновесиям в исследуемой системе [78].

Семенов с сотрудниками [79] изучил состав пара и определил парциальные давления молекулярных форм TiO , TiO_2 , LuO , ScO для более чем сорока образцов системы $\text{TiO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3$, включая бинарные системы, при температуре 2400 К. Несмотря на то что в этой системе наблюдались отрицательные отклонения от идеального поведения, в газовой фазе над ее образцами молекул ассоциатов найдено не было. В паре над системой $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ при температуре 2200 К были идентифицированы основные молекулярные формы — TiO_2 , TiO и NbO_2 , концентрационные зависимости давлений пара которых также свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеальности [80]. Определение парциальных давлений пара Bi , BiO , Bi_2O_3 , Bi_4O_6 , O_2 , SnO и активностей компонентов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ в температурном интервале 1000–1270 К, выполненное масс-спектрометрическим методом при испарении из платиновых камер, в сочетании с результатами методов дифференциального термического и рентгенофазового анализа позволили Алиханяну с сотрудниками [81] построить проекции фазовой диаграммы исследуемой системы в координатах «давление — температура» и «температура — состав».

В работе [82] впервые идентифицированы в паре над системой SnO-WO_3 газообразные молекулы ассоциатов SnWO_4 , Sn_2WO_5 и SnW_2O_7 наряду с молекулярными формами пара O_2 , W_3O_9 , W_4O_{12} в температурном интервале 1250–1400 К. При испарении образцов системы ZnO-SnO_2 из кварцевых эффузионных камер при температурах от 1360 К до 1460 К [83] в паре были найдены только Zn , SnO и O_2 . В этой работе были также определены парциальные давления молекулярных форм пара и активности компонентов, что позволило построить проекцию фазовой диаграммы системы ZnO-SnO_2 при температуре 1450 К в координатах «давление — состав». Установлено [84], что при термическом разложении образца $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, в температурном интервале 1113–1213 К в газовой фазе присутствуют лишь продукты диссоциативного испарения оксидов калия и висмута — K , Bi , BiO , потеря массы которых приводит к сдвигу исходного состава в трехфазную область системы $\text{K}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

Оптимальные температуры твердофазного синтеза ферритов висмута, равные 993 К, в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ рекомендованы Алиханьяном с сотрудниками [85] по результатам определения парциальных давлений пара Bi, Bi_2 , BiO , Bi_2O_3 , Bi_4O_6 , O_2 , а также значений термодинамических функций смешения при температурах 1050–1100 К. Температурные зависимости активностей оксида натрия в двухфазных областях системы $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ в температурном интервале 1073–1473 К при испарении образцов из молибденовых камер определены в работе [86], что позволило рассчитать интегральные термодинамические функции образования в этой системе. Значения активностей Na_2O и Nb_2O_5 в двухфазных областях системы $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ при 1000 К приведены на рис. 4.6. На основании анализа термодинамических свойств в исследуемой системе авторами статьи [86] установлено, что соединение $\text{Na}_2\text{Nb}_3\text{O}_8$ устойчиво к разложению при температурах менее 950 К.

Селективный переход в газовую фазу молекулярных форм пара оксида свинца в основном в виде Pb, PbO, Pb_2O_2 наблюдался при изучении испарения образцов в системах $\text{PbO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ [87], PbTiO_3 [88] и $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$ [89] до температур 1150 К. Это позволило определить значения активностей оксида свинца

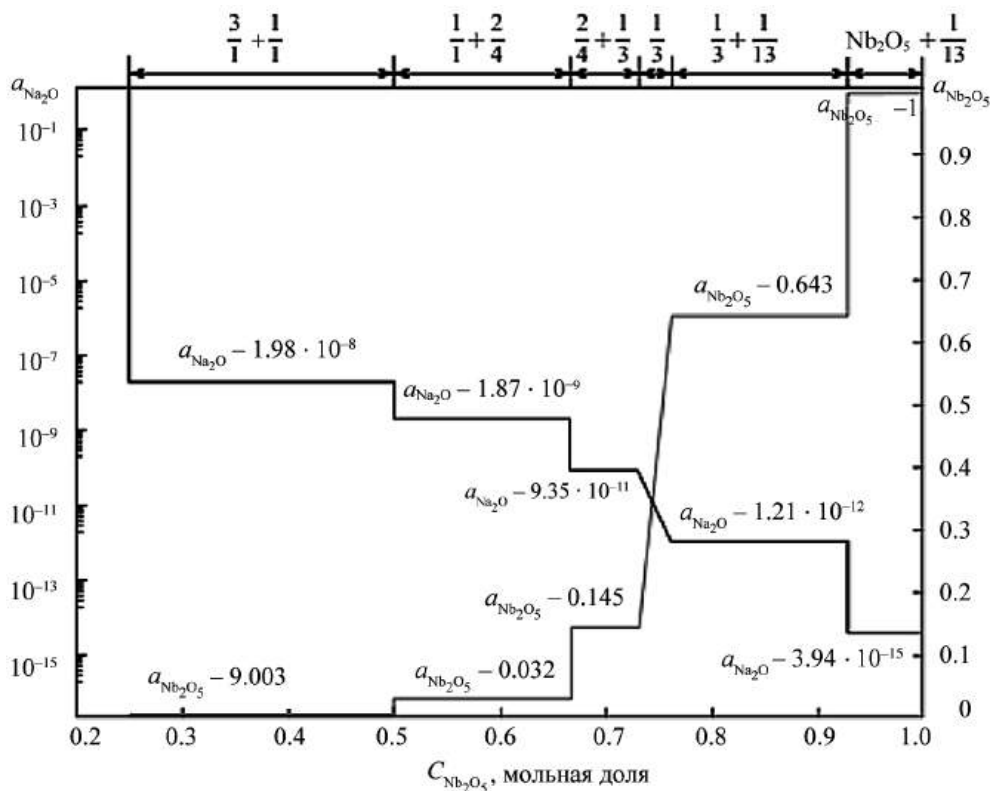


Рис. 4.6. Значения активностей Na_2O и Nb_2O_5 в двухфазных областях системы $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ при температуре 1000 К [86]. В верхней части рисунка обозначены области существования двух стехиометрических фаз. Например, обозначению $3/1 + 1/1$ соответствует существование областей $3\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$

в образцах указанных систем, которые свидетельствовали об отрицательных отклонениях термодинамических свойств от идеальности в исследуемых системах. При повышении температуры до 1350 К в газовой фазе над образцами системы $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$ были идентифицированы молекулярные формы V_2O_{10} и PbV_2O_6 , а также определены значения их парциальных давлений [89]. При испарении образцов системы LaO-SrO-CoO [90, 91] в температурном интервале 1600–2087 К были найдены парциальные давления атомарного кобальта и значения активности оксида кобальта. Показано, что наблюдается изменение степени отклонений от идеального поведения в этой системе от положительных до отрицательных значений термодинамических свойств при повышении температуры и уменьшении содержания оксида кобальта в конденсированной фазе.

Селективное испарение молекулярных форм Sb , Sb_2 и SbO как продуктов диссоциативного перехода в газовую фазу оксида сурьмы из образцов системы $\text{SrO-Mn}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ при температуре 1200 К наблюдалось в работе [92]. Повышение температуры до 1950 К приводило к появлению в газовой фазе атомарных стронция и алюминия, а также AlO , Al_2O , что свидетельствовало об испарении соответствующих оксидов изученной системы [21, 22].

4.5. Металлургические шлаки

Разделение оксидных систем, которые будут рассмотрены в настоящем и последующем разделах, на металлургические шлаковые системы и стеклообразующие системы в ряде случаев носит условный характер. По этой причине обсуждение результатов физико-химического описания некоторых оксидных систем могло быть выполнено, как в этом, так и последующем разделах. Следует отметить, что оксидные системы, которые рассмотрены в этом разделе — $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$, $\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ — являются также и стеклообразующими.

Развитию современной теории металлургических шлаков с использованием результатов, полученных методом высокотемпературной масс-спектрометрии, посвящен обзор Зайцева и Шахпазова [93]. Вопросы адаптации масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена для исследования процессов испарения и термодинамических свойств шлаков на примерах бинарных систем (Na_2O , K_2O , MnO , MgO)- SiO_2 рассмотрены в монографии [94] на примерах систем (Na_2O , K_2O)- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, (Na_2O , K_2O)- SiO_2 , (Na_2O , K_2O)- 2SiO_2 , $\text{Na}_2\text{O-Cs}_2\text{O-SiO}_2$ и BaO-SrO .

Однако обсуждение процессов испарения и термодинамических свойств указанных систем именно в данном разделе представлялось автору наиболее целесообразным по следующим причинам:

- две первые системы рассмотрены в сопоставлении с кальциево-алюмосиликатной системой — основой шлаков;
- информация о поведении фосфатных систем немногочисленна, и ее обсуждение в одном и том же разделе представляется наиболее оптимальным.

Зайцевым и Могутновым [95] продолжено изучение процессов испарения и термодинамических свойств кальциево-силикатной системы при генериро-

вании летучих субоксидов ниобия и молибдена, позволяющих их идентификацию и учет в высокотемпературных равновесиях при взаимодействии материала камеры (Nb или Mo) с исследуемыми образцами. Такой подход позволяет не только изучать равновесия с участием летучих продуктов, но и определять значения активностей компонентов в исследуемой системе двумя независимыми методами. Обсуждение результатов, полученных ранее масс-спектрометрическим методом при исследовании системы CaO-SiO_2 , можно найти в монографии [3]. Термодинамические функции смешения в кальциево-алюминатной системе в интервале температур 1833–2033 К, найденные Шульцем с коллегами [96–98], свидетельствуют об отрицательных отклонениях поведения рассматриваемой системы от идеальности.

Процессы испарения и термодинамические свойства системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ изучены неоднократно [3, 99, 100–113]. Основное внимание в них уделено экспериментальному определению термодинамических свойств муллита и уточнению диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. В результате изучены процессы испарения и определены парциальные давления молекулярных форм в паре над этой системой в широком интервале температур. Процессы испарения, активности компонентов и энергия образования Гиббса $3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2$ при температурах 1833 и 1933 К изучены в работах [100, 101]. Показано, что найденные величины в пределах 10 % погрешности соответствуют данным, полученным ранее [3, 99]. В работе [102] активности Al_2O_3 и SiO_2 в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ были определены в интервале температур 1400–1800 К в области концентраций муллит- Al_2O_3 . Ввиду того, что парциальные давления молекулярных форм пара в указанном температурном интервале низки, для определения термодинамических свойств исследуемой системы применяли методику, основанную на инициировании в эффузионной камере Кнудсена реакций образования летучих продуктов. Показано, что значения активностей SiO_2 в области двухфазного равновесия муллита с оксидом алюминия в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ составляют 0.54–0.56.

Определена концентрационная зависимость значений активности SiO_2 при испарении системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с содержанием диоксида кремния от 40 до 90 мол. % из сдвоенной однотемпературной вольфрамовой камеры при 2150 К [103, 104]. При низких концентрациях Al_2O_3 в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ наблюдались незначительные отрицательные отклонения от идеальности, которые достигали положительных величин при увеличении содержания оксида алюминия более 10 мол. %. К достоинствам работ [103, 104] следует отнести как соответствие найденных экспериментальных значений активностей SiO_2 с результатами, рассчитанными с использованием полимерной модели на основе подходов Темкина и Лумсдена, так и моделирование фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, результаты которого соответствовали имеющимся данным о фазовых равновесиях в рассматриваемой системе.

Авторы публикаций [105–112] продолжили изучение термодинамических свойств и фазовых равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Значения активностей SiO_2 в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температурах 2220, 2300 и 2400 К были найдены с использованием метода Белтона — Фруехана [105, 106, 109], а значения активностей

Al_2O_3 рассчитаны по уравнению Гиббса — Дюгема. Согласно данным, представленным в работе [105], можно заключить, что в области концентраций от 60 до 100 мол. % SiO_2 при температуре 2200 К в исследуемой системе наблюдаются положительные отклонения величин активности SiO_2 от идеального поведения, уменьшающиеся с ростом температуры, а в интервале от 0 до 60 мол. % — отрицательные отклонения. При температуре 2400 К отмечено отрицательное отклонение значений активности Al_2O_3 от идеального поведения в расплавах системы Al_2O_3 - SiO_2 , причем при понижении температуры знак отклонений от идеальности изменялся.

Таким образом, несмотря на значительное число исследований термодинамических свойств системы Al_2O_3 - SiO_2 при высоких температурах, результаты работ [100–104] и [105–112] весьма противоречивы. По этой причине в работах [10, 11] были также определены значения активностей компонентов в системе Al_2O_3 - SiO_2 в интервале температур 1850–1950 К методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Образцы испаряли из молибденовых и вольфрамовых камер. Установлено, что в присутствии молибдена или вольфрама происходит частичное восстановление диоксида кремния, которое приводит к возрастанию парциального давления SiO и понижению парциального давления кислорода из-за образования оксидов молибдена или вольфрама. В связи с этим наблюдается уменьшение относительного содержания SiO_2 в паре в присутствии восстановителя. Показано, что восстановление оксида алюминия молибденом или вольфрамом незначительное, при этом парциальные давления пара Al , AlO и Al_2O в газовой фазе незначительно возрастают. По-видимому, это может быть связано с тем, что в присутствии молибдена или вольфрама оксид алюминия восстанавливается в меньшей степени, чем оксид кремния. Незначительное количество оксидов молибдена или вольфрама в паре может также быть обусловлено тем, что с повышением температуры термическая устойчивость газообразных оксидов в ряду MO_3 - MO_2 - MO , где $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$, понижается. Определенные в работах [10, 11] значения активностей SiO_2 в системе Al_2O_3 - SiO_2 хорошо согласуются с результатами работ [103, 104] и принятой в настоящее время фазовой диаграммой системы Al_2O_3 - SiO_2 . Необходимо подчеркнуть, что в настоящее время однозначно установлено, что при нагревании образцов рассматриваемой системы до 1900–2000 К диоксид кремния испаряется из образцов системы Al_2O_3 - SiO_2 , следствием чего является значительное обогащение состава конденсированной фазы рассматриваемой оксидом алюминия.

Процессы испарения и термодинамические функции смешения одной из основных шлаковых систем CaO - Al_2O_3 - SiO_2 , полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при температурах 1833–2033 К, впервые обсуждены в монографии [3], а более детально рассмотрены в работе [113]. Эти исследования позже были выполнены Зайцевым с коллегами [114–116] и продолжены в работе [117]. Следует отметить, что состав пара над расплавами кальциево-алюмосиликатной системы в основном соответствовал молекулярным формам, идентифицированным ранее над индивидуальными оксидами кальция, алюминия и кремния [21, 22]. Однако помимо упомянутых

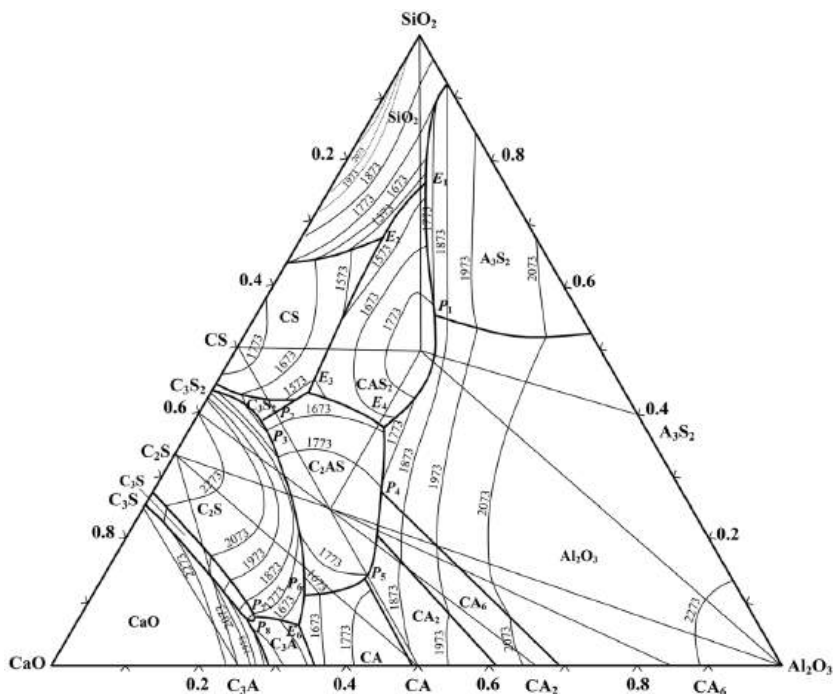


Рис. 4.7. Общий вид рассчитанной фазовой диаграммы системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [116]. Детальное обсуждение приведено в монографии [93, с.226–235]. Приняты следующие обозначения: C– CaO , A– Al_2O_3 , S– SiO_2 ; E — эвтектические точки, P — перитектические точки. Пунктиром в левой верхней части выделена область расслоения. Прямыми линиями показано разбиение концентрационного треугольника системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ на элементарные треугольники, образованные сосуществующими фазами. Полуштриховые кривые — линии двойной кристаллизации. Числа у кривых — температура К

молекулярных форм в газовой фазе над образцами этой системы были найдены также силикаты и алюминаты кальция [113]. Термодинамические функции смешения, определенные в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [113–117], однозначно свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеальности. К несомненным достоинствам работ [114–116] необходимо отнести широкую концентрационную область исследования рассматриваемой системы и расчет фазовых равновесий в значительном интервале температур, рис. 4.7. Следует подчеркнуть, что соответствие рассчитанных фазовых равновесий принятым в литературе данным однозначно подтвердило не только корректность выбранной модели для их описания [116], но и достоверность использованного авторами методического подхода для определения термодинамических функций смешения в оксидных системах при исследовании равновесий с введением в состав исследуемой системы легколетучего компонента.

Результаты моделирования термодинамических свойств стеклообразующих расплавов системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с применением обобщенной решеточной

теории ассоциированных растворов [3, с. 307; 4], которые получены в работах [118–120], рассмотрены далее при сопоставлении и обсуждении термодинамических свойств рассматриваемой системы с системами $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$.

В исследованиях, выполненных в работах [121–123], показано, что состав пара над образцами системы MgO-SiO_2 аналогичен составу газовой фазы над соответствующими индивидуальными оксидами [21, 22] в температурном интервале 1571–1890 К. Помимо определения термодинамических функций смешения в образцах системы MgO-SiO_2 , в работе [123] было проведено также моделирование фазовых равновесий на основании подхода, рассмотренного выше и детально описанного в монографии [93]. Отмечено, что для термодинамического описания системы MgO-SiO_2 характерны отрицательные отклонения от идеальности [121–123].

Установлено [120, 124–126], что испарение образцов системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в интервале температур 1623–2523 К протекает так же, как и переход в газовую фазу соответствующих индивидуальных оксидов [21, 22]. Шорников и Арчаков [124] определили значения активностей компонентов в расплавах этой системы в указанном температурном интервале методом Белтона — Фруехана из соотношений ионных токов SiO^+ , Mg^+ и Al^+ , возникающих при ионизации соответствующих молекулярных форм пара. Однако ввиду того, что эти величины различались более чем на два порядка, применение уравнения Белтона — Фруехана для получения достоверных значений активностей компонентов в данном случае было не вполне корректно. По этой причине определение термодинамических функций смешения в образцах системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ было продолжено в работах [120, 125, 126]. Найденные методом дифференциальной масс-спектрометрии значения активностей компонентов в этой системе были сопоставлены с результатами моделирования на основе подхода Гая — Капура — Фроберга [125, 126], в рамках которого были также получены изотермические сечения фазовой диаграммы при температурах 1770, 1820 и 1890 К. Удовлетворительное соответствие экспериментальных и рассчитанных таким образом значений активностей компонентов и фазовых равновесий в системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ подтвердили взаимную согласованность термодинамической базы данных [127], использованной в расчетах. Показано [120], что термодинамические функции смешения расплавов рассматриваемой системы при температуре 1890 К могут быть также рассчитаны на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов.

Процессы испарения и термодинамические свойства диопсида ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) в интервале температур 1550–1870 К изучены в работах [128, 129]. Установлено, что общее давление пара в изотермических условиях увеличивается в ряду над следующими образцами [128, 129]: $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 < \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 < \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 < \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$.

Зайцев с сотрудниками [95, 130] методом дифференциальной масс-спектрометрии при испарении из молибденовых и ниобиевых камер в температурном интервале 1369–1817 К определил активности компонентов и энергии образования Гиббса соединений в системе MnO-SiO_2 . С использованием этих

величин в предположении существования в расплавах полимерных комплексов $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MnO} \cdot 2\text{SiO}_2$ и SiO_2 было проведено моделирование фазовых равновесий в этой системе на основе теории ассоциированных растворов.

В работах [113, 117, 120, 131, 132] с применением метода дифференциальной масс-спектрометрии определены состав пара и активности компонентов в расплавах системы $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ при испарении из молибденовых [131] и вольфрамовых [132] камер в температурном интервале 1800–2200 К. Показано, что основными молекулярными формами пара над изученными расплавами являются продукты перехода в газовую фазу индивидуальных оксидов, образующих эту систему. При сопоставлении найденных значений активностей диоксида кремния в расплавах системы $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ с соответствующими величинами в расплавах системы CaO-SiO_2 можно заключить следующее:

- замена CaO на TiO_2 в шлаках с относительно высокой основностью приводит к резкому увеличению активности SiO_2 ;

- в более кислых шлаках добавление диоксида титана к расплавам системы CaO-SiO_2 незначительно влияет на активность диоксида кремния [131].

При испарении расплавов системы $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ из молибденовых эффузионных камер методом дифференциальной масс-спектрометрии в интервале температур 1800–2150 К в газовой фазе были идентифицированы следующие молекулярные формы [133]: SiO , Ba , BaO , TiO , TiO_2 , MoO_3 , MoO_2 , BaMoO_3 , BaMoO_4 и BaTiO_3 . Установлено, что при содержании SiO_2 от 10 до 50 мол. % и соотношении молярных долей $\text{BaO}:\text{TiO}_2$, равном единице, наблюдаются отклонения значений активностей компонентов от идеального поведения — положительные для диоксида кремния и отрицательные для оксида бария.

На рис. 4.8а представлены концентрационные зависимости активности диоксида кремния в расплавах систем $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена и рассчитанные на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [113, 117, 120]. Это позволило рассчитать относительные числа связей, образующиеся в данных расплавах с учетом второй координационной сферы, рис. 4.8б. Таким образом, проиллюстрирована корреляция положительных отклонений от идеальности активностей диоксида кремния в расплавах систем $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ с преимущественным образованием связей Si-O-Si , Si-O-Ti , Ti-O-Ti по сравнению с отрицательными отклонениями от идеальности в расплавах системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, в расплавах которой преобладало образование связей Ca-O-Si и Ca-O-Al .

Испарение фосфатных систем, несмотря на их исключительную значимость при исследовании процессов дефосфоризации в черной металлургии, сталелитейном производстве и при получении стеклокристаллических материалов, изучено в последнее время лишь в нескольких работах в следующих системах $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ [134], $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ [135], $\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ [136], $\text{Na}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ [137], $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ [138, 139] и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ [140]. Показано [134], что в температурном интервале 1260–1900 К основными молекулярными формами пара над образцами системы $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ являются продукты испарения оксида фосфора. Установлено [134], что добавление диоксида кремния к мета-, поли- и дифос-

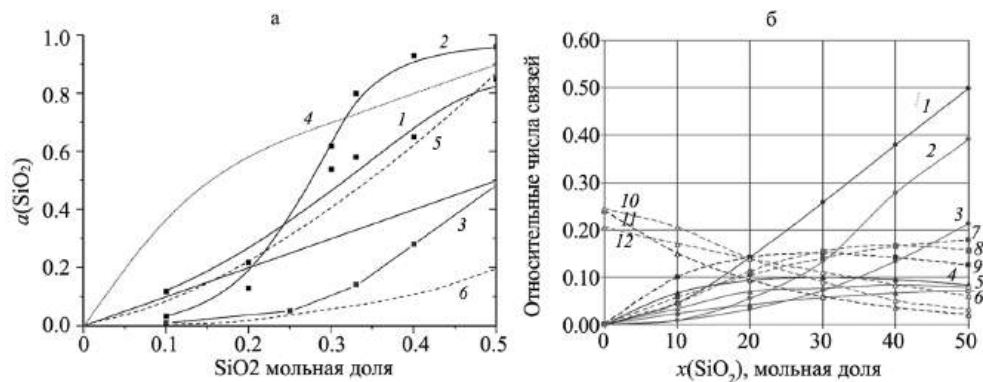


Рис. 4.8. Концентрационные зависимости активности диоксида кремния (а) и относительного числа связей с учетом второй координационной сферы (б) в расплавах следующих систем в интервале температур 1900–1800 К [113, 117, 120]:

(а): системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (1, 4), $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ (2, 5) и $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ (3, 6); соотношения молярных долей $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}:\text{TiO}_2$ и $\text{BaO}:\text{TiO}_2$, равны единице, экспериментальные значения, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии (1–3), показаны сплошными линиями, рассчитанные на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (4–6) — штриховыми; прямая линия соответствует гипотетическому идеальному поведению расплава; (б): относительные числа связей, рассчитанные на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов с учетом второй координационной сферы Si-O-Si (1), Al-O-Si (2), Ca-O-Si (3), Ca-O-Al (4) в расплавах системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; связей Si-O-Si (5), Ti-O-Si (6), Ca-O-Si (7), Ca-O-Ti (8) в расплавах системы $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$; связей Si-O-Si (9), Ti-O-Si (10), Ba-O-Si (11), Ba-O-Ti (12) в расплавах системы $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$

фату кальция приводит к понижению, а к ортофосфату кальция — к повышению парциальных давлений продуктов диссоциации оксида фосфора. Шиловым с коллегами [136] определены парциальные давления пара Zn , P_2 , PO , PO_2 , P_2O_4 и кислорода в интервале температур 940–1340 К, а также рассчитаны значения активностей компонентов, энтальпии и энтропии смешения в системе $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ с использованием как метода сравнения, так и уравнения Белтона — Фруехана в рамках масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена.

Помимо перечисленных выше молекулярных форм пара, идентифицированных над системой $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$, в газовой фазе над системой $\text{SnO}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ в температурном интервале 900–1850 К при испарении из платиновых камер были найдены также Sn , SnO , SnPO_2 и SnPO_3 [136]. Результаты определения активностей компонентов и энергии Гиббса в изотермическом сечении фазовой диаграммы системы $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7-\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при температуре 1300 К свидетельствовали о значительных отрицательных отклонениях этих величин от идеальности. В работе [137] было проиллюстрировано аналогичное высокотемпературное поведение при масс-спектрометрическом изучении испарения компонентов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$. Термодинамические свойства фосфатов кальция в системе $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ были определены при испарении PO , P_2 и PO_2 с использованием двойной камеры Кнудсена в температурном интервале 1373–1623 К [138, 139]. Подобный подход был использован Нагаи с коллегами [140] при определении энергии образования Гиббса фосфата алюминия в интервале температур 1473–1573 К.

Исследование процессов испарения и активностей компонентов в многокомпонентных шлаковых системах, содержащих оксид хрома, выполнено в работах [141, 142]. Алиханян с сотрудниками [141] изучил процессы испарения образцов системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CrO}_x$ при отношении молярных долей оксидов магния и алюминия, равном двум, из молибденовых эффузионных камер, покрытых иридием, при температурах 1873 и 1973 К, что позволило получить линии изоактивностей CrO и Cr_2O_3 . В температурном интервале 1850–2750 К методом дифференциальной масс-спектрометрии при испарении из вольфрамовых камер были определены температурные зависимости активности Cr_2O_3 двадцати образцов системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$ [142]. Необходимо отметить, что в этой работе активности оксида хрома определяли в течение эксперимента при подъеме температуры, когда проходило полное испарение атомарного железа из образцов, в результате этого полученные величины активностей Cr_2O_3 более корректно следует относить к составам конденсированной фазы системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

При испарении четырнадцати образцов шлаков системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ из вольфрамовых камер при температурах 1875–2100 К установлено [143], что основными молекулярными формами пара являются VO_2 , VO , O , WO_3 и WO_2 . Показано, что найденные методом дифференциальной масс-спектрометрии значения активностей V_2O_3 являются функцией основности шлаков, причем при температуре 1900 К наблюдаются положительные отклонения от идеальности, а при повышении температуры до 2100 К эти величины близки к идеальным.

4.6. Стекла и стеклообразующие расплавы

Результаты исследования процессов испарения модельных стекол и стеклообразующих расплавов необходимы для получения различных оксидных материалов с заданными физико-химическими свойствами, например таких, как многокомпонентные стекла, стеклокерамика, пленки, покрытия [3, 4]. Особенности высокотемпературного поведения стекол и стеклообразующих расплавов, изученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена после опубликования монографии [3], подробно рассмотрены в обзоре [4] и главе 3. Обсуждение результатов работ, выполненных по высокотемпературному термодинамическому описанию стекол и стеклообразующих расплавов именно в последние годы, более детально проведено далее в главе 5.

4.7. Высокотемпературные процессы при формировании горных пород, при получении цементного клинкера и при газификации угля

Необходимо обратить внимание на широкие возможности масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена для решения прикладных задач при рассмотрении протекания высокотемпературных процессов, в частности при

формировании горных пород, получении цементного клинкера и при газификации угля.

Неразрывная связь условий формирования горных пород и минералов с процессами испарения и конденсации, для интерпретации которых необходима термодинамическая информация, обсуждалась неоднократно [3, с. 352–369].

Процессы испарения и активности оксидов калия и натрия при температурах 1173–1373 К были определены масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в восемнадцати образцах синтетического реддерита $(K, Na)_2Mg_5[Si_{12}O_{30}]$ масс-спектрометрическим методом Кнудсена [144]. Влияние окислительно-восстановительных условий на процессы испарения расплавов многокомпонентной системы $CaO-MgO-FeO-Al_2O_3-SiO_2$ в температурном интервале 1700–2600 К рассмотрены Шорниковым [145].

Для решения проблемы получения высококачественного цементного клинкера в работе Арматис с соавторами, используя подходы Белтона — Фруехана и Некеля — Вагнера, масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, впервые определены активности компонентов в образцах систем сульфат натрия-сульфат калия [146] и сульфат калия-сульфат кальция [147]. В газовой фазе над указанными системами в температурном интервале 1100–1400 К при испарении из платиновых камер, помимо молекулярных форм, отвечающих процессам испарения сульфатов натрия и калия, а также оксидов калия, натрия и серы, была идентифицирована новая газообразная молекула $NaKSO_4$ [146].

Выделение молекулярных форм калия, хлора и серы при сгорании угля рассмотрено в работе Хилперта с сотрудниками [148]. Разработана термодинамическая концепция удаления примесей щелочей при температуре 1673 К в объединенном цикле при сгорании угля. При этом использованы результаты определения активностей щелочных оксидов масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в шлаках пепла, содержащего SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O и P_2O_5 , которые были получены без применения и с применением алюмосиликатного сорбента [149].

Таким образом, несмотря на почти пятидесятилетнюю историю, масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов открывают все новые перспективы для решения фундаментальных и прикладных задач современного материаловедения при рассмотрении высокотемпературных процессов. Именно поэтому в последующих главах 5–8 более подробно остановимся на результатах работ, выполненных в последние годы при высокотемпературном изучении стекол, стеклокерамики, керамики и оксидных расплавов.

Литература к главе 4

1. Stolyarova V.L. Mass spectrometric study of thermodynamic properties of glass-forming systems // High Temperature Science. 1990. Vol. 26. P. 405–414.
2. Stolyarova V.L. High temperature mass spectrometric study of oxide systems and materials // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1993. Vol. 7, no. 11. P. 1022–1032. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290071112>

3. Stolyarova V.L., Semenov G.A. Mass spectrometric study of vaporization processes of oxide systems / ed. by J. H. Beynon. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 434 p.
4. Stolyarova V.L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials // Russian Chemical Reviews. 2016. Vol. 85, no. 1. P. 60–80. <https://doi.org/10.1070/RCR4549> [Столярова В.Л. Масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 1. С. 60–80].
5. Stolyarova V.L., Shornikov S.I., Ivanov G.G., Shultz M.M. High Temperature Mass Spectrometric study of thermodynamic properties of the CaO-SiO₂ system // Journal of the Electrochemical Society. 1991. Vol. 138, no. 12. P. 3710–3714. <https://doi.org/10.1149/1.2085485>
6. Bondar' I. A., Mal'shikov A. E., Stolyarova V. L., Shultz M. M. Constitution and thermodynamic properties of phosphate of group IV elements (Si, Ge, Ti, Zr, Hf) // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. 1990. Vol. 51, no. 1–4. P. 424. <https://doi.org/10.1080/10426509008040948>
7. Stolyarova V.L., Shornikov S.I., Ivanov G.G., Shultz M.M. Mass spectrometric study of vaporization processes and thermodynamic properties in the GeO₂-P₂O₅ system // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1990. Vol. 4, no. 12. P. 510–512. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290041208>
8. Stolyarova V.L., Shilov A. L., Ivanov G. G., Shultz M. M., Seetharaman S. High temperature mass spectrometric study of the B₂O₃-Al₂O₃ system at 1248–1850 K // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1995. Vol. 9, no. 13. P. 1244–1251. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290091306>
9. Bjorkvall J., Stolyarova V.L. A mass spectrometric study of Al₂O₃-SiO₂ melts using a Knudsen cell // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2001. Vol. 15, no. 10. P. 836–842. <https://doi.org/10.1002/rcm.251>
10. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Bondar' V.V. Mass spectrometric study of the Al₂O₃-SiO₂ system // Doklady Physical Chemistry. 2004. Vol. 399, no. 4–6. P. 302–304. <https://doi.org/10.1007/s10634-005-0015-6> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Бондарь В.В. Масс-спектрометрическое исследование системы Al₂O₃-SiO₂ // Доклады Академии наук. 2004. Т. 399, № 5. С. 644–646].
11. Бондарь В. В., Лопатин С. И., Столярова В. Л. Термодинамические свойства системы Al₂O₃-SiO₂ при высоких температурах // Неорганические материалы. 2005. Т. 41, № 4. С. 434–441.
12. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Bondar' V.V. Thermodynamic properties of the MgO-SiO₂ system by high temperature mass spectrometry // Doklady Physical Chemistry. 2004. Vol. 399, no. 1–3. P. 275–277. <https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000048073.28930.91> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Бондарь В.В. Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств системы MgO-SiO₂ // Доклады Академии наук. 2004. Т. 399, № 1. С. 82–84].
13. Хохмотько А. Ф., Руденко Т. Б., Столярова В. Л., Востряков А. А., Смирнов Ю. М. Фактологические базы физико-химических данных // Известия Академии наук СССР. Металлы. 1991. № 4. С. 221–223.
14. Motalov V.B., M.F. Butman, L.S. Kudin, T. Markus. Activity determination in the alumina-dysprosia system by Knudsen effusion mass spectrometry // Journal of Alloys and Compounds. 2011. Vol. 509, no. 21. P. 6184–6189.
15. Motalov V.B., Butman M.F., Kudin L.S., Markus T. Activity Determination in the Alumina-Dysprosia System by Knudsen Effusion Mass Spectrometry // ECS Transactions. 2013. Vol. 46, no. 1. P. 281–290. <http://doi.org/10.1149/04601.0281ecst>
16. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Sevastyanov D.V., Simonenko N.P., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kuznetsov N.T. Synthesis, Vaporization and Thermodynamics of Ultrafine Nd₂Hf₂O₇ powders // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2013. Vol. 58, no. 1. P. 1–8. <http://doi.org/10.1134/S0036023613010178> [Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Севастьянов Д.В., Симоненко Н.П., Столярова В.Л., Лопатин С.И., Кузнецов Н.Т. Синтез, парообразование и термодинамика высокодисперсного порошка Nd₂Hf₂O₇ // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 1. С. 3–10. <http://doi.org/10.7868/S0044457X13010170>].
17. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kuznetsov N.T. Synthesis, vaporization and thermodynamic properties of superfine Nd₂Hf₂O₇ and Gd₂Hf₂O₇ // European Journal of Inorganic Chemistry. 2013. Vol. 2013, no. 26. P. 4636–4644. <http://doi.org/10.1002/ejic.201300253>
18. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Fabrichnaya O.B. Mass spectrometric study of

- thermodynamic properties in the $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system at high temperatures // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2014. Vol. 28, no. 1. P. 109–114. <http://doi.org/10.1002/rcm.6764>
19. Jacobson N. S. Silica Activity Measurements in the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System and Applications to Modeling of Coating Volatility // *Journal American Ceramic Society*. 2014. Vol. 97, no. 6. P. 1959–1965. <http://doi.org/10.1111/jace.12974>
20. Lopatin S. I., Shugurov S. M. Thermodynamic properties of the $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ solid solutions by Knudsen effusion mass spectrometry at high temperature // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2014. Vol. 72, no. 5. P. 85–88. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.01.014>
21. Казенас Е. К., Цветков Ю. В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
22. Казенас Е. К., Цветков Ю. В. Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ, 2008. 480 с.
23. Colle J.-Y., Freis D., Benes O., Konings R. J. M. Knudsen Effusion Mass Spectrometry of Nuclear Materials: Applications and Developments // *ECS Transactions*. 2013. Vol. 46, no. 1. P. 23–38. <https://doi.org/10.1149/04601.0023ecst>
24. Hiernaut J.-P., Colle J.-Y., Pflieger-Cuvellier R., Jonnet J., Somers J., Ronchi C. A Knudsen cell-mass spectrometer facility to investigate oxidation and vaporisation processes in nuclear fuel // *Journal of Nuclear Materials*. 2005. Vol. 344 (1–3). P. 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.04.050>
25. Colle J. Y., Hiernaut J.-P., Papaioannou D., Ronchi C., Sasahara A. Fission product release in high-burn-up UO_2 oxidized to U_3O_8 // *Journal of Nuclear Materials*. 2006. Vol. 348, no. 3. P. 229–242.
26. Hiernaut J.-P., Wiss T., Papaioannou D., Konings R. J. M., Rondinella V. V. Volatile fission product behaviour during thermal annealing of irradiated UO_2 fuel oxidised up to U_3O_8 // *Journal of Nuclear Materials*. 2008. Vol. 372, no. 2–3. P. 215–225
27. Pflieger R., Colle J. Y., Iosilevskiy I., Sheindlin M. Urania vapor composition at very high temperatures // *Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 109, no. 3. Art. 033501. <https://doi.org/10.1063/1.3533439>
28. Ronchi C., Capone F., Colle J. Y., Hiernaut J.-P. Volatile molecule PuO_3 observed from subliming plutonium dioxide // *Journal of Nuclear Materials*. 2000. Vol. 280, no. 1. P. 111–115.
29. Gotcu-Freis P., Colle J.-Y., Hiernaut J.-P., Naisse F., Gueneau C., Konings R. J. M. Mass spectrometric studies of the vapour phase in the (Pu + O) system // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Vol. 43, no. 8. P. 1164–1173.
30. Gotcu-Freis P., Colle J.-Y., Hiernaut J.-P., Konings R. J. M. The vaporisation behaviour of americium dioxide by use of mass spectrometry. *Journal of Nuclear Materials* // 2011. Vol. 409, no. 3. P. 194–198.
31. Gotcu-Freis P., Colle J.-Y., Hiernaut J.-P., Konings R. J. M. (Solid + gas) equilibrium studies for neptunium dioxide // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2011. Vol. 43, no. 3. P. 492–498.
32. Stolyarova V. L., Shilov A. L., Shultz M. M. Thermodynamic properties of the $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ system studied by the isothermal mass spectrometric vaporization method // *Journal of Nuclear Materials*. 1997. Vol. 247, no. 8. P. 41–45. [http://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00029-9](http://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00029-9)
33. Baichi M., Chatillon C., Gueneau C., Chatain S. Mass spectrometric study of $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ pseudo-binary system // *Journal of Nuclear Materials*. 2001. Vol. 294, no. 1–2. P. 84–87. [http://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00477-9](http://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00477-9)
34. Sunder S., McEachern R., LeBlanc J. C. High-temperature, Knudsen cell-mass spectroscopic studies on lanthanum oxide/uranium dioxide solid solutions // *Journal of Nuclear Materials*. 2001. Vol. 294, no. 4. P. 5963. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00454-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00454-8)
35. Sunder S., Thiriet C. M. M., O'Connor R. F., Peplinskie R. T. High temperature Knudsen cell mass spectroscopy studies on dysprosium-doped uranium dioxide // *International Conference on Physics of Reactors 2008 (PHYSOR 08)*. Vol. 4. September 14–19, 2008. Interlaken, Switzerland. Paul Scherrer Institut, 2008. P. 3056–3064.
36. Gotcu-Freis P., Colle J.-Y., Hiernaut J.-P., Benes O., Gueneau C., Konings R. J. M. A mass spectrometric investigation of the vaporisation behaviour in the (U + Pu + O) system // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2014. Vol. 71. P. 212–220.
37. Gotcu-Freis P., Colle J.-Y., Gueneau C., Dupin N., Sundman B., Konings R. J. M. A thermodynamic study of the Pu-Am-O system // *Journal of Nuclear Materials*. 2011. Vol. 414, no. 3. P. 408–421.
38. Hiernaut J.-P., Gotcu P., Colle J.-Y., Konings R. J. M. Thermodynamic study of actinides and lanthanides during total vaporisation of a very high burn-up UO_2 fuel // *Journal of Nuclear Materials*. 2008. Vol. 378, no. 3. P. 349–357.

39. Hiernaut J.-P., Wiss T., Colle J.-Y., Thiele H., Walker C. T., Goll W., Konings R. J. M. Fission product release and microstructure changes during laboratory annealing of a very high burn-up fuel specimen // *Journal of Nuclear Materials*. 2008. Vol. 377, no. 2. P. 313–324.
40. Gotcu-Freis P., Hiernaut J.-P., Colle J.-Y., Nastren C., Carretero A. F., Konings R. J. M. Vaporisation of candidate nuclear fuels and targets for transmutation of minor actinides // *Journal of Nuclear Materials*. 2011. Vol. 411, no. 1–3. P. 119–125.
41. Jayanthi K., Iyer V. S., Kulkarni S. G., Rama Rao G. A., Venugopal V. Molar Gibbs energy of formation of $\text{NaUO}_3(\text{s})$ // *Journal of Nuclear Materials*. 1994. Vol. 211, no. 2. P. 168–174.
42. Smith A. L., Colle J.-Y., Benes O., Kovacs A., Raison P. E., Konings R. J. M. Mass spectrometric study of the vaporization behaviour of $\alpha\text{-Na}_2\text{NpO}_4$: Thermodynamic investigation of the enthalpy of formation // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2013. Vol. 60, no. 5. P. 132–141.
43. Yamawaki M., Huang J., Yamaguchi K., Yasumoto M., Sakurai H., Suzuki Y. Investigation of the vaporization of BaUO_3 by means of mass spectrometry // *Journal of Nuclear Materials*. 1996. Vol. 231, no. 3. P. 199–203.
44. Huang J., Yamawaki M., Yamaguchi K., Yasumoto M., Sakurai H., Suzuki Y. Investigation of vaporization thermodynamics of SrUO_3 by means of mass spectrometry // *Journal of Nuclear Materials*. 1997. Vol. 247. P. 17–20.
45. Huang J., Yamawaki M., Yamaguchi K., Yasumoto M., Sakurai H., Suzuki Y. Vaporization properties of SrUO_3 and BaUO_3 in atmospheres simulating accident conditions // *Journal of Nuclear Materials*. 1997. Vol. 248. P. 257–261.
46. Nakajima K., Arai Y., Suzuki Y., Yamawaki M. Vaporization behavior of SrPuO_3 // *Journal of Nuclear Materials*. 1997. Vol. 248, no. 9. P. 233–237.
47. Huang J., Yamawaki M., Yamaguchi K., Ono F., Yasumoto M., Sakurai H., Sugimoto J. Thermodynamic study of the vaporization of Cs_2UO_4 by high temperature mass spectrometry // *Journal of Alloys Compounds*. 1998. Vol. 271–273. P. 625–628.
48. Matsui T., Stolen S., Yokoi H. Thermodynamic study of barium zirconates by mass-spectrometry // *Journal of Nuclear Materials*. 1994. Vol. 209, no. 2. P. 174–179.
49. Viswanathan R., Lakshmi Narasimhan T. S. Knudsen Effusion Mass Spectrometry for Study of Vaporization Chemistry // *ECS Transactions*. 2013. Vol. 46, no. 1. P. 153. <https://doi.org/10.1149/04601.0153ecst>
50. Lakshmi Narasimhan T. S., Sai Baba M., Viswanathan R. Univariant Three- and Four-Phase Vaporization Equilibria in the Ternary Mn-Te-O System: A High-Temperature Mass Spectrometric Study of Binary $x\text{MnO} + (1-x)\text{TeO}_2$ with $x \geq 0.5$ // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2002. Vol. 106, no. 26. P. 6762–6770.
51. Lakshmi Narasimhan T. S., Sai Baba M., Viswanathan R. Vaporization Thermodynamic Studies by High-Temperature Mass Spectrometry on Some Three-Phase Regions over the MnO-TeO₂ Binary Line in the Mn-Te-O Ternary System // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2006. Vol. 110, no. 51. P. 13705–13711. <https://doi.org/10.1021/jp064011b>
52. Suzuki A., Yamaguchi K., Terai T., Yamawaki M. Application of high temperature mass spectrometry and work function measurement to evaluation of thermochemical performance of ceramic breeders // *Fusion Engineering and Design*. 2000. Vol. 49–50, no. 11. P. 681–688.
53. Suzuki A., Tonegawa M., Yasumoto M., Yamaguchi K., Yamawaki M. Sweep gas chemistry effect on vaporization property of Li_2ZrO_3 // *Journal of Nuclear Materials*. 1998. Vol. 258–263. Part 1, no. 10. P. 562–565.
54. Suzuki A., Yamawaki M., Yasumoto M., Yamaguchi K. Study on the sweep gas chemistry effect on vaporization behavior of Li_2TiO_3 by means of HT mass spectrometry // *Journal of Nuclear Materials*. 1997. Vol. 248, no. 9. P. 111–115.
55. Suzuki A., Yamawaki M., Yasumoto M., Yamaguchi K. Sweep gas chemistry effect on vaporization of LiAlO_2 // *Journal of Nuclear Materials*. 1996. Vol. 233–237. Part 2, no. 10. P. 1452–1456.
56. Yamawaki M., Suzuki A., Yasumoto M., Yamaguchi K. Effect of sweep gas chemistry on vaporization of Li_4SiO_4 // *Journal of Nuclear Materials*. 1995. Vol. 223, no. 5. P. 80–88.
57. Rakshit S. K., Naik Y. P., Parida S. C., Smruti Dash, Ziley Singh, Sen B. K., Venugopal V. Synergistic use of Knudsen effusion quadrupole mass spectrometry, solid-state galvanic cell and differential scanning

- calorimetry for thermodynamic studies on lithium aluminates // *Journal of Solid State Chemistry*. 2008. Vol. 181, no. 6. P. 1402–1412.
58. Stenberger-Wilckens R.S., Blum L., Buchkremer H.-P., Gross S., de Haart L., Hilpert K., Nabielek H., Quadackers W., Reisgen U., Steinbrech R. W., Tietz F. Overview of the Development of Solid Oxide Fuel Cells at Forschungszentrum Juelich // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2006. Vol. 3, no. 11. P. 470–476. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2006.02102.x>
59. Hilpert K., Das D., Miller M., Peck D. H., Weiss R. Chromium Vapor Species over Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Materials and Their Potential for Degradation Processes // *Journal of the Electrochemical Society*. 1996. Vol. 143, no. 11. P. 3642–3647. <https://doi.org/10.1149/1.1837264>
60. Peck D. H., Miller M., Kobertz D., Nickel H., Hilpert K. Vaporization of LaCrO_3 : Partial and Integral Thermodynamic Properties // *Journal of the American Ceramic Society*. 1996. Vol. 79, no. 12. P. 3266–3272. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08104.x>
61. Peck D. H., Miller M., Hilpert K. Vaporization and thermodynamics of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\Delta}$ investigated by Knudsen effusion mass spectrometry // *Solid State Ionics*. 2001. Vol. 143, no. 3–4. P. 391–400.
62. Peck D. H., Miller M., Hilpert K. Vaporization and thermodynamics of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-\Delta}$ investigated by Knudsen effusion mass spectrometry // *Solid State Ionics*. 2001. Vol. 143, no. 3–4. P. 401–412.
63. Kunciewicz-Kupczyk W., Kobertz D., Miller M., Chatillon C., Singheiser L., Hilpert K. Vaporization Studies of the La_2O_3 - Ga_2O_3 System // *Journal of the American Ceramic Society*. 2002. Vol. 85, no. 9. P. 2299–2305. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00451.x>
64. Matraszek A., Kobertz D., Singheiser L., Hilpert K., Kunciewicz-Kupczyk W., Miller M., Schulz O., Martin M. Thermodynamic and Cation Diffusion Studies of Perovskites on the Basis of LaGaO_3 and Implications for SOFC // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2002. Vol. 33, no. 6. P. 355–362. [https://doi.org/10.1002/1521-4052\(200206\)33:6%3C355::AID-MAWE355%3E3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1521-4052(200206)33:6%3C355::AID-MAWE355%3E3.0.CO;2-G)
65. Matraszek A., Singheiser L., Kobertz D., Hilpert K., Miller M., Martin M. Thermodynamic investigations of Sr- and Mg-doped lanthanum gallate by Knudsen effusion mass spectrometry and defect chemical analysis // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2003. Vol. 5, no. 14. P. 3042–3052. <https://doi.org/10.1039/B302696E>
66. Peck D. H., Miller M., Hilpert K. Vaporization and thermodynamics of the $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ system investigated by Knudsen effusion mass spectrometry // *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 147, no. 1–2. P. 29–40. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)01037-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)01037-2)
67. Matraszek A., Miller M., Singheiser L., Hilpert K. Thermodynamic vaporization studies of the manganese oxide–yttria stabilized zirconia (YSZ) solid solution // *Journal of European Ceramic Society*. 2004. Vol. 24, no. 9. P. 2649–2656. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.09.015>
68. Matraszek A., Miller M., Singheiser L., Hilpert K. Phase Composition and Vaporization Study of $\text{LaGa}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1$, and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8-x}\text{Al}_x\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$, $x = 0.1, 0.2, 0.3$ // *Journal of American Ceramic Society*. 2003. Vol. 86, no. 11. P. 1911–1917. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03581.x>
69. Miller M., Matraszek A. Vaporization and Thermochemical Study of $\text{SrCeO}_3(\text{s})$ and $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3(\text{s})$ by Knudsen Effusion Mass Spectrometry // *Solid State Phenomena*. 2008. Vol. 138, no. 3. P. 319–331.
70. Trebbels R., Markus T., Singheiser L. Investigation of Chromium Vaporization From Interconnector Steels With Spinel Coatings // *Journal Fuel Cell Science and Technology*. 2010. Vol. 7, no. 1. P. 011013–011019. <https://doi.org/10.1115/1.3117607>
71. Кудин Л. С., Погребной А. М. Масс-спектрометрическое исследование испарения литий-ванадиевой бронзы // *Журнал физической химии*. 1996. Т. 70, № 10. С. 1758–1763.
72. Погребной А. М., Кудин Л. С., Краснов К. С. Масс-спектрометрическое исследование нейтральных и ионных компонентов пара над твердыми электролитами $\text{Li}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$ и $\text{Na}_4\text{TiP}_2\text{O}_9$ // *Журнал физической химии*. 1997. Т. 71, № 2. С. 210–215.
73. Кудин Л. С., Иванов Д. А., Бутман М. Ф., А. М. Дунаев. Новая методика определения абсолютных парциальных давлений ионов в насыщенном паре неорганических соединений // *Журнал неорганической химии*. 2011. Т. 56, № 8. С. 1382–1387.
74. Дунаев А. М., Крючков А. С., Кудин Л. С., Бутман М. Ф. Автоматизированный комплекс для высокотемпературных исследований на базе масс-спектрометра МИ1201 // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2011. Т. 54. С. 73–77.

75. Марушкин К.Н., Первова Ю.В., Алиханян А.С., Лазарев В.Б. Состав пара в системе BaO-Y₂O₃ и термодинамические свойства Ba₃Y₄O₉ и BaY₂O₄ // Журнал неорганической химии. 1991. Т. 36, № 10. С. 2637–2642.
76. Wahlbeck P.G., Myers D.L., Salazar K.V. Bismuth activities in a lead-doped bismut-2223 superconductor Physica C: Superconductivity. 1995. Vol. 252, no. 1–2. P. 147–154. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(95\)00403-3](https://doi.org/10.1016/0921-4534(95)00403-3)
77. Wahlbeck P.G., Myers D.L. Thermodynamics of the Tl–O system and Tl-superconductors // Journal of Chemical Physics. 1997. Vol. 106, no. 24. P. 10383–10384. <https://doi.org/10.1063/1.474072>
78. Rangel-Salinas E., Pisch A., Chatillon C., Bernard C. Mass Spectrometric Determination of Activity in SrO-TiO₂ System // ESC Transactions. 2007. Vol. 3, no. 14. P. 87–98. <https://doi.org/10.1149/1.2721461>
79. Семенов Г.А., Лопатин С.И., Кулигина Л.А. Масс-спектрометрическое изучение процессов испарения в системе на основе оксидов титана, скандия и лютетия // Вестник Санкт-Петербургского университета. 1994. Серия 4. Физика. Химия. 1994. № 1. С. 46–54.
80. Semenov G.A., Lopatin S.I. A study of evaporation in the TiO₂-Nb₂O₅ Oxide System by High-Temperature Mass-Spectrometry // Journal of Applied Chemistry. 2001. Vol. 74, no. 6. P. 901–906. <https://doi.org/10.1023/A:1013088600544>
81. Asryan N.A., Kol'tsova T.N., Alikhanyan A.S., Nipan G.D. Thermodynamics and Phase Diagram of the Bi₂O₃-SnO₂ System // Inorganic Materials. 2002. Vol. 38, no. 11. P. 1141–1147. <https://doi.org/10.1023/A:1020918616870>
82. Bulova M.N., Alikhanyan A.S., Gas'kov A.M. High-temperature Thermodynamic Study of Micro- and Nanocrystalline SnO₂-WO₃ Systems // Inorganic Materials. 2002. Vol. 38, no. 7. P. 688–693.
83. Gribchenkova N.A., Steblevsky A.V., Alikhanyan A.S. Vaporization thermodynamics of the ZnO-SnO₂ system // Journal of Chemical Thermodynamics. March 2014. Vol. 70. P. 203–206. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.11.010>
84. Konig J., Spreitzer M., Jancar B., Suvorov D., Samardzija Z., Popovic A. The thermal decomposition of KO, 5BiO, 5TiO₃ ceramic // Journal of the European Ceramic Society. 2009. Vol. 29, no. 9. P. 1695–1701.
85. Михайлов А.В., Грибченкова Н.А., Колосов Е.Н., Каул А.Р., Алиханян А.С. Термодинамика образования твердых растворов системы Bi-Sr-Ca-Cu-O при высоких температурах // Журнал физической химии. 2011. Т. 85, № 1. С. 26–30.
86. Popovic A., Bencze L., Koruza J., Malic B., Kosec M. Knudsen effusion mass spectrometric approach to the thermodynamics of Na₂O-Nb₂O₅ system // International Journal of Mass Spectrometry. 2012. Vol. 309, no. 1. P. 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2011.08.028>
87. Popovic A., Malic B., Bencze L. Knudsen cell mass spectrometric investigation of the PbO-ZrO₂-TiO₂ system // Rapid Communication in Mass Spectrometry. 1999. Vol. 13, no. 12. P. 1129–1137. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(19990630\)13:12<1129::AID-RCM630>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19990630)13:12<1129::AID-RCM630>3.0.CO;2-K)
88. Kobertz D., Muller M., Molak A. Vaporization and caloric studies on lead titanate // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2014. Vol. 46, no. 1. P. 62–79. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2014.02.001>
89. Lopatin S.I., Mittova I.Ya., Gerasimov F.S., Shugurov S.M., Kostyukov V.F., Skorokhodova S.M. Vaporization and thermodynamic properties of the PbO-V₂O₅ system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2006. Vol. 51, no. 10. P. 1646–1652. <https://doi.org/10.1134/S0036023606100214>
90. Bobrysheva N.P., Selyutin A.A., Lopatin S.I. Thermal stability and features of the synthesis of mixed ceramic oxides La_{2-x}Sr_xCoO₄ // Russian Journal of General Chemistry. 2013. Vol. 83, no. 3. P. 1035–1038. <https://doi.org/10.1134/S1070363213060042>
91. Lopatin S.I., Bobrysheva N.P., Selyutin A.A. Determination of cobalt oxide activity in the La₂O₃-SrO-CoO system using high-temperature mass spectrometry // 2014. Glass Physics and Chemistry. Vol. 40, no. 3. P. 329–332. <https://doi.org/10.1134/S1087659614030122>
92. Lopatin S.I., Bobrysheva N.P. Mass spectrometric control of high-temperature synthesis of the system SrO-Mn₂O₃-Al₂O₃-Sb₂O₅ // Russian Journal of General Chemistry. 2014. Vol. 84. P. 960–961. <https://doi.org/10.1134/S1070363214050296>

93. Зайцев А. И., Могутнов Б. М., Шахпазов Е. Х. Физическая химия металлургических шлаков. М.: Интерконтакт Наука, 2008. 351 с.
94. Zaitsev A. I., Shakhpazov E. Kh. Development of a modern theory for metallurgical slag // *Metallurgist*. 2009. Vol. 53. P. 255. <https://doi.org/10.1007/s11015-009-9171-y>
95. Зайцев А. И., Могутнов Б. М. Термодинамика силикатных расплавов систем CaO-SiO_2 и MnO-SiO_2 . I. Экспериментальное исследование // *Неорганические материалы*. 1997. Т. 33, № 3. С. 839–847.
96. Stolyarova V. L., Shornikov S. I., Shultz M. M. High temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ system // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1995. Vol. 9, no. 8. P. 686–692. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290090811>
97. Шорников С. И., Столярова В. Л., Шульц М. М. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ // *Журнал физической химии*. 1997. Т. 71, № 1. С. 23–27.
98. Шорников С. И., Столярова В. Л., Шульц М. М. Термодинамические свойства и оценка энтальпий плавления в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ // *Журнал физической химии*. 1997. Т. 71, № 1. С. 28–32.
99. Казенас Е. К. Термодинамика испарения двойных оксидов / под ред. Н. П. Лякишева. М.: Наука, 2004. 551 с.
100. Shornikov S. I., Stolyarova V. L., Shultz M. M. High temperature mass spectrometric study of $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1994. Vol. 8, no. 5. P. 478–480. <http://doi.org/10.1002/rcm.1290080610>
101. Шульц М. М., Шорников С. И., Столярова В. Л. Процессы испарения и термодинамические свойства муллита // *Доклады Академии наук*. 1994. Т. 336, № 3. С. 368–371.
102. Зайцев А. И., Литвина А. Д., Могутнов Б. М. Термодинамические свойства муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ // *Неорганические материалы*. 1995. Т. 31. С. 768–772.
103. Bjorkvall J., Stolyarova V. L. A mass spectrometric study of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ melts using a Knudsen cell // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2001. Vol. 15, no. 10. P. 836–842. <http://doi.org/10.1002/rcm.251>
104. Bjorkvall J., Sichen Du, Stolyarova V. L., Seetharaman S. A Model description of the thermodynamic properties of multicomponent slags and its application to slag viscosities // *Glass Physics and Chemistry*. 2001. Vol. 27, no. 2. P. 132–147. <http://doi.org/10.1023/A:1011332410674> [Бьерквал Д., Сичен Ду, Столярова В. Л., Ситараман С. Моделирование термодинамических свойств многокомпонентных шлаков и его применение к вязкости шлаков. // *Физика и химия стекла*. 2001. Т. 27, №2. С. 200–227].
105. Шорников С. И., Арчаков И. Ю., Шульц М. М. Процессы испарения и термодинамические свойства системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Доклады Академии наук*. 1999. Т. 364, № 5. С. 643–646.
106. Шорников С. И., Арчаков И. Ю., Чемякова Т. Ю. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и фазовых равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Журнал физической химии*. 2000. Т. 74, № 5. С. 775–782.
107. Шорников С. И., Арчаков И. Ю. Масс-спектрометрическое определение термодинамических свойств расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Журнал физической химии*. 2000. Т. 74, № 5. С. 783–788.
108. Shornikov S. I., Archakov I. Yu., Shultz M. M., Borisova N. V. Mass Spectrometric Study of Evaporation and the Thermodynamic Properties of Solid Phases in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System // *Doklady Chemistry*. 2002. Vol. 383, no. 1–3. P. 82–85.
109. Шорников С. И., Арчаков И. Ю. Масс-спектрометрическое определение энтальпий и энтропий расплавов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Журнал физической химии*. 2002. Т. 76, № 7. С. 1179–1185.
110. Shornikov S. I. Thermodynamic Study of the Mullite Solid Solution Region in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System by Mass Spectrometric Techniques // *Geochemistry International*. 2002. Vol. 40, no. 1. P. S46–S60.
111. Шорников С. И., Арчаков И. Ю., Шульц М. М. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Журнал физической химии*. 2003. Т. 77, № 7. С. 1159–1166.
112. Шорников С. И., Арчаков И. Ю., Шульц М. М. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств муллита // *Журнал физической химии*. 2003. Т. 77, № 7. С. 1166–1174.

113. Stolyarova V.L., Shornikov S.I., Shultz M.M. High-temperature mass spectrometric study of the thermodynamic properties of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // *High Temperature Science and Materials*. 1996. Vol. 36, no. 1. P. 15–35.
114. Zaitsev A.I., Litvina A.D., Lyakishev N.P., Mogutnov B.M. Thermodynamics of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ melts // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction*. 1997. Vol. 93, no. 17. P. 3089–3098. <https://doi.org/10.1039/A700511C>
115. Zaitsev A.I., Litvina A.D., Lyakishev N.P., Mogutnov B.M. Thermodynamic Properties and Phase Equilibria in the $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ System: IV. Calculation and Investigation of Phase Equilibria in the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ System // *Inorganic Materials*. 1998. Vol. 34, no. 3. P. 268–276.
116. Zaitsev A.I., Litvina A.D., Lyakishev N.P., Mogutnov B.M. Thermodynamic Properties and Phase Equilibria in the $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ System: V. Calculation of Phase Equilibria in the $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ System // *Inorganic Materials*. 1998. Vol. 34, no. 4. P. 357–361.
117. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Stolyar S.V. Determination of the SiO_2 activity in melts of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system by high temperature mass spectrometry // *Glass Physics and Chemistry*. 2003. Vol. 29, no. 5. P. 451–455. <http://doi.org/10.1023/A:1026382828677> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Столяр С.В. Определение активности SiO_2 в расплавах системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ методом высокотемпературной масс-спектрометрии // *Физика и химия стекла*. 2003. Т. 29, № 5. С. 685–690].
118. Stolyarova V.L., Plotnikov E.N. Vaporization Processes and Thermodynamic Properties of Oxide Systems at High Temperatures: Experimental Study and Modeling // *Glass Physics and Chemistry*. 2005. Vol. 31, no. 1. P. 30–43. <https://doi.org/10.1007/s10720-005-0022-z> [Столярова В.Л., Плотников Е.Н. Процессы испарения и термодинамические свойства оксидных систем при высоких температурах: экспериментальное исследование и моделирование // *Физика и химия стекла*. 2005. Т. 31, № 1. С. 40–57].
119. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Plotnikov E.N. Thermodynamic properties and vaporization processes of ternary glass-forming silicate systems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ // *Physics and Chemistry of Glasses*. 2005. Vol. 46, no. 2. P. 119–127.
120. Stolyarova V.L. Thermodynamic properties and structure of ternary silicate glass-forming melts: experimental studies and modeling // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. Vol. 354, no. 12–13. P. 1373–1377. <http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.087>
121. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Bondar' V.V. Thermodynamic properties of the MgO-SiO_2 system by high temperature mass spectrometry // *Doklady Physical Chemistry*. 2004. Vol. 399, no. 1–3. P. 275–277. <http://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000048073.28930.91> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Бондарь В.В. Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств системы MgO-SiO_2 // *Доклады Академии наук*. 2004. Т. 399, № 1. С. 82–84].
122. Arutyunyan N.A., Zaitsev A.I., Zaitseva N.E., Shakhpazov E. Kh. Thermodynamic Properties of Magnesium Silicates // *Doklady Physics*. 2005. Vol. 50, no. 8. P. 389–392.
123. Zaitsev A.I., Arutyunyan N.A., Shaposhnikov N.G., Zaitseva N.E., Burtsev V.T. Experimental Study and Modeling of the Thermodynamic Properties of Magnesium Silicates // *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2006. Vol. 80, no. 3. P. 335–344.
124. Shornikov S.I., Archakov A. Yu. High Temperature Mass Spectrometric study of vaporization processes and thermodynamic properties in the $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ system // *High Temperature Corrosion and Materials Chemistry III: Proceedings of the International Symposium*. Vol. 2001-12 / eds M. McNallan, E. Opila. Pennington, NJ: Electrochemical Society, 2001. P. 322–330.
125. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Fabrichnaya O.B. Thermodynamic Properties of Silicate Glasses and Melts: VIII. 1 System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Russian Journal of General Chemistry*. 2011. Vol. 81, no. 10. P. 2051–2061. <http://doi.org/10.1134/S107036321100033> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Фабричная О.Б. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов. VIII. Система $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Журнал общей химии*. 2011. Т. 81, № 10. С. 1597–1607].
126. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Fabrichnaya O.B. Thermodynamic properties and phase equilibria in the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ at high temperatures // *Russian Chemical Bulletin. International Edition*. 2012. Vol. 61, no. 4. P. 809–812 [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Фабричная О.Б. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при высоких температурах // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2012. № 4. С. 806–809].

127. Fabrichnaya O., Costa e Silva A., Aldinger F.Z. Assessment of thermodynamic functions in the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // *Zeitschrift fur Metallkunde*. 2004. Vol. 95, no. 9. P. 793–805.
128. Stolyarova V.L., Shornikov S.I., Shultz M.M. Mass spectrometric study of vaporization processes and thermodynamic properties of diopside // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1996. Vol. 10, no. 4. P. 443–446. [http://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(19960315\)10:4<443::AID-RCM488>3.0.CO;2-C](http://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19960315)10:4<443::AID-RCM488>3.0.CO;2-C)
129. Шорников С. И., Столярова В. Л., Шульц М. М. Процессы испарения и термодинамические свойства диопсида // *Журнал физической химии*. 1997. Т. 71, № 2. С. 230–234.
130. Zaitsev A.I., Mogutnov B.M. Thermodynamic properties and phase equilibria in the MnO-SiO_2 system // *Journal of Materials Chemistry*. 1995. Vol. 5, no. 7. P. 1063–1071. <https://doi.org/10.1039/JM9950501063>
131. Ostrovski O., Tranell G., Stolyarova V.L., Shultz M.M., Shornikov S.I., Ishkilydin A.I. High Temperature mass spectrometric study of the $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ system // *High Temperature Materials and Processes*. 2000. Vol. 19, no. 5. P. 345–356. <http://doi.org/10.1515/HTMP.2000.19.5.345>
132. Stolyarova V.L., Zhegalin D.O., Stolyar S.V. Mass spectrometric study of the thermodynamic properties of melts in the CaO-TiO_2 system // *Glass Physics and Chemistry*. 2004. Vol. 30, no. 2. P. 142–150. <http://doi.org/10.1023/B:GPAC.0000023998.43001.f1> [Столярова В. Л., Жегалин Д. О., Столяр С. В. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ // *Физика и химия стекла*. 2004. Т. 30, № 2. С. 192–203].
133. Stolyarova V.L., Lopatin S.I. Mass Spectrometric Study of the Vaporization and Thermodynamic Properties of Components in the $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ System // *Glass Physics and Chemistry*. 2005. Vol. 31, no. 2. P. 132–137. <https://doi.org/10.1007/s10720-005-0034-8> [Столярова В. Л., Лопатин С. И. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств системы $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ // *Физика и химия стекла*. 2005. Т. 31, № 2. С. 179–186].
134. Лопатин С. И. Процессы парообразования в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ // *Журнал прикладной химии*. 1994. Т. 67, № 3. С. 360–363.
135. Шорников С. И., Шилов А. Л., Шульц М. М. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5$ // *Журнал физической химии*. 1996. Т. 70, № 3. С. 485–491.
136. Шилов А. Л., Шорников С. И., Арчаков И. Ю., Иванов Г. Г., Столярова В. Л., Шульц М. М. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств системы $\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ // *Физика и химия стекла*. 1998. Т. 24, № 5. С. 568–574.
137. Shornikov S.I., Archakov I. Yu. Mass spectrometric study of vaporization processes in the $\text{Na}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ system // *Glastechnische Berichte Glass Science and Technology*. 2000. Vol. 73C2. P. 58–65.
138. Nagai T., Miyake M., Maeda M. Thermodynamic measurement of calcium phosphates by double Knudsen cell mass spectrometry. *Metallurgical and Materials Transactions B. Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2009. Vol. 40B. P. 544–549. <https://doi.org/10.1007/s11663-009-9242-2>
139. Nagai T., Tanaka Y., Maeda M. Thermodynamic measurement of di-calcium phosphate. // *Metallurgical and Materials Transactions B. Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2011. Vol. 42B. P. 685–691.
140. Nagai T., Tanaka Y., Maeda M. Thermodynamic measurement of aluminium phosphate by double Knudsen cell mass spectrometry // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2010. Vol. 42. P. 999–1003.
141. Kosyrev K.L., Marushkin K.N., Alikhanyan A.S. Determining the Activity of the Components of the Slag System Formed in the Production of Chromium Alloys // *Metallurgist*. 2003. Vol. 47. P. 353–356. <https://doi.org/10.1023/B:MELL.0000015262.06213.cf>
142. Wang L.J., Seetharaman S., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$ // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2009. Vol. 23, no. 14. P. 2233–2239. <http://doi.org/10.1002/rcm.4127>
143. Wang H., Seetharaman S., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kutuzova M.E. High temperature mass spectrometric study on the vaporization processes of V_2O_5 and vanadium-containing slags // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2010. Vol. 24, no. 16. P. 2420–2430. <http://doi.org/10.1002/rcm.4657>

144. Bruckmann P., Chatterjee N.D., Rammensee W., Bielefeld K. An equation of state for roederites, $(\text{K},\text{Na})_2\text{Mg}_5[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$, based on Knudsen cell mass spectrometry and synthesis of eifelite-roederite crystalline solutions // *Physics. Chemistry. Minerals.* 1993. Vol.20. P.362–368. <https://doi.org/10.1007/BF00215107>
145. Shornikov S.I. Effect of redox conditions on the evaporation of oxide melts in the $\text{CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // *Geochemistry. International.* 2008. Vol.46 P.724–729. <https://doi.org/10.1134/S0016702908070069>
146. Armatys K., Miller M., Matraszek A., Wolter A. Vaporization study of sodium sulphate — potassium sulphate binary system by Knudsen effusion mass spectrometry // *Materials Science-Poland.* 2011. Vol.29. P. 77–85. <https://doi.org/10.2478/s13536-011-0016-6>
147. Armatys K., Bencze L., Miller M., Wolter A. Investigation of potassium sulphate–calcium sulphate binary system by Knudsen effusion mass spectrometry // *Thermochimica Acta.* 2014. Vol.575. P.254–261.
148. Muller M., Wolf K.-J., Smeda A., Hilpert K. Release of K, Cl, and S species during co-combustion of coal and straw // *Energy Fuels.* 2006. Vol. 20. P.1444–1449.
149. Willenborg W., Muller M., Hilpert K. Alkali removal at about 1400° C for the pressurized pulverized coal combustion combined cycle. 1. Thermodynamics and concept // *Energy Fuels.* 2006. Vol.20. P.2593–2598.

Глава 5

Термодинамические свойства стекол, стеклокерамики и стеклообразующих расплавов, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии

В обзорах [1–15], опубликованных в последние годы, два из которых приведены в предыдущих главах, подробно рассмотрено термодинамическое описание следующих систем при высоких температурах, которое было получено масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена: $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [16], $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [17, 18], $\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [19], $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [20], $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [21, 22], $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [22, 23], $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [22, 24, 25], $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [18], $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [15, 26–28], $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ [15, 28–30] и $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ [15, 28, 31]. Обратим внимание, что обзор [4] приведен также в главе 1. Среди изученных оксидных систем различных типов значительное внимание было уделено высокотемпературному описанию боросиликатных систем. Это продиктовано широким спектром их применения в современном материаловедении и технологиях, в частности: в металлургии, для захоронения радиоактивных отходов и получения специальных стекол с уникальным сочетанием заданных физико-химических свойств:

- с низкой температурой плавления;
- высоким показателем преломления;
- высоким коэффициентом дисперсии;
- высокой радиопрозрачностью;
- эффективным поглощением медленных нейтронов.

В трехкомпонентных системах [15–31] наблюдались отрицательные отклонения от идеального поведения, за исключением стекол и расплавов систем $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ и $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$, в которых можно ожидать существования значительных областей несмешиваемости, как и в системе $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ согласно [32].

Необходимо подчеркнуть, что во всех упомянутых выше экспериментальных исследованиях и в работах при изучении систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [16], $\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [19], $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [21, 22], $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [23], $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [24, 25], $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [26–28] и $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ [30] значительное внимание было уделено степени достоверности термодинамических данных, полученных высокотемпературным масс-спектрометрическим методом в исследуемых стеклообразующих системах.

В качестве примеров впервые найденных термодинамических данных на рис. 5.1 и 5.2 приведены линии изоактивностей MgO в системе $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при температуре 1573 К [20] и SiO_2 в расплавах системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при температуре 1650 К [22, 24, 25].

Следует отметить, что, согласно полученным данным [20], в системе $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ не обнаружено области несмешиваемости по сравнению с результатами, приведенными ранее в [32], которые на рис. 5.1 отмечены кружками в других областях концентраций, где наблюдалась несмешиваемость.

При испарении расплавов в системах $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CdO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ в интервале температур 1000–1250 К наблюдалось преимущественное испарение молекулярных форм пара, характерных для перехода в газовую фазу продуктов диссоциации оксидов-модификаторов [4, с. 33–38], табл. 5.1.

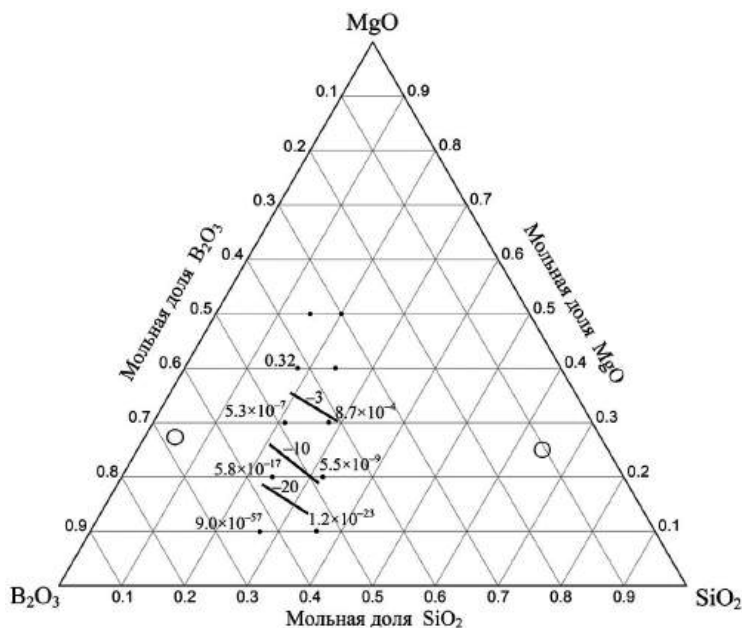


Рис. 5.1. Активности MgO и линии логарифма изоактивностей MgO в системе $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температуре 1573 К [20]. «О» обозначены составы, соответствующие жидкостям в двухфазной области согласно [32]: левая точка при температуре 1453 К и правая точка при температуре 1573 К

Необходимо подчеркнуть, что состав пара, обнаруженный над этими расплавами, соответствовал содержанию газовой фазы при испарении соответствующих бинарных систем [3, 4]. Основной особенностью термодинамического описания рассматриваемых трехкомпонентных боросиликатных стекол и стеклообразующих расплавов были отрицательные отклонения от идеального поведения. На рис. 5.3 сопоставлены химические потенциалы оксидов-модификаторов в расплавах систем $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CdO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [4, 33–36]. Наблюдаемый характер отклонений термодинамических свойств от

идеального поведения в рассматриваемых стеклообразующих расплавах соответствовал основным положениям кислотно-основной концепции химических взаимодействий в оксидных расплавах [3] и являлся также функцией основности расплава [36].

Таблица 5.1. Состав пара над некоторыми изученными трехкомпонентными боросиликатными системами [4, 33–38]

Изученная система	Температура, К	Молекулярные формы пара, идентифицированные над образцами системы	Литература
PbO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	1100	PbO, Pb, O ₂	[4, 33–35]
ZnO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	1250	Zn, O ₂	[36]
CdO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	1023	Cd, O ₂	[36]
Bi ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -SiO ₂	1000	Bi, O ₂	[37]
Bi ₂ O ₃ -GeO ₂ -SiO ₂	1200	Bi, O ₂	[37]
Bi ₂ O ₃ -P ₂ O ₅ -SiO ₂	900–1000 1200	Bi, O ₂ , P ₄ O ₁₀ Bi, O ₂ , P ₄ O ₁₀ , BiO, Bi ₄ O ₆	[37, 38] [37, 38]

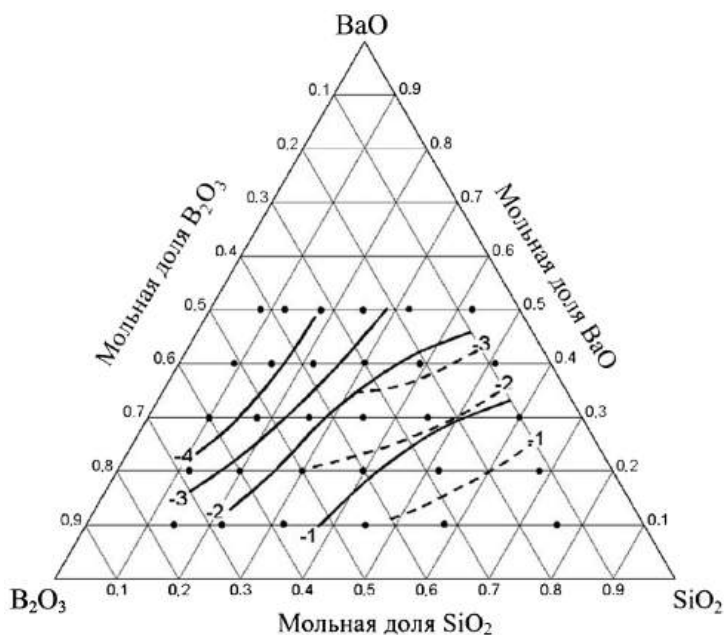


Рис. 5.2. Линии изоактивности SiO₂ в расплавах системы BaO-B₂O₃-SiO₂ при температуре 1650 К:

сплошные линии — результаты моделирования на основе ОПТАР, пунктирные линии — экспериментальные данные, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [22, 24, 25]

Линии изоактивности Bi_2O_3 в расплавах систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ соответственно при температурах 950, 1000 и 950 К сопоставлены на рис. 5.4 [4, 37, 38].

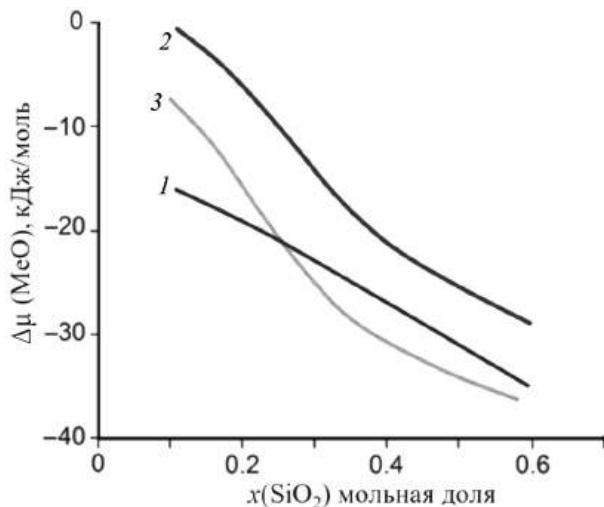


Рис. 5.3. Сопоставление химических потенциалов оксидов-модификаторов в расплавах систем $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (1), $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (2), $\text{CdO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (3) в сечениях $(\text{MeO}):(\text{MeO})+(\text{B}_2\text{O}_3) = 0.67$, где $\text{M} = \text{Pb, Zn, Cd}$, в интервале температур 1023–1250 К в зависимости от содержания SiO_2

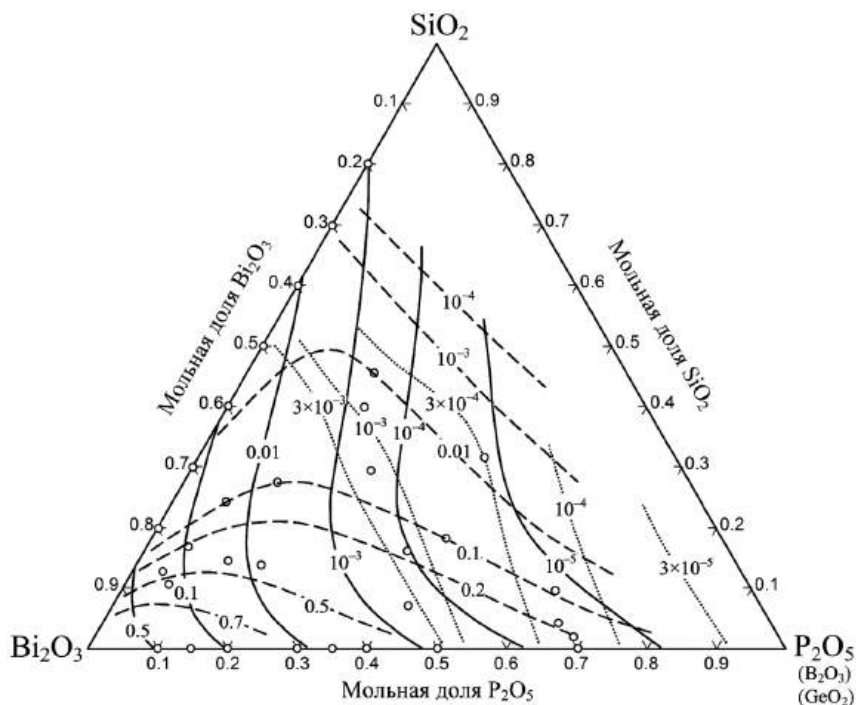


Рис. 5.4. Линии изоактивности Bi_2O_3 в расплавах систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (сплошные линии), $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (пунктирные линии) и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ (штрихпунктирные линии) соответственно при температурах 950, 1000 и 950 К [4, 37, 38], интерполированные по данным определения активностей оксида висмута методом высокотемпературной масс-спектрометрии

Линии изоактивности P_2O_5 и SiO_2 в расплавах системы Bi_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 , рассчитанные по методу Даркена [39], при температуре 1200 К даны на рис. 5.5 и 5.6 [4, 37, 38].

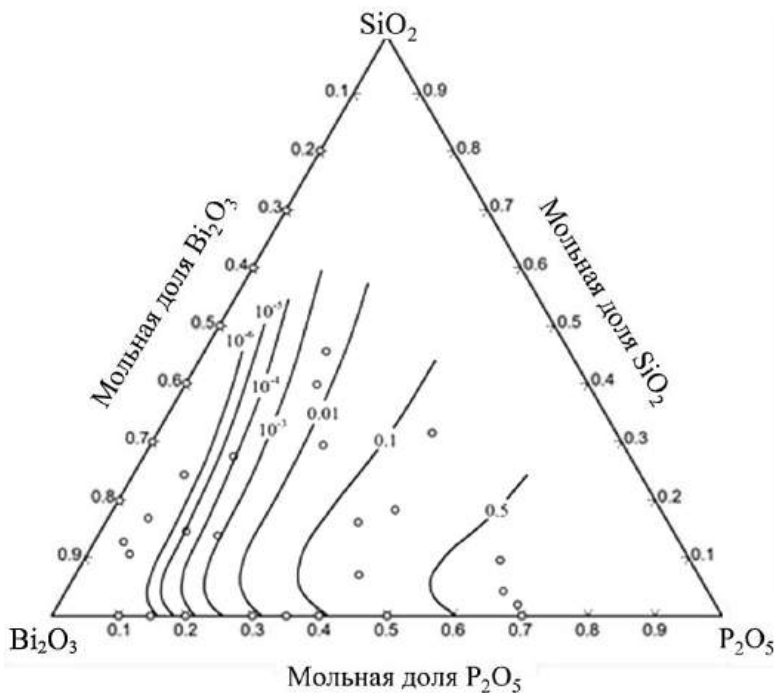


Рис. 5.5. Линии изоактивности P_2O_5 в расплавах системы Bi_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 , рассчитанные по методу Даркена [39], при температуре 1200 К [4, 37, 38]

Найденные значения избыточной энергии Гиббса, ΔG^E , в расплавах систем Bi_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 , Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 и Bi_2O_3 - GeO_2 - SiO_2 при температуре 1200 К сопоставлены на рис. 5.7, свидетельствуя об изменении характера ΔG^E в рассмотренных системах согласно понижению кислотности оксидов в ряду $P_2O_5 > B_2O_3 > GeO_2$ [37].

Наблюдаемые минимальные отрицательные отклонения от идеальности в рассмотренных трехкомпонентных боросиликатных системах, содержащих оксид висмута, коррелируют с идентификацией следующих соединений методом рентгенофазового анализа в указанной области концентраций: соединения, имеющего структуру подобную $Cs_3Bi_{1.68}Pb_{0.52}Cl_{9.14}$, а также фазы Bi_2O_3 , BiO , $Bi_{23}P_4O_{44.5}$ и $Bi_{3.69}P_{0.31}O_{6.31}$ [38]. Показано [40], что замена SiO_2 на P_2O_5 приводит к уменьшению величины активности Bi_2O_3 в стеклах и увеличению отрицательных отклонений от идеальности в системах Bi_2O_3 - SiO_2 и Bi_2O_3 - P_2O_5 .

На примере высокотемпературного масс-спектрометрического исследования системы Bi_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 было проиллюстрировано еще одно из достоинств метода: возможность определения потерь массы исследуемых образцов [37, 38, 41]. В табл. 5.2 приведены скорости испарения образцов системы Bi_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 и потери массы за 1 минуту при температуре 950 К, полученные

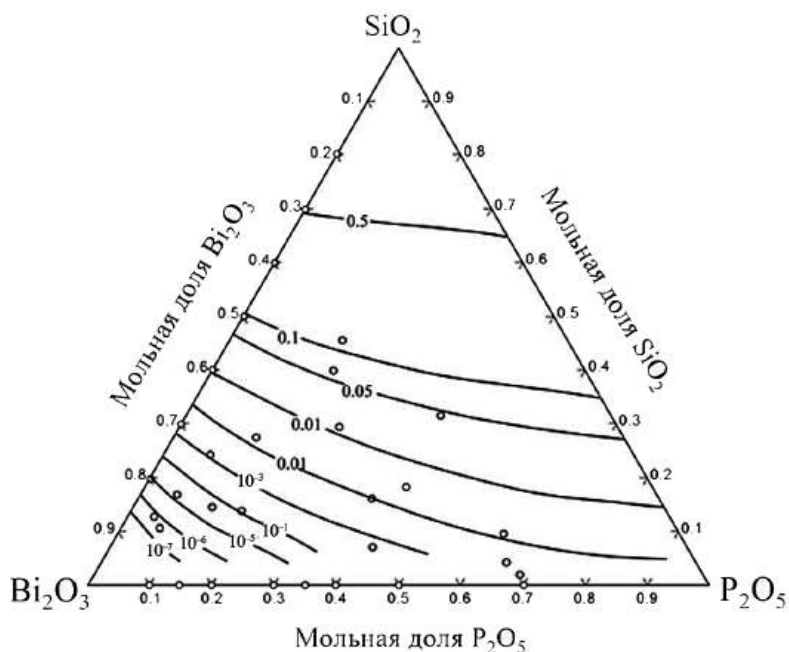


Рис. 5.6. Линии изоактивности SiO_2 в расплавах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, рассчитанные по методу Даркена [39] при температуре 1200 К [4, 37, 38]

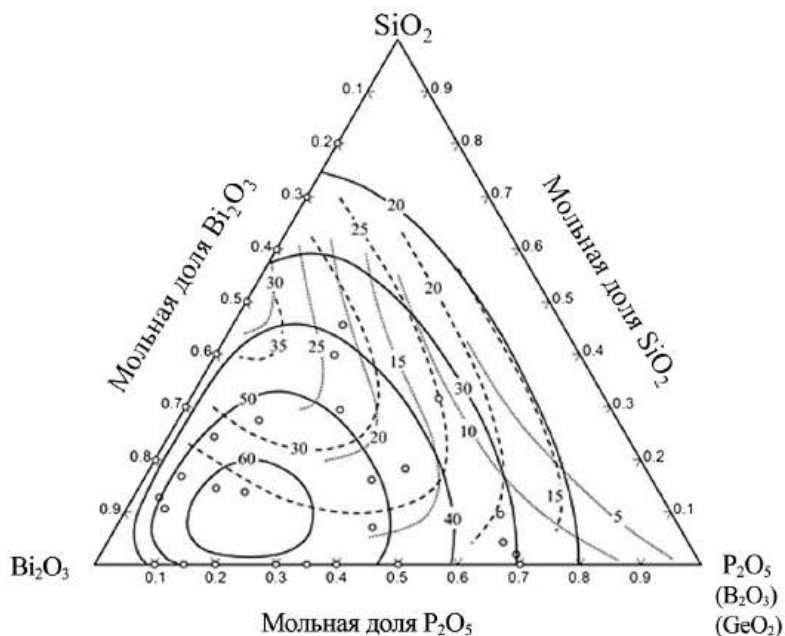


Рис. 5.7. Значения избыточной энергии Гиббса, ΔG^E , в расплавах систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (сплошные линии), $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (пунктирные линии) и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ (штрих-пунктирные линии) соответственно при температуре 1200 К [37]

масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (I) и термогравиметрическим методом (II) [41]. Причины наблюдаемых расхождений между результатами, полученными двумя независимыми высокотемпературными методами определения потерь массы, рассмотрены ранее в главе 1.

Среди изученных при высоких температурах термодинамических свойств стекол и стеклокристаллических материалов особое место занимают системы, содержащие оксиды цезия, стронция и бария. Именно благодаря этой информации появляется возможность не только моделировать последствия тяжелых аварий на атомных электростанциях, но и выбирать технологические условия безаварийной эксплуатации новых АЭС. Для решения проблем энергетической безопасности, включая захоронение радиоактивных отходов [42], для предотвращения попадания в окружающую среду газообразных соединений долгоживущих изотопов цезия, стронция и бария, в обзорах [43, 44] систематизирована имеющаяся в настоящее время информация, полученная методом высокотемпературной масс-спектрометрии о процессах испарения и термодинамических свойствах оксидных систем, содержащих Cs, Sr и Ba. Принимая во внимание исключительную актуальность результатов этих исследований, обзор [44] завершает настоящий раздел.

В последние годы дано исчерпывающее термодинамическое высокотемпературное описание стеклокерамики и расплавов следующих систем, содержащих оксиды цезия и стронция: $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [45], $\text{Cs}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ [46], $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [47, 48], $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [49, 50], $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [51, 52], $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [53], $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [54], $\text{SrO}-\text{ZrO}_2$ [55] и $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [56].

На рис. 5.8 и 5.9 приведено сопоставление найденных значений энергии Гиббса образования и энтальпии образования в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [45, 57] методами высокотемпературной масс-спектрометрии и ЭДС [58] при температурах

Таблица 5.2. Скорости испарения образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ и потери массы за 1 минуту при температуре 950 К, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (I) и термогравиметрическим методом (II) [41]

№ образца	Содержание оксидов в образце: $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{SiO}_2$, мол. %	Скорость испарения, мг $\text{см}^{-2} \text{ час}^{-1}$	Потери массы, % от исходного	
			KEMS, $\times 10^1$	TG
1	26.8:41.9:31.2	19.7	3.0	$4.8 \cdot 10^{-2}$
2	39.0:42.9:18.1	31.4	5.1	$9.4 \cdot 10^{-4}$
3	50.6:41.7:7.7	17.5	2.9	$-2.1 \cdot 10^{-2}$
4	45.7:37.5:16.8	24.0	3.7	$8.7 \cdot 10^{-4}$
5	68.2:17.1:14.7	38.7	5.6	$-1.5 \cdot 10^{-3}$
6	72.7:12.8:14.5	56.5	8.7	0.0
7	83.0:6.3:10.7	190.4	32.3	$-2.3 \cdot 10^{-3}$
8	45.2:26.6:28.2	23.0	3.7	0.0
9	68.0:8.0:24.0	31.6	5.0	$-4.5 \cdot 10^{-3}$
10	78.4:6.2: 15.4	80.8	13.3	$2.5 \cdot 10^{-2}$

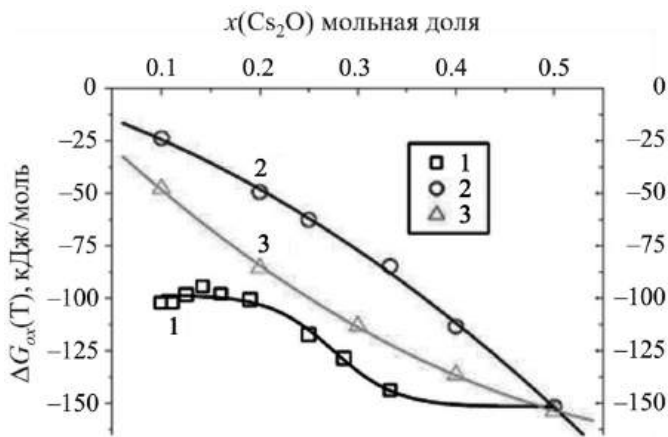


Рис. 5.8. Значения энергии Гиббса образования в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [45, 57], полученные методами высокотемпературной масс-спектрометрии при температурах 1000 К (1) и 1020 К (2) и ЭДС [58] при температуре 1200 К (3)

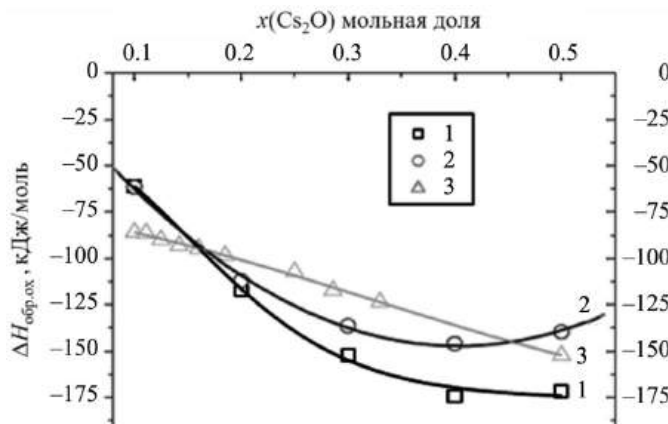


Рис. 5.9. Значения энтальпии образования в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [45], полученные методами высокотемпературной масс-спектрометрии при температурах 1000 К (3) и ЭДС [58] при температуре 800 К (1) и 1200 К (2)

800, 1000, 1020 и 1200 К, иллюстрируя достоверность полученных значений термодинамических свойств.

На рис. 5.10 и 5.11 приведены значения энергии Гиббса образования, избыточной энергии Гиббса и энтальпии образования в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ [46], впервые полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии при температуре 1000 К.

В табл. 5.3 приведены парциальные молярные энтальпии испарения, парциальные молярные энтальпии смешения, химические потенциалы и избыточные химические потенциалы SrO и SiO_2 , а также потери массы в системе $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в температурном интервале 1883–2105 К [54].

Как неоднократно показано [59–60], стеклокерамика, содержащая оксид титана, также представляет значительный интерес при рассмотрении безопасной работы ядерных энергетических объектов, при захоронении радиоактивных отходов, при получении стекол и ситаллов с заданными физико-химическими

Рис. 5.10. Значения энергии Гиббса образования (1) и избыточной энергии Гиббса (2) в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ [46], полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии при температуре 1000 К

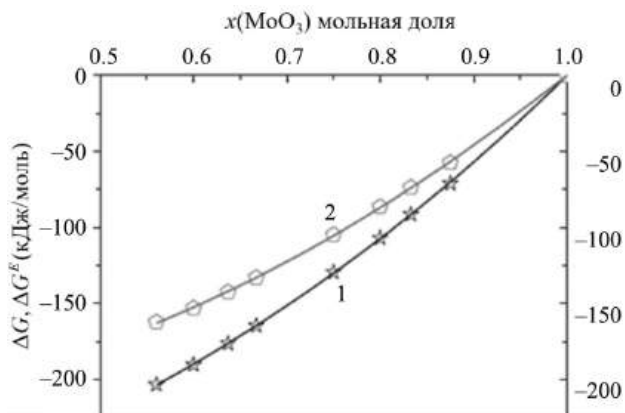
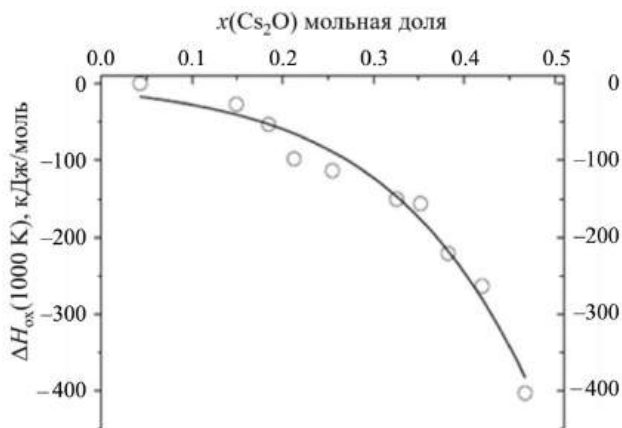


Рис. 5.11. Значения энтальпии образования (1) в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ [46], полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии при температуре 1000 К



характеристиками, при разработке люминофоров нового поколения и высокотемпературных защитных покрытий. Как правило, лимитирующим фактором использования таких материалов являются селективные процессы испарения ее компонентов. За прошедшие годы после публикации обзора [4], проведено систематическое изучение термодинамических свойств при высоких температурах следующих систем, содержащих оксид титана: $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ [61], $\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ [62], $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ [63], $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [64] и $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ [59,65]. Прогнозирование положения линии ликвидуса в системе $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ [66] было выполнено с привлечением термодинамических данных о высокотемпературном описании системы $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ [67], выполненных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, и дополненных результатами расчета фазовых равновесий в этой системе [68]. Рассмотрим кратко некоторые из этих результатов.

На рис. 5.12 приведены избыточные термодинамические функции в системе $\text{FeO}-\text{TiO}_2$, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии при температуре 1760 К: ΔG^E (1, 2 и 5), ΔH (3), $T\Delta S^E$ (4) и аппроксимированные

Таблица 5.3. Парциальные молярные энтальпии испарения, парциальные молярные энтальпии смешения, химические потенциалы и избыточные химические потенциалы SrO и SiO₂, а также потери массы в системе SrO-Al₂O₃-SiO₂ в температурном интервале 1883–2105 K [54]

№ образца	T, K	$\Delta_v H_i$, кДж/моль		$\Delta_m H_i$, кДж/моль		$-\Delta \mu_i$, кДж/моль		$-\Delta \mu_i^E$, кДж/моль		Потери массы образца, г/час см ²
		SrO	SiO ₂	SrO	SiO ₂	SrO	SiO ₂	SrO	SiO ₂	
1	1883	826 ± 12	897 ± 7	374 ± 19	185 ± 10	52.5	31.9	46.8	14.5	0.07
	1943					51.7	25.9	45.8	8.0	0.23
	1987					48.7	21.6	42.6	3.2	0.54
	2052					46.4	16.4	40.2	-2.5	1.65
	2081					45.7	15.3	39.4	-3.9	2.54
	2105					44.5	13.7	38.1	-4.5	3.82
2	2037	649 ± 18	937 ± 6	194 ± 11	236 ± 4	37.4	4.6	31.3	-0.8	1.00
	1964					38.1	6.1	32.2	0.9	0.26
	2002					37.5	5.4	31.4	0.1	0.53
	2081					36.8	3.8	30.6	-1.8	2.15
3	2012	727 ± 10	660 ± 8	218 ± 8	171 ± 11	38.7	7.8	32.7	2.1	0.93
	2065					37.7	8.8	31.5	2.9	1.79
	1944					39.4	6.8	33.5	1.2	0.38
	2030					38.4	8.2	32.3	2.4	1.16

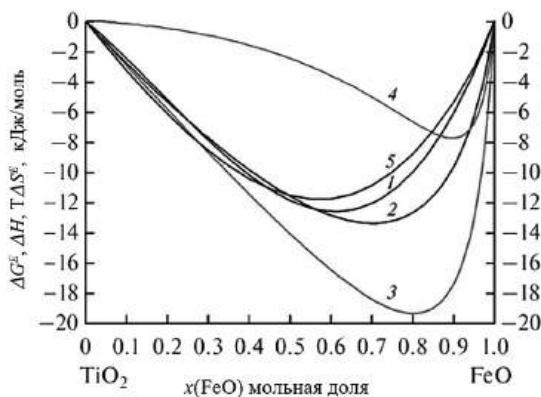


Рис. 5.12. Избыточные термодинамические функции в системе FeO-TiO₂, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии при температуре 1760 K: ΔG^E (1, 2 и 5), ΔH (3), $T\Delta S^E$ (4) и аппроксимированные следующими полиномами, как будет более подробно рассмотрено в главе 5: 1 — Редлиха — Кистера; 2–4 — Вильсона и 5 — на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [61]

следующими полиномами с использованием различных подходов [61], обсуждение которых будет проведено в главе 5.

В табл. 5.4 представлены найденные методом высокотемпературной масс-спектрометрии коэффициенты активности оксида цезия, $\gamma(\text{Cs}_2\text{O})$, в системе Cs₂O-SrO-Al₂O₃-SiO₂ при температурах 1000 K, 1100 K и 1200 K [56], свидетель-

Таблица 5.4. Коэффициенты активности оксида цезия, $\gamma(\text{Cs}_2\text{O})$, в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при температурах 1000 К, 1100 К и 1200 К [56], определенных методом высокотемпературной масс-спектрометрии.

Содержание оксидов в образцах по синтезу, мол. %				$\gamma(\text{Cs}_2\text{O})$		
				Температура, К		
Cs_2O	SrO	Al_2O_3	SiO_2	1000	1100	1200
10	20	50	20	2.9×10^{-7}	9.7×10^{-7}	2.7×10^{-6}
17	13	50	20	5.3×10^{-7}	1.8×10^{-6}	4.8×10^{-6}
25	5	50	20	3.6×10^{-6}	1.9×10^{-6}	1.1×10^{-6}
30	–	50	20	1.8×10^{-6}	1.4×10^{-5}	7.8×10^{-5}
5	25	20	50	1.4×10^{-6}	1.5×10^{-6}	1.6×10^{-6}
13	17	20	50	7.0×10^{-7}	2.3×10^{-6}	6.3×10^{-6}
20	10	20	50	1.1×10^{-7}	1.1×10^{-6}	7.8×10^{-6}
30	–	20	50	1.2×10^{-6}	7.6×10^{-6}	3.5×10^{-5}
10	23	33	33	1.5×10^{-7}	6.6×10^{-7}	2.2×10^{-6}
16.5	16.5	33	33	6.0×10^{-10}	8.9×10^{-8}	5.7×10^{-6}
23	10	33	33	6.1×10^{-9}	4.3×10^{-7}	1.5×10^{-5}
33	–	33	33	3.5×10^{-7}	1.7×10^{-6}	6.1×10^{-6}

ствующие о различных тенденциях изменения этой величины с температурой для различных содержаний компонентов исследуемой системы.

Активности La_2O_3 и TiO_2 в расплавах системы $\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$, определенные при температурах 2290 К и 2475 К методом высокотемпературной масс-спектрометрии, как и в [61] при изучении системы $\text{FeO}-\text{TiO}_2$, свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеальности [62]. При испарении образцов системы $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 2345 К было установлено, что найденные значения избыточной энергии Гиббса незначительно отличаются от идеальной, а значение энтальпии образования Al_2TiO_5 при стандартных условиях, равное (-2628 ± 80) кДж/моль, в пределах погрешности соответствует данным, принятым в литературе [63].

Однако в системе $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [64] при температуре 1973 К наблюдались уже положительные отклонения в системе, как и ранее в системах $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ [15, 28–30] и $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ [15, 28, 31]. Приведенные на рис. 5.13 и 5.14 значения активностей SiO_2 и избыточной энергии Гиббса в системе $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при указанной выше температуре однозначно свидетельствуют об этом.

В отличие от системы $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [64] при изучении термодинамических свойств в системе $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ при температуре 2373 К были выявлены положительные отклонения от идеального поведения [65], которые проиллюстрированы, в частности, значениями избыточной энергии Гиббса в рассматриваемой системе в области гомогенности, однозначно определенной в работе [69], отмеченной также на рис. 5.15.

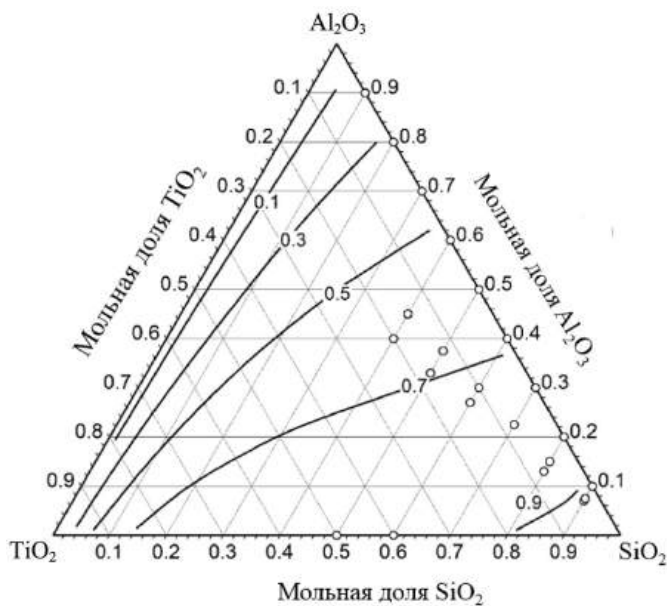


Рис. 5.13. Активности SiO_2 в системе $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температуре 1973 К, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии [64]

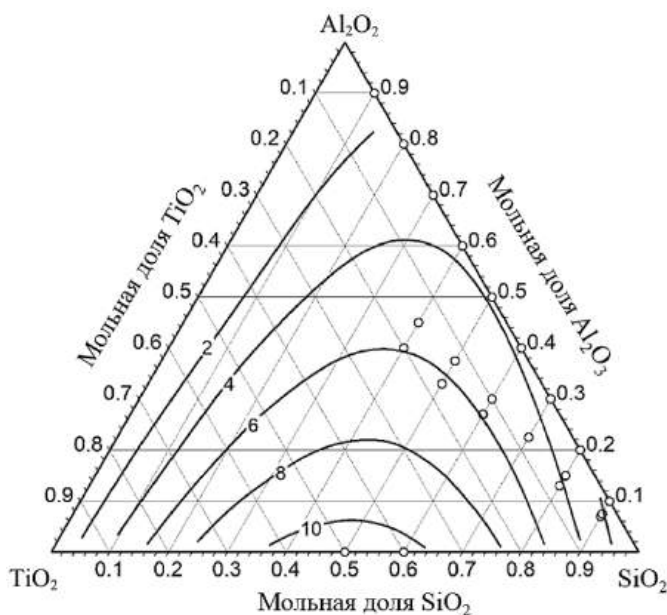


Рис. 5.14. Избыточная энергия Гиббса, кДж/моль, в системе $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температуре 1973 К, определенная методом высокотемпературной масс-спектрометрии [64]

В дальнейшем полученные данные о высокотемпературном описании системы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ [65] как и термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ [67, 68], рис. 5.16 и 5.17, были использованы для тестирования ранее выполненных результатов моделирования фазовых равновесий в системе $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ [66].

Отметим, что при температуре 2500 К в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ наблюдались отрицательные отклонения от идеального поведения. Найденные за-

Рис. 5.15. Избыточная энергия Гиббса, кДж/моль, в системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ при температуре 2373 К, определенная методом высокотемпературной масс-спектрометрии [65]. Пунктиром отмечена область гомогенности исследуемой системы согласно [69]

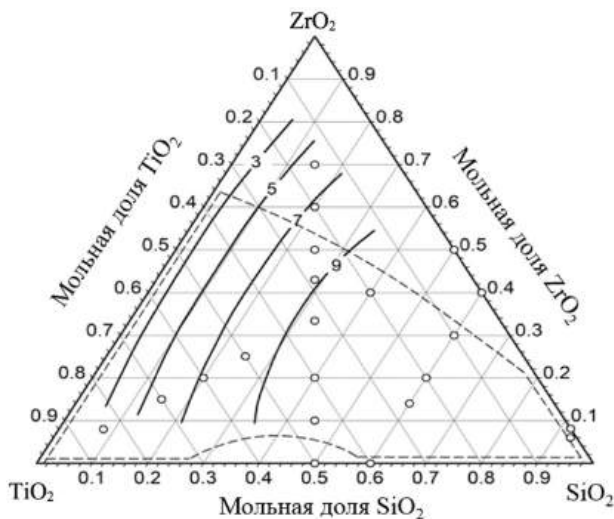
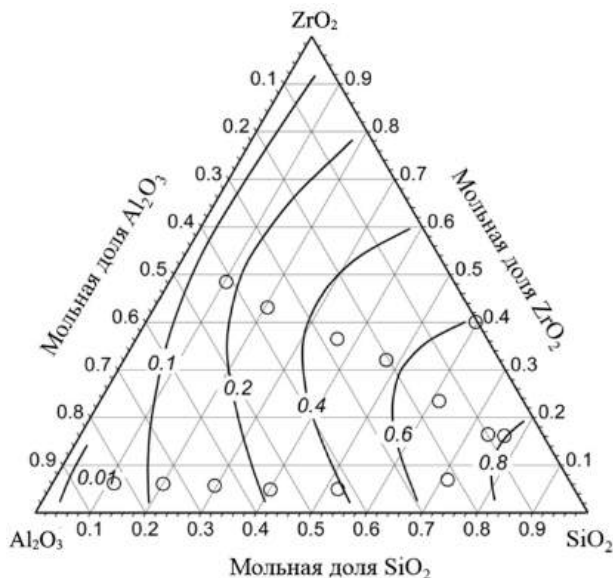


Рис. 5.16. Линии изоактивности SiO_2 в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ при температуре 2500 К, оптимизированные по экспериментальным данным, полученным методом высокотемпературной масс-спектрометрии на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [67, 68]



кономерности испарения и изменения термодинамических свойств в системе $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ при высоких температурах [66] позволили прояснить некоторые аспекты получения, изучить оптические свойства и условия дальнейшей эксплуатации стекол и стеклокерамики на основе системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, допированных диффузией серебра [70–72], а также на основе системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, допированных Mn^{+2} [73], и системы $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgF}_2$, допированных Eu^{+2} [74, 75]. Одним из итогов этой работы явилось создание широкополосного селективного сенсора УФ излучения [76].

Из проведенного рассмотрения характера изменения термодинамических свойства в изученных оксидных системах при высоких температурах следует, что положительные отклонения от идеальности наблюдались лишь в оксидных

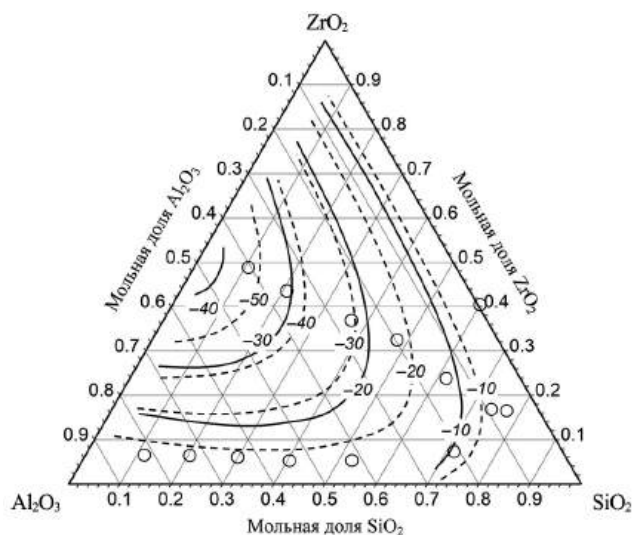


Рис. 5.17. Избыточная энергия Гиббса, кДж/моль, в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ при температуре 2500 К, оптимизированная по экспериментальным данным, полученным методом высокотемпературной масс-спектрометрии на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов для исследуемой трехкомпонентной системы (сплошные линии) и соответствующих бинарных систем (пунктирные линии) [67, 68]

системах, содержащих компоненты бинарной системы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, имеющей значительную область несмешиваемости. Целесообразно отметить, что ликвационные явления в стеклах и стеклообразующих расплавах характерны и для других бинарных систем, которые были рассмотрены выше, как составные части более сложных многокомпонентных систем [77]. К таким системам следует отнести системы ZnO-SiO_2 , CaO-SiO_2 , SrO-SiO_2 , $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$, $\text{SrO-B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$, $\text{CdO-B}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$, в которых наблюдалась стабильная ликвация [77, с. 41]. Метастабильная ликвация характерна, в частности, для следующих изученных в настоящее время систем $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, BaO-SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ [77, с. 41]. Таким образом, наличие ликвационных явлений в исследуемых оксидных системах, по-видимому, не единственная причина, ответственная за положительные отклонения от идеальности в оксидных системах при высоких температурах.

Значимую роль в наличии отрицательных отклонений от идеальности в оксидных системах, и в ряде случаев определяющую, играют также кислотно-основные взаимодействия в конденсированной фазе не только оксидных стекол и расплавов [78, 79], но и стеклокерамики. Ярким примером наблюдаемых корреляций между изученными термодинамическими свойствами и кислотностью расплава, например, в системах $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, рис. 5.18, и в системах $\text{GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$, рис. 4.19, являются зависимости величин энергий образования Гиббса в указанных системах при температуре 1400 К [2]. Приведенные на рис. 5.18 и 5.19 концентрационные зависимости энергии Гиббса образования в рассматриваемых расплавах наглядно свидетельствуют о понижении кислотности расплавов в соответственно следующих рядах: $\text{B}_2\text{O}_3 > \text{GeO}_2 > \text{SiO}_2$ и $\text{P}_2\text{O}_5 > \text{B}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$.

Об этом однозначно также свидетельствуют, в частности, результаты работы [80], рис. 3.6 и 3.7, табл. 3.5, где проиллюстрирована зависимость парциального давления молекулярных форм пара от основности многокомпонентных

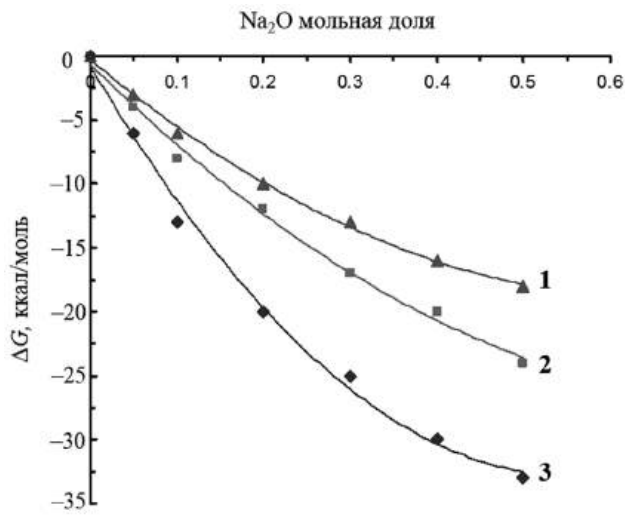


Рис. 5.18. Энергия Гиббса образования в системах 1 — $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, 2 — $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, 3 — $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ при температуре 1400 К [2]

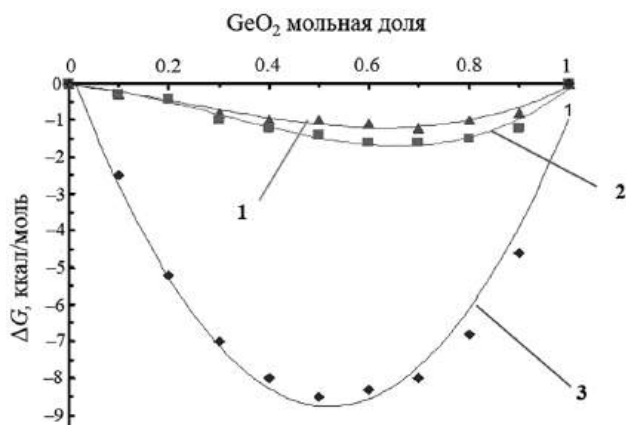


Рис. 5.19. Энергия Гиббса образования в системах 1 — $\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, 2 — $\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$, 3 — $\text{GeO}_2-\text{SiO}_2$ при температуре 1400 К [2]

Таблица 5.5. Состав и основность* шлаков в системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [81]

№	Содержание оксидов, мол. дол.					Основность* (В)
	CaO	MgO	V_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	
1	0.38	0.160	0.04	0.040	0.380	1.29
2	0.42	0.090	0.04	0.100	0.350	1.13
3	0.42	0.180	0.04	0.060	0.300	1.67
4	0.46	0.170	0.04	0.043	0.287	1.91
5	0.48	0.180	0.04	0.033	0.267	2.20
6	0.48	0.180	0.04	0.060	0.240	2.20

* — основность рассчитана по формуле: $B = \frac{x_{\text{CaO}} + x_{\text{MgO}}}{x_{\text{SiO}_2} + x_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$, где x_i — мол. дол. оксида в образце.

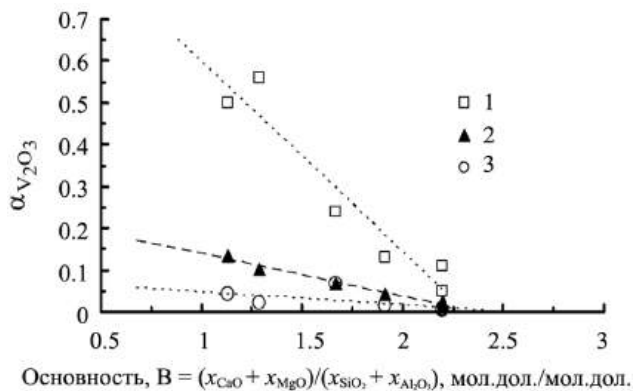


Рис. 5.20. Зависимость активности V_2O_3 от основности шлаков в системе $CaO-MgO-Al_2O_3-V_2O_3-SiO_2$ при температурах 1900 К — 1; 2000 К — 2 и 2100 К — 3 [81]

Таблица 5.6. Состав изученных шлаков в системе $FeO-CaO-MgO-MnO-Al_2O_3-SiO_2$ [82]

№ образца	Содержание оксидов в шлаке, мол. %					
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	FeO
1	21	9	61	—	7	2
2	21	9	61	—	2	7
3	11	3	41	24	5	16
4	10	3	48	15	4	21
5	8	15	62	9	2	3
6	8	18	66	6	1	1

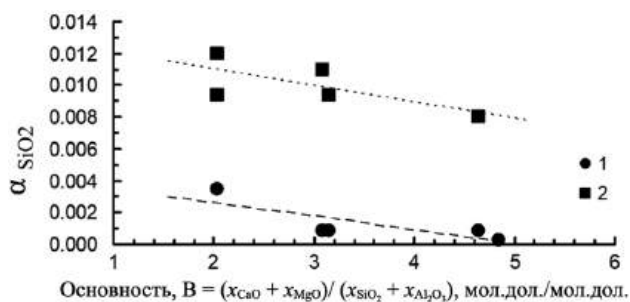


Рис. 5.21. Зависимость активности SiO_2 от основности шлаков в системе $FeO-CaO-MgO-MnO-Al_2O_3-SiO_2$ при температурах 1895 К — 1; 1970 К — 2 [82]

стеклообразующих расплавов. Необходимо подчеркнуть, что аналогичные зависимости активностей компонентов от основности многокомпонентных стеклообразующих шлаковых расплавов наблюдались нами при изучении испарения шлаков, содержащих оксид ванадия, табл. 5.5, рис. 5.20 [81], и силикатных шлаковых расплавов, табл. 5.6, рис. 5.21 [82]. Именно приведенные зависимости термодинамических свойств многокомпонентных расплавов от основности многокомпонентной системы являются еще одним подтверждением определяющей роли кислотно-основных взаимодействий, определяющих в значительной степени характеристические термодинамические функции системы. Однако для описания термодинамических свойств исследуемой системы и выявления связи с ее структурным описанием более четкое рассмотрение причин этих взаимодействий возможно лишь в рамках различных модельных представлений, которым и будет уделено внимание далее в главе 6.

Литература к главе 5

1. Stolyarova V.L. Mass spectrometric study of thermodynamic properties of glass-forming systems // *High Temperature Science*. 1990. Vol. 26. P. 405–414.
2. Stolyarova V.L. High temperature mass spectrometric study of oxide systems and materials // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1993. Vol. 7, no. 11. P. 1022–1032. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290071112>
3. Stolyarova V.L., Semenov G. A. Mass spectrometric study of vaporization processes of oxide systems / ed. by J. H. Beynon. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 434 p.
4. Stolyarova V.L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials // *Russian Chemical Reviews*. 2016. Vol. 85, no. 1. P. 60–80. <https://doi.org/10.1070/RCR4549> [Столярова В. Л. Масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов // *Успехи химии*. 2016. Т. 85, № 1. С. 60–80].
5. Stolyarova V.L., Shornikov S.I., Ivanov G. G., Shultz M. M. High Temperature Mass Spectrometric study of thermodynamic properties of the CaO-SiO₂ system // *Journal of the Electrochemical Society* 1991. Vol. 138, no. 12. P. 3710–3714. <https://doi.org/10.1149/1.2085485>
6. Bondar' I. A., Mal'shikov A. E., Stolyarova V.L., Shultz M. M. Constitution and thermodynamic properties of phosphate of group IV elements (Si, Ge, Ti, Zr, Hf) // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*. 1990. Vol. 51, no. 1–4, no. 5. P. 424. <https://doi.org/10.1080/10426509008040948>
7. Stolyarova V.L., Shornikov S.I., Ivanov G. G., Shultz M. M. Mass spectrometric study of vaporization processes and thermodynamic properties in the GeO₂-P₂O₅ system // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1990. Vol. 4, no. 12. P. 510–512. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290041208>
8. Stolyarova V.L., Shilov A. L., Ivanov G. G., Shultz M. M., Seetharaman S. High temperature mass spectrometric study of the B₂O₃-Al₂O₃ system at 1248–1850 K // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1995. Vol. 9, no. 13. P. 1244–1251. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290091306>
9. Bjorkvall J., Stolyarova V.L. A mass spectrometric study of Al₂O₃-SiO₂ melts using a Knudsen cell // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2001. Vol. 15, no. 10. P. 836–842. <https://doi.org/10.1002/rcm.251>
10. Stolyarova V.L., Lopatin S. I., Bondar' V. V. Mass spectrometric study of the Al₂O₃-SiO₂ system // *Doklady Physical Chemistry*. 2004. Vol. 399, no. 4–6. P. 302–304. <https://doi.org/10.1007/s10634-005-0015-6> [Столярова В. Л., Лопатин С. И., Бондарь В. В. Масс-спектрометрическое исследование системы Al₂O₃-SiO₂ // *Доклады Академии наук*. 2004. Т. 399, № 5. С. 644–646].
11. Бондарь В. В., Лопатин С. И., Столярова В. Л. Термодинамические свойства системы Al₂O₃-SiO₂ при высоких температурах // *Неорганические материалы*. 2005. Т. 41, № 4. С. 434–441.
12. Stolyarova V.L., Lopatin S. I., Bondar' V. V. Thermodynamic properties of the MgO-SiO₂ system by high temperature mass spectrometry // *Doklady Physical Chemistry*. 2004. Vol. 399, no. 1–3. P. 275–277. <https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000048073.28930.91> [Столярова В. Л., Лопатин С. И., Бон-

дарь В. В. Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств системы MgO-SiO_2 // Доклады Академии наук. 2004. Т. 399, № 1. С. 82–84].

13. Хахмотько А. Ф., Руденко Т. Б., Столярова В. Л., Востряков А. А., Смирнов Ю. М. Фактологические базы физико-химических данных // Известия Академии наук СССР. Металлы. 1991, № 4. С. 221–223.

14. Stolyarova V. L. A mass spectrometric study of the thermodynamic properties of oxide melts // Glass Physics and Chemistry. 2001. Vol. 27, no. 1. P. 3–15. <https://doi.org/10.1023/A:1009599502138> [Столярова В. Л. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств оксидных расплавов // Физика и химия стекла. 2001. Т. 27, № 1. С. 5–21].

15. Столярова В. Л., Плотников Е. Н. Процессы испарения и термодинамические свойства оксидных систем при высоких температурах: экспериментальное исследование и моделирование // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31, № 1. С. 40–57.

16. Stolyarova V. L., Ivanov G. G., Stolyar S. V. Vaporization and thermodynamic properties of melts in the $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // Glass Physics and Chemistry. 2002. Vol. 28, no. 2. P. 112–116. <https://doi.org/10.1023/A:1015333715687> [Столярова В. Л., Иванов Г. Г., Столяр С. В. Процессы испарения и термодинамические свойства расплавов системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 2002. Т. 28, № 2. С. 160–165].

17. Столярова В. Л., Лопатин С. И., Плотников Е. Н. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32, № 5. С. 742–752. <https://doi.org/10.1134/S1087659606050087>

18. Stolyarova V. L. Thermodynamic properties and structure of ternary silicate glass-forming melts: experimental studies and modeling // Journal of Non-Crystalline Solids. 2008. Vol. 354, no. 12–13. P. 1373–1377. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.087>

19. Лопатин С. И., Шугуров С. М., Столярова В. Л. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов III. Система $\text{Rb}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Журнал общей химии. 2007. Т. 77, № 6. С. 905–909. <https://doi.org/10.1134/S1070363207060060>

20. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Shilov A. L. Thermodynamic Properties of Silicate Glasses and Melts: VII. System $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Russian Journal of General Chemistry. 2010. Vol. 80. P. 2405–2413. <https://doi.org/10.1134/S1070363210120029> [Столярова В. Л., Лопатин С. И., Шугуров С. М., Шилов А. Л. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов. VII. Система $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Журнал общей химии. 2010. Т. 80, № 12. С. 1943–1951].

21. Столярова В. Л., Лопатин С. И., Шугуров С. М. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов. V. Система $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{-CaSiO}_3$ и $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{-CaSiO}_3$ // Журнал общей химии. 2008. Т. 78, № 10. С. 1639–1643. <https://doi.org/10.1134/S1070363208100083>

22. Столярова В. Л., Лопатин С. И. Термодинамические свойства боросиликатных расплавов, содержащих щелочноземельные оксиды // Вестник Казанского государственного технического университета. 2010. № 1. С. 98–101.

23. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Shilov A. L. Thermodynamic Properties of Silicate Glasses and Melts: VI. System $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Russian Journal of General Chemistry. 2009. Vol. 79, no. 9. P. 1778–1784. <https://doi.org/10.1134/S1070363209090035> [Столярова В. Л., Лопатин С. И., Шилов А. Л. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов: VI. Система $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Журнал общей химии. 2009. Т. 79, № 9. С. 1422–1429].

24. Столярова В. Л., Лопатин С. И. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств системы $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31, № 2. С. 179–186.

25. Тюрнина З. Г., Лопатин С. И., Столярова В. Л. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов IV. Система $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Журнал общей химии. 2008. Т. 78, № 1. С. 17–21. <https://doi.org/10.1007/s11176-008-1003-4>

26. Stolyarova V. L., Shornikov S. I., Shultz M. M. High-temperature mass spectrometric study of the thermodynamic properties of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // High Temperature Science and Materials. 1996. Vol. 36, no. 1. P. 15–35.

27. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Stolyar S. V. Determination of the SiO_2 activity in melts of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system by high temperature mass spectrometry // Glass Physics and Chemistry. 2003. Vol. 29, no. 5. P. 451–455. <https://doi.org/10.1023/A:1026382828677> [Столярова В. Л., Лопатин С. И.,

- Столяр С. В. Определение активности SiO_2 в расплавах системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ методом высокотемпературной масс-спектрометрии // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29, № 5. С. 685–690].
28. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Plotnikov E.N. Thermodynamic properties and vaporization processes of ternary glass-forming silicate systems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ // Physics and Chemistry of Glasses. 2005. Vol. 46, no. 2. P. 119–127.
29. Ostrovski O., Tranell G., Stolyarova V.L., Shultz M.M., Shornikov S.I., Ishkilydin A.I. High Temperature mass spectrometric study of the $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ system // High Temperature Materials and Processes. 2000. Vol. 19, no. 5. P. 345–356. <https://doi.org/10.1515/HTMP.2000.19.5.345>
30. Stolyarova V.L., Zhegalin D.O., Stolyar S.V. Mass spectrometric study of the thermodynamic properties of melts in the $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ system // Glass Physics and Chemistry. 2004. Vol. 30, no. 2. P. 142–150. <https://doi.org/10.1023/B:GPAC.0000023998.43001.f1> [Столярова В. Л., Жегалин Д. О., Столяр С. В. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30, № 2. С. 192–203].
31. Столярова В. Л., Лопатин С. И. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств системы $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31, № 2. С. 179–186.
32. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н., Бойкова А. И. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Тройные системы. Л.: Наука, 1972. 448 с.
33. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shilov A.L., Shugurov S.M. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties of melts in the $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2013. Vol. 27, no. 13. P. 1559–1566. <https://doi.org/10.1002/rcm.6606>
34. Stolyarova V.L. Vaporization and thermodynamics of glass-forming oxide melts: mass spectrometric study and modeling // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. 2015. Vol. 3, no. 7. P. 81–86. <https://doi.org/10.4236/msce.2015.37009>
35. Stolyarova V.L. Vaporization and thermodynamics of glasses and glass-forming melts in ternary oxide systems // Applied Solid State Chemistry. 2017, no. 1. P. 26–30. <https://doi.org/10.18572/2619-0141-2017-1-1-26-30>
36. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M. High-temperature mass spectrometric study and modeling of thermodynamic properties of binary glass-forming systems containing Bi_2O_3 // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2014. Vol. 28, no. 7. P. 801–810. <https://doi.org/10.1002/rcm.6842>
37. Shilov A.L., Stolyarova V.L. Modeling of thermodynamic properties of melts in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(B}_2\text{O}_3, \text{GeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5)\text{-SiO}_2$ systems // XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015): Book of Abstracts. Nizhny Novgorod, June 22–26, 2015. Nizhny Novgorod: Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod Press, 2015. P. 308.
38. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Sapega V.F. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties of samples in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ system // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2017. Vol. 31, no. 1. P. 111–120. <https://doi.org/10.1002/rcm.7764>
39. Darken L.S. Application of the Gibbs-Duhem Equation to Ternary and Multicomponent Systems // Journal of the American Ceramic Society. 1950. Vol. 72, no. 7. P. 2909–2914.
40. Stolyarova V.L., Shugurov S.M., Lopatin S.I., Emelyanova K.A. Thermodynamic properties of silicate glasses and melts: IX. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // Russian Journal of General Chemistry. 2014. Vol. 84, no. 3. P. 419–423. <https://doi.org/10.1134/S1070363214030025>.
41. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Ugolkov V.L. Simultaneous thermal analysis of samples in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ system: Comparison with KEMS data // Thermochimica Acta. 2020. Vol. 685. Art. 178531. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178531>
42. Jain S., Onuaguluchi O., Banthia N., Troczynski T. Advancements in immobilization of cesium and strontium radionuclides in cementitious waste forms — a review // Journal of the American Ceramic Society. 2025. Vol. 108, no. 1. Art. e20131. <https://doi.org/10.1111/jace.20131>
43. Столярова В. Л., Шилов А. Л., Пестова О. Н., Соколова Т. В. Термодинамические свойства и процессы испарения оксидных систем, содержащих цезий и стронций, необходимые для анализа последствий тяжелых аварий на АЭС при высоких температурах // Технологии обеспече-

- ния жизненного цикла ядерных энергетических установок. 2022. № 3 (29). С. 37–73. https://doi.org/10.52069/2414-5726_2022_3_29_37
44. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Sokolova T.V., Kurata M., Costa D. Thermodynamics and vaporization of Cs-, Sr-, Ba-containing oxide systems valid for nuclear safety problems // *Russian Chemical Review*. 2023. Vol. 92, no. 5. RCR5059. <https://doi.org/10.57634/RCR5059>
45. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kurata M., Costa D. High-temperature mass spectrometric study of vaporization and thermodynamics of the $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ system: Review and experimental investigation // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2021. Vol. 35, no. 11. Art. e9079. <https://doi.org/10.1002/rcm.9079>
46. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Masaki K., Costa D. Vaporization and thermodynamics of the $\text{Cs}_2\text{O-MoO}_3$ system studied using high-temperature mass spectrometry // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2021. Vol. 35, no. 12. Art. e9097. <https://doi.org/10.1002/rcm.9097>
47. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Shilov A.L., Fedorova A.V., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Stolyarov V.A., Pavelina M.E. High temperature mass spectrometric study of vaporization and thermodynamic properties in the $\text{Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ system // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2024. Vol. 98, no. 14. P. 3454–3466. <https://doi.org/10.1134/S0036024424703035>
48. Fedorova A.V., Stolyarov V.A., Pavelina M.E., Kolonitskii P.D., Kirichenko S.O., Timchuk A.V., Stolyarova V.L. Ceramics of the $\text{Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ System prepared by Solid-Phase Technology and the Glycine-Nitrate Combustion Process // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2023. Vol. 68, no. 7. P. 883–894. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600275> [Федорова А.В., Столяров В.А., Павелина М.Е., Колоницкий П.Д., Кириченко С.О., Тимчук А.В., Столярова В.Л. Получение керамики на основе системы $\text{Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ методами твердофазного синтеза и глицин-нитратного горения // *Журнал неорганической химии*. 2023. Т. 68, № 7. С. 1–13].
49. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Lopatin S.I., Fedorova A.V., Vorozhtcov V.A. Thermodynamic properties of the $\text{Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system at high temperatures // *Russian Chemical Bulletin*. 2024. Vol. 73, no. 11. P. 3204–3214. [Столярова В.Л., Шилов А.Л., Лопатин С.И., Федорова А.В., Ворожцов В.А. Термодинамические свойства системы $\text{Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при высоких температурах // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2024. Т. 73, № 11. С. 3204–3214].
50. Федорова А.В., Пестова О.Н., Селютин А.А., Столярова В.Л. Особенности фазообразования в системе $\text{Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при использовании гидротермальной подготовки предшественников // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2025. Т. 74, № 1. С. 1–8.
51. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Selyutin A.A., Vorozhtcov V.A., Shugurov S.M. Vaporization and thermodynamic properties of $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ ceramics at high temperatures // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022. Vol. 67, no. 12. P. 2077–2083. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601428> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Селютин А.А., Ворожцов В.А., Шугуров С.М. Испарение и термодинамические свойства керамики на основе системы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ при высоких температурах // *Журнал неорганической химии*. 2022. Т. 67, № 12. С. 1866–1873. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601110>].
52. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Selyutin A.A., Shugurov S.M., Shilov A.L., Stolyarov V.A., Almjashv V.I. Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties of $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ melts at high temperatures // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2023. Vol. 37, no. 5. Art. e9459. <https://doi.org/10.1002/rcm.9459>
53. Tyurnina N.G., Lopatin S.I., Balabanova E.A., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G., Polyakova I.G. Thermodynamic properties of the $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ system // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. Vol. 969. Art. 172266 <https://doi.org/10.1016/j.allcom.2023.172266>
54. Shilov A.L., Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Fedorova A.V., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Almjashv V.I. High-temperature mass spectrometric study and modeling of thermodynamic properties in the $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // *Journal of the American Ceramic Society*. 2025. Vol. 11. Art. e70056. <https://doi.org/10.1111/jace.70056>
55. Лопатин С.И., Столярова В.Л., Федорова А.В., Селютин А.А. Процессы парообразования и термодинамические свойства системы SrO-ZrO_2 при высоких температурах // *Журнал общей химии*. 2023. Т. 93, № 12. С. 1960–1968. <https://doi.org/10.31857/S0044460X23120168>
56. Vorozhtcov V.A., Shilov A.L., Stolyarova V.L., Fedorova A.V., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Almjashv V.I. Selective vaporization of Cs_2O from glass-ceramics based on the $\text{Cs}_2\text{O-SrO-Al}_2\text{O}_3$

- SiO₂ system: high temperature mass spectrometric study and modeling // *Ceramics International*. 2025. No. 25. Part C. P. 46409–46419. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.07.345>
57. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Sycheva G.A., Plotnikov E.N. Mass spectrometric study of the thermodynamic properties of melts in the Cs₂O-B₂O₃ system // *Glass Physics and Chemistry*. 2005. Vol. 31, no. 6. С. 789–796. [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Сычева Г.А., Плотников Е.Н. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы Cs₂O-B₂O₃ // *Физика и химия стекла*. 2005. Т. 31, № 6. С. 1087–1098].
58. Kozhina E. L., Shultz M. M. Thermodynamic properties of sodium-containing glassforming oxide melts // *Proceedings of the XVIII International Congress on Glass*. San Francisco, California. July 5–10, 1998. Westerville, Ohio: American Ceramic Society, 1998. P. AB89.
59. Kirillova S. A., Almashev V. I., Stolyarova V. L. Phase equilibria and materials in the TiO₂-SiO₂-ZrO₂ system: a review // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2021. Vol. 12, no. 6. P. 711–727. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-6-711-727>
60. Shao H., Liang K., Zhou F., Wang G., Hu A. Microstructure and mechanical properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass-ceramics // *Materials Research Bulletin*. 2005. Vol. 40, no. 3. P. 499–506.
61. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Vorozhtcov V. A., Fedorova A. V., Selyutin A. A., Shilov A. L. Mass Spectrometric Thermodynamic Study of the Fe₂O₃-TiO₂ System // *High Temperature*, 2023. Vol. 61, no. 6. P. 790–800. <https://doi.org/10.1134/S0018151X23060111> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Ворожцов В.А., Федорова А.В., Селютин А.А., Шилов А.Л. Масс-спектрометрическое термодинамическое исследование системы Fe₂O₃-TiO₂ // *Теплофизика высоких температур*. 2023. Т. 61, № 6. С. 859–870. <https://doi.org/10.31857/S0040364423060145>].
62. Stolyarova V. L., Shilov A. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Fedorova A. V. High-temperature mass spectrometric study and modeling of thermodynamic properties in the La₂O₃-TiO₂ system // *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*. 2025. Vol. 18. Art. 100164. <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2025.100164>
63. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Shemchuk D. V., Lopatin S. I., Bogdanov O. A. High Temperature Mass Spectrometric Study of the TiO₂-Al₂O₃ System // *Russian Journal of General Chemistry*. 2021. Vol. 91, no. 10. P. 1999–2007. <https://doi.org/10.1134/S107036322110011X> [Столярова В.Л., Ворожцов В.А., Шемчук Д.В., Лопатин С.И., Богданов О.А. Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование системы TiO₂-Al₂O₃ // *Журнал общей химии*. 2021. Т. 91, № 10. С. 1558–1567].
64. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Shemchuk D. V., Shilov A. L., Lopatin S. I., Almashev V. I., Shuvaeva E. B., Kirillova S. A. High-temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties in the TiO₂-Al₂O₃-SiO₂ system and modeling // *Rapid Communication in Mass Spectrometry*. 2022. Vol. 36, no. 19. P. e9359. <https://doi.org/10.1002/rcm.9359>
65. Shilov A. L., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Vorozhtcov V. A., Kirillova S. A. High-temperature Mass Spectrometric Study and Modeling of the Thermodynamic Properties of the TiO₂-SiO₂-ZrO₂ System // *Chemistry Select*. 2024. Vol. 9, no. 3. P. e202302782. <https://doi.org/10.1002/slct.202302782>
66. Vorobeva V. P., Zelenaya A. E., Lucyk V. I., Almashev V. I., Vorozhtcov V. A., Stolyarova V. L. Prediction of the Liquidus of the Quaternary System of Titanium, Aluminium, Silicon, and Zirconium Oxides // *Glass Physics and Chemistry*. 2021. Vol. 47, no. 6. P. 615–620. <https://doi.org/10.1134/S1087659621060328> [Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Луцык В.И., Альмяшев В.И., Ворожцов В.А., Столярова В.Л. Прогнозирование ликвидуса четверной системы оксидов титана, алюминия, кремния, циркония // *Физика и химия стекла*. 2022. Т. 48, № 3. С. 343–349].
67. Stolyarova V. L., Shilov A. L., Lopatin S. I., Vorozhtcov V. A., Yurchenko D. A., Knyazyan N. B., Manukyan G. G. High-temperature mass spectrometric study and modeling of ceramics based on the Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ system // *Rapid Communication in Mass Spectrometry*. 2023. Vol. 37, no. 3. Art. e9433. <https://doi.org/10.1002/rcm.9433>
68. Vorozhtcov V. A., Yurchenko D. A., Almashev V. I., Stolyarova V. L. Phase Equilibria in the Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ System: Calculation and Experiment // *Glass Physics and Chemistry*. 2021. Vol. 47, no. 5. P. 417–426. <https://doi.org/10.1134/S1087659621050175>
69. Ворожцов В.А., Юрченко Д.А., Альмяшев В.И., Столярова В.Л. Фазовые равновесия в системе Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂: расчет и эксперимент // *Физика и химия стекла*. 2021. Т. 47, № 5. С. 504–517.
70. Pena P., Pendás S. de Aza. El Sistema ZrO₂-SiO₂-TiO₂ // *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 1976. Vol. 15, no. 2. P. 93–96.

71. Yurchenko D., Evstropiev S., Shashkin A., Knyazyan N., Manukyan G., Stolyarova V.L. Modification of the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ Glass by Silver diffusion for the formation of Luminescent Molecular Clusters // *Doklady Chemistry*. 2021. Vol. 499, no. 2. P.159–162. <https://doi.org/10.1134/S0012500821080048> [Юрченко Д., Евстропьев С., Шашкин А., Князян Н., Манукян Г., Столярова В. Л. Модифицирование $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ стекла диффузией серебра для формирования люминесцентных молекулярных кластеров // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 499, № 1. С. 40–44].

72. Evstropiev S.K., Yurchenko D.A., Stolyarova V.L., Knyazyan N.B., Manukyan G.G., Shashkin A.V. Some features of the surface modification of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ glass and glass ceramics by Ag diffusion // *Ceramics International*. 2022. Vol. 48, no. 17. P.24517–24522. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.090>

73. Евстропьев С.К., Булыга Д.В., Шашкин А.В., Дукельский К.В., Столярова В.Л., Манукян Г.Г., Князян Н.Б. Фотостимулированные процессы в стеклах и стеклокристаллических материалах системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, модифицированных диффузией серебра // *Химический журнал Армении*. 2024. Т. 77, № 1. С. 6–20. <https://doi.org/10.54503/0515-9628-2024.77.1-6>

74. Evstropiev S.K., Stolyarova V.L., Saratovskii A.S., Bulyga D.V., Dukelskii K.V., Knyazyan N.B., Yurchenko D.A. Luminescent Mn^{2+} -Doped $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Sol-Gel Materials // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2024. Vol. 69, no. 3. P.385–391. <https://doi.org/10.1134/S0036023623603446> [Евстропьев С.К., Столярова В.Л., Саратовский А.С., Булыга Д.В., Дукельский К.В., Князян Н.Б., Юрченко Д.А. Люминесцентные Mn^{2+} легированные золь-гель материалы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ // Журнал неорганической химии. 2024. Т. 69, № 3. С. 394–401].

75. Evstropiev S.K., Shashkin A.V., Timchuk A.V., Knyazyan N.B., Manukyan G.G., Bagramyan V.V., Stolyarova V.L. Eu-doped $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgF}_2$ glass and glass ceramics // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2022. Vol. 580. Art. 121386. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121386>

76. Evstropiev S.K., Stolyarova V.L., Knyazyan N.B., Manukyan G.G., Shashkin A.V. Structural design of Eu^{2+} -containing glasses and glass-ceramics based on the $\text{BaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-MgF}_2$ system for LED application // *Doklady Chemistry*. 2023. Vol. 512, Part 2. P.304–308. <https://doi.org/10.1134/S0012500823700180> [Евстропьев С.К., Столярова В.Л., Князян Н.Б., Манукян Г.Г., Шашкин А.В. Структурное конструирование Eu^{2+} -содержащих стекол и ситаллов на основе системы $\text{BaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-MgF}_2$ // Доклады Российской академии наук. Химия. Науки о материалах. 2023. Т. 512. С. 101–106. <https://doi.org/10.31857/S2686953523700231>].

77. Юрченко Д.А., Евстропьев С.К., Шашкин А.В., Дукельский К.В., Князян Н.Б., Манукян Г.Г., Столярова В.Л., Кириллова С.А. Широкополосный селективный сенсор УФ излучения. Патент РФ № 2781090 С1; МКИ G01J 1/58; Заявка 2021135556. Регистр. 02.12.2021. Опубл. 05.10.2022 г.

78. Милюков Е.М., Касымова С.С. Несмешивающиеся расплавы и стекла. Ташкент: Изд-во «Фан» Узбекской ССР, 1981. 176 с.

79. Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий // Доклады Академии наук СССР. 1959. Т. 128, № 2. С. 384–386.

80. Шульдц М.М. Кислотно-основная концепция в применении к оксидным расплавам и стеклам и учение Д.И. Менделеева о стеклообразном состоянии // Физика и химия стекла. 1984. Т. 10, № 2. С. 129–138.

81. Stolyarova V.L. Vaporization processes and thermodynamic properties of oxide systems studied by high temperature mass spectrometry // *ECS Transactions*. 2013. Vol. 46, no. 1. P.55–67. <https://doi.org/10.1149/04601.0055est>

82. Wang H., Seetharaman S., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kutuzova M.E. High temperature mass spectrometric study on the vaporization processes of V_2O_3 and vanadium-containing slags // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2010. Vol. 24, no. 16. P.2420–2430. <https://doi.org/10.1002/rcm.4657>

83. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Vorozhtcov V.A. Development of the high-temperature Knudsen effusion mass spectrometry in the Nordic countries // *Steel Research International*. 2024. Vol. 96, no. 8. <https://doi.org/10.1002/srin.202400427>

Приложение к главе 5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРОЦЕССЫ ИСПАРЕНИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ Cs, Sr, Ba, ВАЖНЫЕ ДЛЯ ЯДЕРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ*

В. Л. Столярова^{1,2}, А. Л. Шилов^{1,2}, Т. В. Соколова², М. Kurata³, D. Costa⁴

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

² Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

³ Collaborative Laboratories for Advanced Decommissioning Science,
Japan Atomic Energy Agency, Japan, 939-1151, Fukushima

⁴ Division of Nuclear Science, OECD Nuclear Energy Agency,
Quai Alphonse Le Gallo 46, France, 92100, Boulogne-Billancourt

Обзор содержит систематический анализ исследований, проведенных главным образом за последние десять лет и посвященных исследованию термодинамических свойств и процессов испарения систем, содержащих цезий, стронций и барий, методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Такие системы вызывают особый интерес в связи с проблемами экологической безопасности атомной энергетики. Особое внимание уделено вопросам достоверной идентификации состава газовой фазы над оксидными системами, значимой для различных высокотемпературных технологий, в том числе захоронения радиоактивных отходов, переработки ядерного топлива, а также обеспечения безопасной работы атомных электростанций. Также проведены анализ и сравнение опубликованных термодинамических данных, касающихся рассматриваемых систем, в широком диапазоне температур, демонстрирующий основные преимущества масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена.

1. Введение

В настоящем обзоре приведены и проанализированы результаты исследований процессов испарения в оксидных системах, содержащих цезий, стронций и барий, методом высокотемпературной масс-спектрометрии, опубликованные за последние 20 лет. Исследования состава пара и парциального давления его компонентов над оксидными системами, а также оценка термодинамических свойств этих систем на основе полученных данных, ведутся уже более ста лет с использованием различных методов, прямых и косвенных,

* Посвящается 300-летию юбилею Санкт-Петербургского государственного университета.

Впервые опубликовано: Stolyarova V. L., Shilov A. L., Sokolova T. V., Kurata M., Costa D. Thermodynamics and vapourization of Cs-, Sr-, Ba-containing oxide systems valid for nuclear safety problems // Russian Chemical Reviews. 2023. Vol. 92, no. 5. P. 1–23. <https://doi.org/10.57634/RCR5059> [Столярова В. Л., Шилов А. Л., Соколова Т. В., Курата М., Коста Д. Термодинамические свойства и процессы испарения оксидных систем, содержащих Cs, Sr, Ba, важные для ядерной безопасности // Успехи химии. 2023. Т. 92, № 5. С. 1–23].

таких как метод потока, метод точек кипения, термогравиметрический и т.д. Разумеется, наиболее информативным является масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена (Knudsen effusion mass spectrometric method, KEMS), обеспечивающий преимущественно возможность измерения парциального давления всех существенных компонентов пара над образцами в широком диапазоне температуры до 3000 К и в некоторых конкретных случаях позволяющий определять термодинамическую активность компонентов непосредственно на основании измеренных величин ионного тока. Преимущества этого метода и его основополагающая роль в современных исследованиях широко освещены в литературе [1–4]. Было показано, что термодинамические данные, полученные с использованием высокотемпературной масс-спектрометрии (high-temperature mass spectrometry, HTMS) или KEMS как ее отдельной модификации, позволяют прогнозировать поведение исследуемых систем при высокой температуре. Такая информация нужна для разработки новых методов синтеза материалов, применяемых в высокотемпературных условиях [5]. Анализ данных, относящихся к системам на основе Cs_2O , SrO и BaO , опубликованных в последние годы, важен как для фундаментальных термодинамических исследований, так и для решения различных экологических вопросов, в частности в контексте ядерной безопасности.

Выбор систем, содержащих цезий, стронций и барий, обусловлен тем, что эти элементы образуются во время деления ядер радиоактивного топлива на атомных электростанциях (nuclear power plant, NPP) и в результате тяжелых аварий, которые могут сопровождаться выбросами в окружающую среду и представляют серьезную экологическую опасность. Нужно отметить, что интерес к указанным системам существует уже давно. Например, новаторские исследования систем, содержащих соединения цезия, методом HTMS были проведены Л. Н. Гороховым и соавт. [6, 7] в 1970-х годах и потом с успехом продолжены.

Данные о характере испарения и термодинамических свойствах систем, содержащих Cs, Sr, Ba, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии, собраны и проанализированы в монографиях [8, 9] и совсем недавно в работе [10]. Так, обзор всех публикаций по указанной теме, вышедших до 2004 г. и относящихся к соответствующим бинарным и многокомпонентным системам, содержащим B_2O_3 , Al_2O_3 , CO_2 , SiO_2 , N_2O_5 , P_2O_5 , SO_3 , H_2O , Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 , Re_2O_7 , TeO_2 , Sb_2O_3 , As_2O_5 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и UO_2 , можно найти в работах [8, 9]. Следует подчеркнуть, что в настоящем обзоре рассмотрены свежие данные, опубликованные в основном за последние десять лет.

Серьезные экологические проблемы, вставшие перед человечеством после тяжелых аварий реакторов на NPP и все еще не решенные, стимулируют всевозможные исследования, направленные на уменьшение сопутствующих рисков. Эксперты настаивают на том, что опасность подобных катастрофических событий остается на повестке дня [11, 12]. Источником риска может быть эксплуатационный износ, стихийные бедствия, человеческий фактор и угроза ядерного терроризма.

В настоящее время по всему миру функционирует около 200 NPP, многие из которых эксплуатируются уже более 30 лет (гарантийный срок безопасной эксплуатации). Доля атомной энергетики в выработке электроэнергии относительно высокая в США (около 100 реакторов), Франции (около 50 реакторов) и России (около 40 реакторов). После крупных аварий на атомных электростанциях в Чернобыле (апрель 1986 г.) и Фукусиме (март 2011 г.) в некоторых технологически развитых странах, таких как Германия и Италия, было начато постепенное свертывание атомной энергетики. Однако такая стратегия неприемлема для стран, где производства энергии на основе ископаемого топлива и альтернативных источников энергии недостаточно. Например, доля атомной энергии в общем производстве энергии во Франции в 2020 г. составляла 70 %, и фактически эта отрасль промышленности гарантирует национальную энергетическую независимость страны. Быстро растёт производство ядерной энергии в Китае.

В Великобритании планируется построить 20 энергоблоков, чтобы обеспечить переход автотранспорта на электромобили. До 2011 г. производство атомной энергии быстро

развивалось в Японии, покрывая до 30 % потребности в электроэнергии в стране. После аварии реактора на электростанции «Фукусима-1» эксплуатация атомных электростанций была приостановлена для модернизации и в ближайшем будущем будет возобновлена. В России в 2020 г. значительная часть общей вырабатываемой электроэнергии, около 20 %, обеспечивалась НРП [13]. Развитие этой отрасли промышленности продиктовано необходимостью диверсификации источников энергии, что может рассматриваться как вопрос государственной безопасности и стабильного экономического роста. Также не следует забывать, что при строгом соблюдении требований безопасности функционирование ядерного реактора наносит меньший вред окружающей среде, чем электростанции на ископаемом топливе, в силу отсутствия выбросов парниковых газов или токсичных веществ. Подводя итог и учитывая постепенное истощение запасов ископаемого топлива и ограниченные возможности возобновляемых источников энергии, можно сделать вывод, что альтернативы производству атомной энергии не существует [14, 15].

В истории атомной энергетики насчитывается около сотни аварий. В 1990 г. Международное агентство по атомной энергии (International Atomic Energy Agency, IAEA) создало Международную шкалу ядерных событий (International Nuclear Event Scale, INES) для оценки тяжести аварий, связанных с радиоактивными выбросами в атмосферу. До настоящего времени двум авариям был присвоен наивысший 7-й уровень по шкале INES: катастрофам атомных электростанций в Чернобыле и Fukushima Daiichi. Радиоактивные выбросы вызывают загрязнение почвы и воды радиоактивными нуклидами и загрязнение атмосферы аэрозолями и радиоактивными инертными газами [16–21].

Вопросы безопасности и эффективности в сфере атомной промышленности всегда привлекали повышенное внимание, поэтому инженерное проектирование и эксплуатация атомных электростанций всегда основывались на надежном научном фундаменте, обеспечиваемом в рамках научно-исследовательских проектов, организуемых и координируемых Организацией экономического сотрудничества и развития, Международным агентством по атомной энергии, Обществом ядерной энергии Японии, Управлением по атомной энергии Великобритании, Министерством энергетики США и другими организациями и ведомствами. Собирается большое количество информации по различным аспектам функционирования атомных электростанций и возможных аварий активной зоны реактора, включая данные об образовании газообразных радиоактивных выбросов, летучести и термодинамических свойствах различных компонентов и строительных материалов, вовлеченных в эти процессы, и соответствующих физико-химических реакций.

На ранних этапах развития атомной энергетики информация о летучести ядерных материалов была нужна главным образом для оценки влияния атомных электростанций на окружающую среду, долгосрочных последствий хранения радиоактивных отходов и радиоактивных выбросов в случае аварии активной зоны реактора. После катастроф в Чернобыле и Фукусиме в перечень рассматриваемых тем были включены такие вопросы, как разработка способов и инструментов для мониторинга радиоактивного заражения загрязненных участков [22], тщательное изучение процессов, происходящих в разрушенной активной зоне реактора, и стратегия вывода из эксплуатации атомных электростанций после серьезных аварий. Для решения этих вопросов необходимо сочетание усилий и координация исследовательских программ, осуществляемых, например, в рамках таких проектов, как TCOFF, BSAF-2, PreADES и SAFEST [23]. Общей целью всех исследований является уменьшение практически до нуля возможности серьезных аварий ядерных реакторов четвертого поколения (Gen IV).

По-прежнему крайне необходимо изучение летучести компонентов материалов при высоких температурах, характерных для активной зоны ядерного реактора. Текущие исследования, значительная часть которых базируется на высокотемпературной масс-спектрометрии, сфокусированы на повышении достоверности экспериментальных данных и полученных термодинамических функций и на рассмотрении еще не изученных оксидных

систем, наиболее важными из которых в области производства атомной энергии являются системы на основе оксидов цезия, стронция и бария.

Нужно особо подчеркнуть, что метод высокотемпературной масс-спектрометрии позволяет одновременно получать чрезвычайно важную информацию как о процессах испарения, так и о термодинамических свойствах изучаемого вещества при высокой температуре. С одной стороны, эти взаимодополняющие данные могут быть использованы для решения таких экологических проблем, как предотвращение выбросов радионуклидов в атмосферу, а с другой стороны, они позволяют прогнозировать условия фазового равновесия многокомпонентных материалов, актуальные для множества ядерных технологий, например, на стадиях тяжелых аварий на атомных электростанциях или при захоронении ядерных отходов.

Так, благодаря накоплению данных о процессах испарения и термодинамических свойствах систем SrO-SiO_2 при высоких температурах [24–26] стала возможной эффективная разработка материалов из оксидной керамики, пригодных для локализации расплава активной зоны ядерного реактора на электростанциях [27–29]. Хотя разработка оборудования такого типа была начата только в 1998 г., уже сформулирована концепция системы наружной локализации расплава на работающих в настоящее время энергоблоках атомных электростанций с водо-водяным энергетическим реактором (Water-Water Energetic Reactor, WWER), открывая возможности достижения более высоких уровней эксплуатационной безопасности, а также продления срока службы этих реакторов [30–34]. Схема локализации расплава активной зоны реактора и использование жертвенного бетона для проектируемых NPP WWER, Россия (а) и для реактора Eu-APR1400, Южная Корея, (б) приведены на рис. 1 [35].

Предотвращение испарения в окружающую среду радиоактивных нуклидов Cs, Sr и Ba во время захоронения высокоактивных и среднеактивных отходов в кристаллических матрицах из фосфатного и боросиликатного стекла на сегодняшний день также невозможно без достоверной информации о процессах испарения и термодинамических свойствах оксидных систем, обуславливающей корректность анализа соответствующих высокотемпературных физико-химических процессов [33–36]. Одностадийная технология витрификации высокоактивных отходов в фосфатных матрицах, разработанная в Научно-исследовательском технологическом институте им. А.М.Александрова, показана на

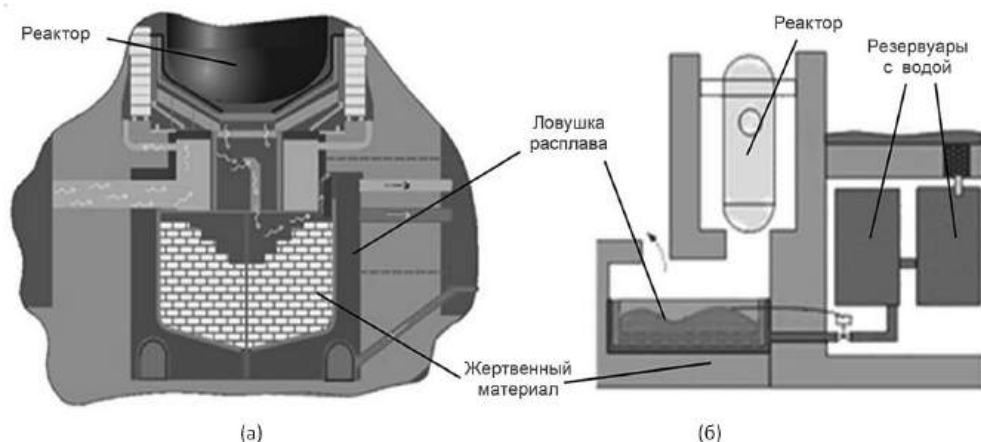


Рис. 1. Поперечное сечение ловушек радиоактивных материалов активной зоны: (а) с керамическим жертвенным материалом для будущего реактора WWER (Россия) и (б) с жертвенным бетоном для реактора Eu-APR1400 (Южная Корея) [35]

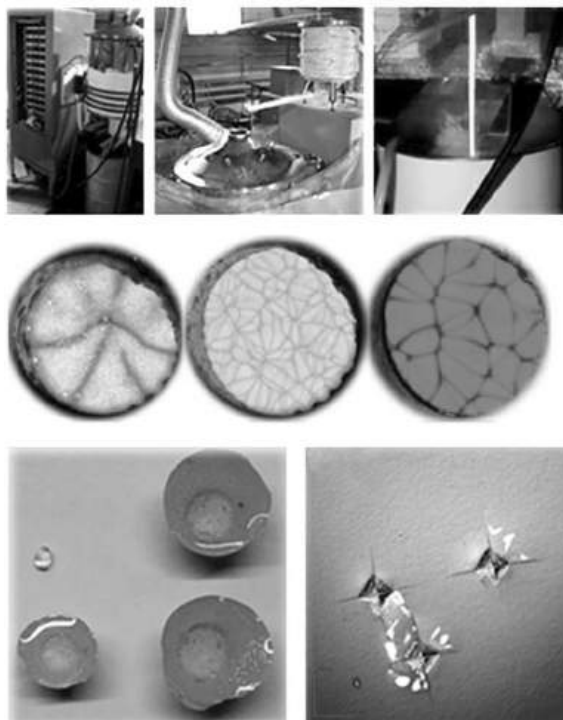


Рис. 2. Одностадийная технология витрификации радиоактивных отходов, разработанная в Научно-исследовательском технологическом институте имени А.М.Александрова [35]: (а) тигель, система подачи пульпы и разливка расплава стекла в контейнер; (б) поверхность расплава стекла (конвекционный узор на поверхности); (в) образцы остеклованных радиоактивных отходов; (г) исследование микротвердости образцов остеклованных радиоактивных отходов

рис. 2 [35]. Разработки новых стеклообразных форм захоронения ядерных отходов были подробно рассмотрены в монографии Ojovan and Lee [36]. В этой книге также представлен обзор общих проблем и достижений в области встраивания вещества ядерных отходов различного состава в матрицы боросиликатных, главным образом стекол, и наиболее подходящие для этих целей установки, как показано на рис. 3 и 4 [36]. На рис. 3 показан холодный тигель с мешалкой, предназначенный для иммобилизации отходов в стеклянном композиционном материале (а), а также фотография разливки расплава из холодного тигля (б) [36].

Кроме приведенных примеров, где в качестве основы ядерных технологий лежат долго протекающие высокотемпературные процессы, следует также отметить новый подход к утилизации ядерных отходов с использованием самоподдерживающейся высокотемпературной реакции синтеза, когда реакция горения инициируется в смеси высокорadioактивных отходов с исследуемым оксидом [37].

Очевидно, что во всех приведенных выше примерах нужна дополнительная информация о процессах испарения и термодинамических свойствах систем и материалов, содержащих Cs, Sr и Ba, чтобы минимизировать выброс вредоносных газообразных компонентов в окружающую среду, а также для разработки на основе термодинамического подхода различных материалов.

Таким образом, цель настоящего обзора полностью соответствует комплексу проблем, сформулированных в Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации, где, в частности, говорится о срочной необходимости ускорения «перехода к экологически чистому и ресурсосберегающему производству энергии, повышения эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, развития новых источников энергии и способов ее транспортировки и хранения». Также следует признать, что изучение и анализ данных о процессах испарения и термодинамических свойствах соединений цезия, стронция и бария при высокой температуре являются

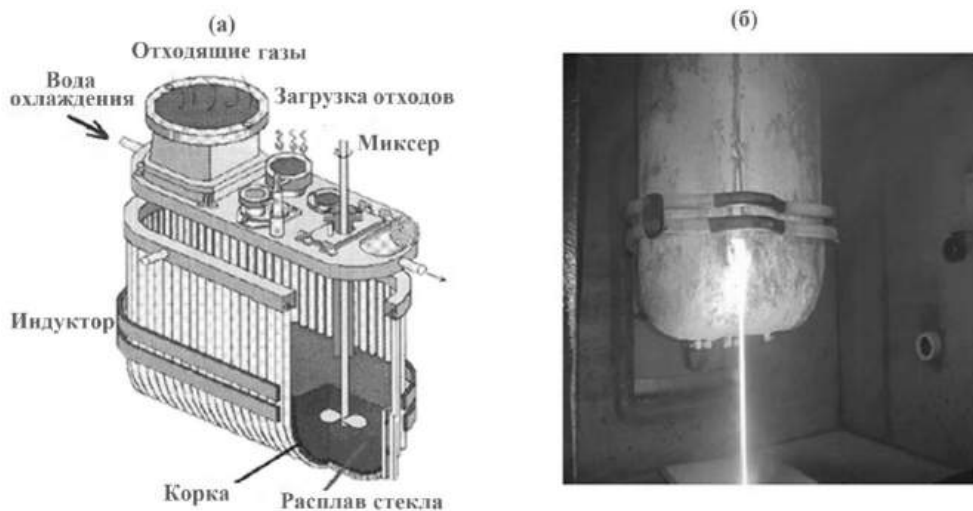


Рис. 3. Холодный тигель с мешалкой для иммобилизации отходов в стеклянном композиционном материале (а) и фотография разливки расплава из холодного тигля (б) [36]

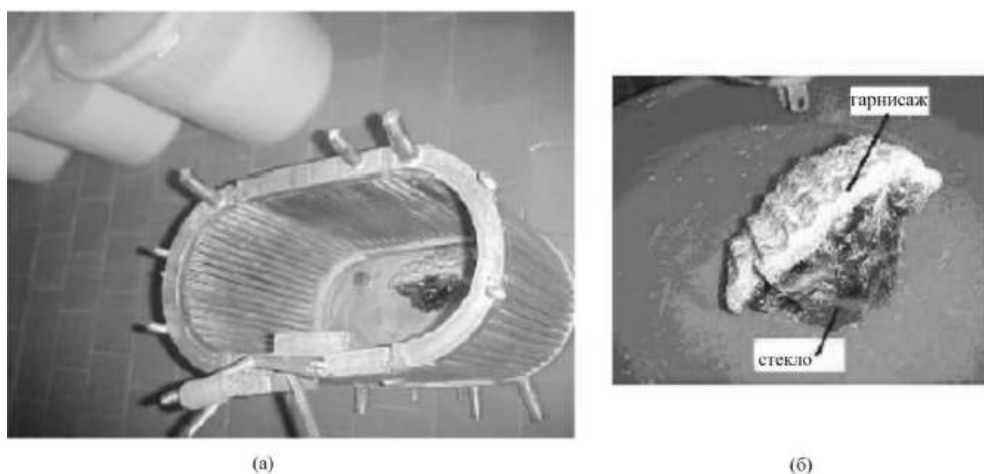


Рис. 4. Вид холодного тигля с куском произведенного в нем стекла (а) и вид этого куска с защитным слоем, образованным из сырьевого материала стекловой шихты (гарнисаж), который отделяет расплав стекла в холодном тигле от труб водяного охлаждения (б) [36]

предметом постоянного интереса в Европейском союзе и Японии, поскольку такие исследования вносят существенный вклад в предотвращение тяжелых аварий на атомных электростанциях [42].

2. Масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена

Возможности и преимущества высокотемпературного метода KEMS и его исключительная ценность для изучения термодинамических свойств широкого диапазона неорганических веществ уже обобщены в ряде монографий и публикаций, например в свежих

обзорах [1, 2]. Методом HEMS может быть получена подробная информация о процессах испарения и парциальном давлении молекулярных форм пара над бинарными и многокомпонентными системами, а также дополнительные термодинамические данные. Следует подчеркнуть, что эти данные имеют очень высокую ценность с точки зрения эксплуатации атомных электростанций нового поколения и исследований по радиационной безопасности, в том числе таких наиболее значимых вопросов, как определение характеристик недавно созданного ядерного топлива TRISO (шаровые топливные элементы с трехслойным защитным покрытием), выделение радиоактивных компонентов из расплавов активной зоны реактора и приготовление стеклянных матриц для захоронения радиоактивных отходов, в частности, в тех случаях, когда для снижения активности присутствующих в них радиоактивных Cs, Sr, Ba необходимо использовать нелетучие компоненты стекол. Описание HEMS как одного из наиболее информативных методов химии высоких температур и его достоинств с точки зрения термодинамических исследований можно найти в обзоре [43].

Drowart et al. [44] описали современное состояние этого метода. В этой статье приведены принципиальные положения метода HEMS, подробный критический анализ ограничений его применения и надежности экспериментальных результатов, оценка методов термодинамических расчетов. Далее со ссылкой на эту работу дается только краткое обобщение основных аспектов, характерных для экспериментальных методов, освещаемых в недавно опубликованных работах, посвященных исследованию оксидных систем, содержащих Cs_2O , SrO , и BaO .

Ключевым элементом данного метода является эффузионная ячейка, то есть камера, содержащая исследуемый образец, снабженная небольшим отверстием с площадью s (см^2) и нагреваемая до заданной температуры T (К) в условиях глубокого вакуума. Адекватность метода обеспечивается тем, что при небольшой площади отверстия и достаточно низких температурах пар в ячейке является насыщенным и может рассматриваться как идеальный газ. В этих условиях газообразные частицы выходят из ячейки в форме молекулярного потока, который согласно кинетической теории газов описывается уравнением:

$$\frac{dn_j}{dt} = \frac{p_j a C}{(2\pi M_j R T)^{1/2}}, \quad (1)$$

связывающим количество dn_j (моль. с^{-1}) частиц j , выходящих из ячейки за время dt , с парциальным давлением p_j (Па) этих частиц в ячейке в соответствии с уравнением Герца — Кнудсена; при этом M_j означает молярную массу частиц j , R — газовую постоянную, C — коэффициент Клаузинга, позволяющий учесть реальную геометрию отверстия.

Молекулярный пучок, выделяемый из испускаемого потока набором щелей, поступает в ионизатор, после чего образовавшиеся ионные частицы разделяются в масс-анализаторе в соответствии с отношением массы к заряду m_i/z_i . Поскольку интенсивность i -го ионного пика полученного масс-спектра, умноженная на температуру ячейки, пропорциональна количеству молекулярных частиц, вызвавших его образование, уравнение (1) может использоваться для определения парциального давления молекулярных форм пара. Однако из-за того, что возможно несколько схем ионизации, а массы разных ионов могут совпадать, происхождение некоторых ионных пиков нельзя определить непосредственно. В рассматриваемых исследованиях для идентификации молекулярных прекурсоров ионов, обычно называемой расшифровкой масс-спектра, использовали четыре основных метода:

- измерение энергии появления ионов и регистрация кривых эффективности ионизации;
- сравнение интенсивности ионных пиков с изотопным распределением составляющих элементов;
- исследование влияния изменения температуры и состава на относительную интенсивность ионных пиков в масс-спектре пара;

— измерение парциальных давлений в ненасыщенном паре, возможное при использовании двухтемпературных двойных ячеек.

Во всех упомянутых выше исследованиях использовали ионизацию электронным ударом. Масс-спектры получали при помощи квадрупольных масс-фильтров или секторных магнитных масс-анализаторов, причем последние отличаются более высоким разрешением по массам. Эффузионные ячейки с исследуемым образцом обычно нагревали при помощи вакуумной электропечи сопротивления или с использованием электронного удара.

Измерение парциального давления парообразных частиц в рассматриваемых исследованиях проводили в соответствии с двумя основными подходами, которым традиционно следуют в каждой из исследовательских групп: непосредственное сравнение ионного тока в масс-спектре пара над изучаемой системой (дифференциальная масс-спектрометрия) и над эталонным веществом и измерения, основанные на определении константы чувствительности устройства. В случае дифференциальной масс-спектрометрии образец и эталонное вещество испаряли в ходе одного и того же эксперимента из двух ячеек в этом тигле (сдвоенная ячейка). Когда в качестве эталонного брали индивидуальное вещество, величину активности компонента можно было определить непосредственно как отношение ионного тока в масс-спектре пара над изучаемой системой и над эталонным веществом. В других случаях нужно было использовать стандарты пара. Во многих случаях определение абсолютных величин парциального давления парообразных частиц проводили путем измерения потери массы на основании уравнения (1), что традиционно называют методом полного испарения.

Два основных ограничения, часто встречающиеся в исследованиях оксидных систем с использованием высокотемпературной эффузии, представляли интерес также и в отношении систем, содержащих оксиды цезия, стронция и бария. Сильное взаимодействие изучаемых образцов с материалом эффузионных ячеек, которым обычно был Мо или W, приводило к образованию оксидов молибдена и вольфрама, что было необходимо учитывать при оценке состава паровой фазы и массового баланса процесса испарения. Другое затруднение заключается в диссоциативном испарении оксидов и, следовательно, присутствии в паре над образцами кислорода. В большинстве случаев экспериментальное определение парциального давления кислорода не вполне корректно, по этой причине его приходится рассчитывать на основании других реакций испарения и их констант равновесия, тем самым вводя в результаты дополнительную неопределенность.

Экспериментальные ошибки, характерные для метода KEMS в целом, во всех аспектах рассмотрены в сообщении [43]. Проведенный анализ указывает на то, что существует более десятка факторов, существенно снижающих достоверность результатов, однако самым значительным из них, подробно рассмотренным в [44], является сечение ионизации сложных молекул пара и методы его оценки.

В зависимости от имеющихся экспериментальных и эталонных данных, их качества и количества, данные о термодинамических свойствах в рассматриваемых исследованиях получали путем применения второго закона термодинамики на основании уравнения:

$$\Delta_r H^\circ(T) = -R \frac{d \ln K_p(T)}{d(1/T)}, \quad (2)$$

где K_p — константа равновесия, рассчитанная с использованием парциальных давлений рассматриваемой реакции, или путем применения третьего закона термодинамики с использованием уравнения:

$$-RT \ln K_p = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T), \quad (3)$$

или, во многих случаях, обоих этих методов. Анализ [44] показывает, что ни один из них не является определенно предпочтительным, и только достаточное совпадение результатов может указывать на то, что учтены возможные систематические ошибки.

В настоящее время все подходы, применяемые в исследованиях с использованием KEMS, являются большей частью традиционными [1, 8, 9], тем не менее имеет место дальнейшее совершенствование методик эксперимента, как показано, например, в работе [45].

3. Системы, содержащие Cs

В 1950–1960-х годах исследования методом HTMS были направлены на выявление возможностей метода, его усовершенствование и переоценку имеющихся данных о полном давлении пара с использованием полученной методом масс-спектрометрии информации о молекулярных частицах в паровой фазе и их парциальном давлении. В последующие 20 лет усилия были посвящены главным образом сравнительным исследованиям летучести и термодинамических свойств групп веществ, таких как оксиды, галогениды и газообразные соли, и установлению закономерностей их превращения, продиктованных положением составляющих их элементов в Периодической системе. В 80-е и 90-е годы большое внимание также было уделено исследованию высокотемпературных свойств материалов, имеющих практическое применение, таких как стекла, керамика, высокотемпературные материалы для строительства и ядерной энергетики, и сбору данных для термодинамического моделирования.

Одной из наиболее важных проблем, для решения которой нужны данные HTMS, является получение детальных сведений о летучести материалов, используемых в ядерной энергетике и образующихся во время тяжелых аварий на NPP. Летучие компоненты, которые могут быть выброшены в окружающую среду в ходе плавления активной зоны реактора и других экологически опасных процессов и вызвать перенос и распространение радиоактивных отходов, были предметом изучения в большом количестве научных работ последних 40 лет, в частности в серии систематических исследований процессов испарения и термодинамических свойств оксидов щелочных металлов, оксидов щелочноземельных металлов и содержащих их многокомпонентных расплавов и стекол. Учитывая возможные пути распространения радиоактивных частиц, особый интерес при изучении паровой фазы вызывают образование газообразных ассоциатов и способы их идентификации методами HTMS.

Так, на сегодняшний день накоплена обширная масс-спектрометрическая информация о характере испарения и термодинамических свойствах оксидных систем, содержащих оксиды элементов первой и второй групп Периодической системы, включая Cs_2O , SrO и BaO . В последние два десятилетия исследования в этой области были направлены на получение более достоверной, точной или полной информации о ранее изученных системах, сбор данных о еще не изучавшихся, моделирование их термодинамических свойств и поиск критериев устойчивости различных молекулярных частиц в паровой фазе. В последнем случае чрезвычайно важны полнота экспериментальной информации в базах данных, требующие значительных дополнительных исследований оксидных систем любого типа. Рассмотрим сначала наиболее интересные результаты исследования систем, содержащих оксид цезия, выполненные в последние годы.

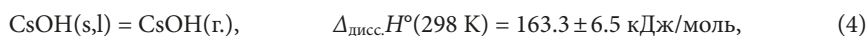
3.1. Система Cs-O-H

Цезий и йод являются основными газообразными продуктами деления ядра, которые в случае тяжелых ядерных аварий могут переноситься паром и сконденсировавшейся водой вместе с такими продуктами реакций между ними, как гидроксид цезия. В рамках осуществляемой во Франции программы изучения поведения йода в составе расплава активной зоны реактора (кориума) во время тяжелых аварий Roki et al. [46–48] было проведено HTMS исследование псевдобинарной системы $\text{CsI}-\text{CsOH}$.

Первая часть [46] состояла в масс-спектрометрическом изучении процессов испарения CsOH (тв, ж). Оно было направлено на интерпретацию имеющихся данных о полном давлении пара, полученных методом потока, уточнение результатов, полученных методом KEMS ранее, и определение энтальпии диссоциации димерных парообразных частиц оксида цезия. Целью проведенного исследования была также проверка используемых справочных данных, принятых в качестве стандартов, полученных из довольно разрозненных экспериментальных результатов.

Цель работы состояла в достоверном определении экспериментальных данных, корректность получения которых была связана с успешным проведением синтеза образцов, оптимизацией положения молекулярных пучков в масс-спектрометрическом эксперименте, предотвращением эффектов ползучести образцов из эффузионной камеры и поверхностной диффузии, а также с детальным анализом процессов ионизации молекулярных форм пара с образованием ионов в масс-спектрах. Для повышения достоверности измерений выполнили модификацию прибора, касающуюся коллимации молекулярного пучка, конструкции заслонки, отделяющей сигнал от фона, и ионизационной камеры. В исследовании [46] продемонстрирован пример уточненных методик HTMS и показана достижимая эффективность этого метода.

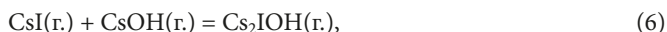
Было установлено [46], что пар над CsOH (тв, ж) в диапазоне температуры 500–770 K состоит из газообразных частиц мономера CsOH и димера Cs₂O₂H₂. Анализ энергии появления зарегистрированных ионов в масс-спектре пара над CsOH показал, что наблюдаемые ионы Cs₃O₂H⁺ и Cs₃O₂H₂⁺ были продуктом диссоциативной ионизации газообразной молекулы тримера Cs₃O₄H₅. Для расчета термодинамических данных в соответствии с третьим законом термодинамики использовали следующие реакции:



Тщательный анализ всех возможных ошибок, характерных для интерпретации полученных экспериментальных данных в соответствии со вторым и третьим законами термодинамики, показал, что последний в большинстве случаев дает более достоверные величины.

Принимая во внимание, что гидрат цезия является веществом, исследование которого в паровой фазе довольно трудоемко, и что авторы работы [46] проводили исследование на самом высоком уровне, неопределенности в (4) и (5) можно рассматривать как нижний предел точности HTMS на сегодняшний день.

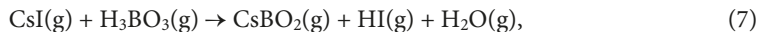
Следующая стадия проекта включала исследование паровой фазы над системой Cs-I-O-H с использованием результатов, полученных для систем CsOH (см.: [46]) и CsI. Регистрировали масс-спектр пара над образцами квазибинарной системы CsI-CsOH, испаряющимися из ячейки Кнудсена при температуре в диапазоне 657–863 K. Мономеры и димеры гидрата цезия, иодид и их ассоциированные формы, подлежащие идентификации, по большей части ионизировались, давая в результате диссоциации аналогичные или неразличимые по m/z ионы. Следовательно, для расшифровки масс-спектра требовался анализ изменения соотношения ионных пиков в зависимости от состава и температуры. Состав пара над системой, определенный на основании данных масс-спектра, подтвердил, что при добавлении мономеров и димеров в паре, образовавшемся в результате газовой реакции



присутствовали сложные газообразные частицы; стандартная энтальпия образования, определенная с использованием третьего закона термодинамики, составила: $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) = -(578 \pm 14.7) \text{ кДж/моль}$.

3.2. CsBO₂

В ядерных реакторах с большим количеством бора тяжелые аварии могут вызывать образование в качестве основных газообразных частиц, содержащих цезий, газообразного метабората цезия по реакции:



Nakajima et al. [49] сочли, что имеющиеся термодинамические данные о CsBO₂(г) недостаточны для точного анализа реакции (7) и нуждаются в переоценке. Целью их исследования было повышение достоверности существующих термодинамических данных посредством более точных измерений масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, включающих: испарение из платиновой эффузионной ячейки, тщательный химический и структурный анализ образцов и всестороннюю оценку экспериментальных ошибок.

Масс-спектр пара над CsBO₂, зарегистрированный при помощи квадрупольного масс-спектрометра, согласовывался с опубликованными данными и подтвердил присутствие в паре газообразной молекулы димера над Cs₂B₂O₄. Однако при дальнейшем рассмотрении не было учтено, что его концентрация в паре невелика (< 1 %), хотя все результаты в этом исследовании, по существу, были получены по измерению потери массы. Анализ состава конденсированной фазы показал, что после испарения, проведенного при температуре в диапазоне 792–915 К, концентрация B₂O₃ в образцах достигла 1 % мол. и выше, что означало, что процесс испарения не был строго конгруэнтным.

Величины стандартной энтальпии образования CsBO₂(г), полученные путем интерпретации в соответствии со вторым и третьим законами термодинамики, (–700.7±10.7) кДж/моль и (–697.0±10.6) кДж/моль соответственно, довольно хорошо согласовывались с величинами, приводимыми в более ранних публикациях. Авторы признали, что вопреки их предположениям, достоверность термодинамических данных, полученных в исследовании [49] методом KEMS и на основании молекулярных констант CsBO₂(г), была сопоставимой.

3.3. Система Cs₂O-B₂O₃

При анализе радиоактивных выбросов кориума и совершенствовании технологии витрификации радиоактивных отходов одним из главных вопросов является понимание процессов испарения системы оксидов цезия и бора. Информация о паровой фазе над образцами системы Cs₂O-B₂O₃, приведенная в работе [50], дает некоторое представление о разнообразии результатов, которые могут быть получены методом HTMS. Образцы расплавов, содержащие от 0.05 до 0.5 мольных долей Cs₂O, испаряли из молибденовых сдвоенных ячеек в диапазоне температуры 1020–1100 К методом дифференциальной масс-спектрометрии и анализировали полученные масс-спектры образующегося пара над этой системой при помощи дополнительно измеренных кривых эффективности ионизации. Метаборат цезия CsBO₂ принимали за стандарт, поскольку было установлено [50], что CsBO₂(ж) испаряется в форме мономера CsBO₂(г) без значительной диссоциации. Концентрация димера (CsBO₂)₂ не превышала 3–5 %, а при более высоких температурах в паре в пренебрежимо малой концентрации также определялся Cs(г).

Пар над системой Cs₂O-B₂O₃ был почти таким же, как над метаборатом цезия. Оксид бора менее летучий, чем CsBO₂, следовательно поверхностный слой должен быть обогащен B₂O₃, тем самым в некоторой степени изменяя реальный состав пара.

Из-за присутствия в паре Cs₂B₂O₄ для определения активности компонентов можно было применить метод равновесия «мономер — димер». Поскольку для получения данных об активности CsBO₂ в системе CsBO₂-B₂O₃ на основании ионного тока, измеренного для парообразных мономерных и димерных частиц, имеющихся в масс-спектре пара над исследуемой системой и CsBO₂, не нужно знать сечение ионизации газообразных молекул

или коэффициенты конверсии вторичного электронного умножителя, наиболее серьезные источники ошибок были устранены.

Во-первых, состав исследуемой системы был представлен, как содержащий CsBO_2 и B_2O_3 . Величины активности B_2O_3 как функции концентрации в системе $\text{CsBO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ определили по уравнению Гиббса — Дюгема. На основании полученной энергии Гиббса образования (ΔG) в системе $\text{CsBO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ и эталонных данных для стандартной энергии Гиббса образования CsBO_2 рассчитали термодинамические функции для системы $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ (табл. 1), указывающие, что изучаемая система характеризуется сильным отрицательным отклонением от идеального поведения.

Активность компонентов и энергию Гиббса образования в расплаве $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ в исследовании [50] оптимизировали с использованием модели статистической термодинамики на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (Generalized Lattice Theory of Associated Solutions, GLTAS). Основной целью такого моделирования была оценка относительного числа связей разных типов в расплаве для дополнительного понимания термодинамических свойств этой системы. Значительное количество экспериментальных данных позволило провести корректную интерполяцию найденных значений. В результате наблюдалось удовлетворительное соответствие экстраполированных значений с величинами активности Cs_2O и несколько хуже для величин активности $\text{B}_2\text{O}_{3,w}$.

Таблица 1. Химический потенциал компонентов ($\Delta\mu_i$) и энергия Гиббса образования в системе $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ при температуре 1020 К [50]

Состав образца, мольные доли		$-\Delta\mu(\text{B}_2\text{O}_3),$ кДж/моль ⁻¹	$-\Delta\mu(\text{Cs}_2\text{O}),$ кДж/моль ⁻¹	$-\Delta G, \text{кДж/моль}^{-1}$
Cs_2O	B_2O_3			
0.05	0.95	0	451.0	43.6
0.10	0.90	0.9	428.2	22.5
0.20	0.80	0.5	419.5	84.3
0.25	0.75	0.4	416.0	104.3
0.33	0.67	1.2	409.3	137.9
0.40	0.60	14.7	383.0	162.0

Взаимную согласованность результатов удалось значительно улучшить путем применения вакансионной модели, в которой в структурный элемент Cs_2O решетки вводилась дополнительная контактная точка («вакансия»). Оксид цезия, который в расплаве $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ играет роль модификатора стекла, в модели решетки должен создавать эффект разрыва сети оксида бора, следовательно введение «вакантной связи» способствует оптимизации. Этот метод затем с успехом использовали для оптимизации других систем, содержащих оксиды-модификаторы стекла.

В другом исследовании [51] системы $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ было показано, что основными молекулярными формами над системой были CsBO_2 и $\text{Cs}_2\text{B}_2\text{O}_4$, и получено их парциальное давление. Энергию Гиббса образования, избыточную энергию Гиббса, парциальную мольную энтальпию смешения и общую энтальпию смешения в системе $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ определяли как функцию температуры в диапазоне 789–1215 К. При сравнении полученных данных [51] с ранее [52–54] найденными величинами с использованием различных подходов, в том числе метода электродвижущей силы [54] (electromotive force, EMF), была продемонстрирована их взаимная согласованность (рис. 5–7).

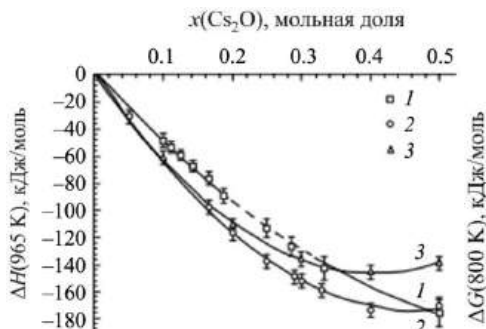


Рис. 5. Энтальпия смешения в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, полученная при температуре: 1 — 965 К [51], 2 — 800 К [51], 3 — 1200 К [54]

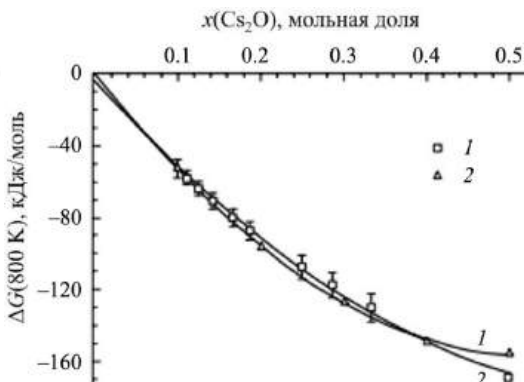
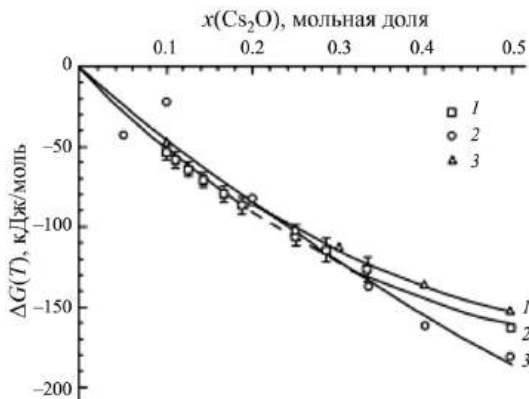


Рис. 6. Энергия Гиббса образования в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ при 800 К: 1 — результаты [51], 2 — данные, полученные методом EMF Kozhina and Shultz [54]

Рис. 7. Энергия Гиббса образования в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$:

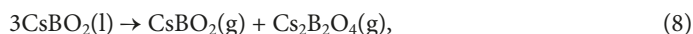
1 — результаты, опубликованные в работе [51] при температуре 1000 К, 2 — результаты, полученные Stolyarova et al. [50], методом высокотемпературной масс-спектрометрии при температуре 1020 К, 3 — данные, полученные Kozhina and Shultz [54], методом ЭДС при температуре 1200 К



3.4. Система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Термодинамические свойства стекол и расплавов в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ подробно изучены [55–58] в связи с проблемой утилизации радиоактивных отходов путем витрификации в боросиликатных матрицах. Состав образцов, синтезированных в ходе этого исследования, приведен в табл. 2. Методика эксперимента с целью изучения процессов испарения и термодинамических свойств, была подобна описанной ранее [50]. Комплексный анализ полученных масс-спектрометрических данных показал, что основными молекулярными формами над расплавом $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в диапазоне температуры 995–1110 К были мономеры CsBO_2 с небольшой примесью димеров $(\text{CsBO}_2)_2$. Активность CsBO_2 в расплаве $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ получали в соответствии с тем же подходом, что и в работе [50], используя метод равновесия «мономер — димер» (см. табл. 2).

Был сделан вывод, что основной процесс испарения образцов № 1–4, 7 может быть описан реакцией



а в случае образцов № 5, 6, 8–10 значительный вклад вносит дополнительная реакция испарения

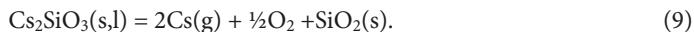


Таблица 2. Активность CsBO_2 в расплавах $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $a(\text{CsBO}_2)$ при температуре 1020 К [55]

№ п/п	Состав, мол. %			Расчетный фазовый состав, мол. %				$a(\text{CsBO}_2)$
	Cs_2O	B_2O_3	SiO_2	CsBO_2	B_2O_3	SiO_2	Cs_2SiO_3	
1	6	56	38	12	50	38	–	$8 \cdot 10^{-3}$
2	10	54	36	20	44	36	–	0.01
3	20	48	32	40	28	32	–	0.06
4	33.3	40	26.7	66.7	6.6	26.7	–	0.29
5	40	36	24	75	–	20.8	4.2	0.78
6	50	30	20	75	–	–	25	0.84
7	50	50	–	100	–	–	–	1.0
8	50	40	10	88.9	–	–	11.1	0.88
9	50	20	30	57.1	–	–	42.9	0.81
10	50	10	10	33.3	–	–	66.7	0.67
11	50	–	50	–	–	–	10	0

В диапазоне концентраций образцов № 6–11 (см. табл. 2) трехкомпонентную систему $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ можно рассматривать как квазибинарную систему $\text{CsBO}_2-\text{Cs}_2\text{SiO}_3$. В этом случае активность CsBO_2 измеряли непосредственно, тогда как активность Cs_2SiO_3 рассчитывали с использованием уравнения Гиббса — Дюгема. Нужно подчеркнуть, что отклонение от идеального поведения избыточной энергии Гиббса, полученной для стекол и расплавов квазибинарной системы $\text{CsBO}_2-\text{Cs}_2\text{SiO}_3$ как функции концентрации, меняет знак, когда молярная доля CsBO_2 составляет около 0.65.

Полученные функции избыточной энергии Гиббса использовали в теоретических исследованиях [56, 58], чтобы показать высокий потенциал обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (GLTAS) для оптимизации и прогнозирования термодинамических свойств оксидных систем, взяв в качестве примера систему $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, с тем чтобы можно было анализировать и обрабатывать полученные ранее результаты. Поскольку система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ образована двумя стеклообразующими оксидами и одним оксидом-модификатором стекла, была применена вакансионная модификация модели: в структурной единице Cs_2O выделяли дополнительную контактную точку, создающую «вакансионные» связи. Принятая модель и методика расчета были аналогичны использованным в более ранних работах по оптимизации оксидных систем. Величины части подгоночных энергетических параметров, использованных для расчетов, приняли такими же, как и в прежних оптимизированных моделях решеток стекол и расплавов в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Это доказывает, что оптимизация на основе GLTAS в некоторых случаях может быть плодотворна для прогнозирования термодинамических свойств многокомпонентных систем, если возможно выбрать общий набор параметров, получаемых для составляющих их подсистем.

Функции энергии Гиббса в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, оптимизированной в рамках подхода GLTAS [56], сравнили с экспериментальными данными и функциями ΔG , созданными с использованием метода Вагнера. Было установлено, что все эти функции находятся в удовлетворительном соответствии.

Наконец, была рассмотрена [56] взаимосвязь между термодинамическими свойствами стекол и расплавов в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и их характерными структурными особенностями с использованием расчетных концентрационных зависимостей относительного числа связей различных типов с учетом второй координационной сферы атомов.

Для подтверждения согласованности термодинамических данных, полученных для системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, их сравнили [59] с аналогичными результатами, полученными для ряда трехкомпонентных силикатных систем, таких как $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$, и $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$. В отличие от системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, включающей один оксид-модификатор, во всех силикатных системах присутствовало два модифицирующих оксида. Интересно было проверить состоятельность оптимизации на основе подхода GLTAS, когда в модель решетки вводили два типа вакансий. Параметры модели решетки, выбранные на основе оптимизации, могут служить некоторым аналогом химических связей в реальных расплавах и стеклах изучаемой системы и, таким образом, иллюстрировать связь между наблюдаемыми отклонениями термодинамических функций от идеальных и соответствующими изменениями относительного числа связей различных типов. Таким образом, в обзоре [59] и других исследованиях, связанных с оптимизацией на основе GLTAS, внимание было направлено на возможность интерпретации параметров модели с точки зрения структуры соответствующего реального расплава.

Результаты моделирования показали, что стекла и расплавы систем с оксидами элементов второй группы Периодической системы также могут быть успешно оптимизированы в рамках подхода GLTAS и что интерполированные термодинамические функции в целом оставались в пределах погрешности результатов, которые могут быть получены методом HTMS.

3.5. Система $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Испарение синтезированных соединений, образующихся в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, таких как CsAlSiO_4 , $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ и $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$, изучали методом KEMS при температуре до 1803 К (см.: [60]). Эти соединения формируются как продукты реакции при захоронении радиоактивных отходов. Было обнаружено, что основными молекулярными формами в паре над этими соединениями был Cs.

Получены следующие величины энтальпии сублимации Cs: $\Delta H^\circ_{s, 1495}(\text{CsAlSiO}_4) = (356.6 \pm 9.8)$ кДж/моль и $\Delta_s H^\circ_{s, 1673}(\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}) = (516.3 \pm 18.0)$ кДж/моль.

3.6. Cs_2MoO_4

Hazenas et al. [61] изучали сублимацию молибдата цезия из платиновой эффузионной ячейки в диапазоне температуры 1026–1148 К. Паровую фазу исследовали с использованием традиционных подходов. В масс-спектре пара над Cs_2MoO_4 идентифицировали только ионы Cs^+ и $\text{Cs}_2\text{MoO}_4^+$. Энергия появления ионов в масс-спектре пара над Cs_2MoO_4 свидетельствовала о том, что Cs^+ был осколочным ионом, а $\text{Cs}_2\text{MoO}_4^+$ был молекулярным ионом. В ходе полного изотермического испарения ионные токи в масс-спектре пара над Cs_2MoO_4 были постоянными в пределах погрешности измерений, тем самым подтверждая, что процесс испарения был конгруэнтным. Абсолютные величины парциального давления пара Cs_2MoO_4 определяли, используя константу чувствительности масс-спектрометра, а его зависимость от температуры была представлена уравнением

$$\lg p(\text{Cs}_2\text{MoO}_4, \text{g}), \text{atm} = -13\,724 / T + 6.47, \quad (10)$$

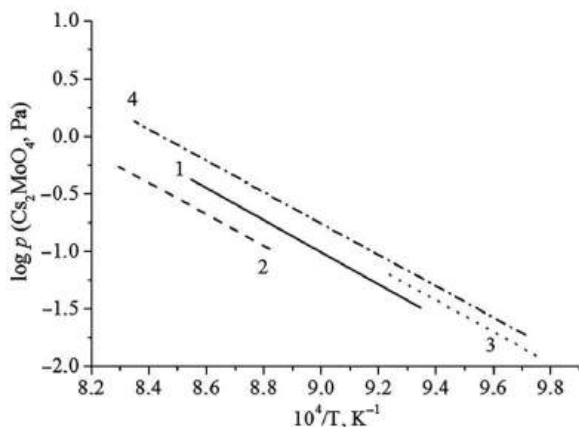


Рис. 8. Зависимости десятичных логарифмов парциальных давлений пара Cs_2MoO_4 от обратной температуры:

1 — результат, полученный в работе [63] (сплошная линия), 2 — результат, полученный в работе [64] (пунктирная линия), 3 — данные, найденные в работе [65] (штриховая линия), и 4 — данные, найденные в работе [62] (штрихпунктирная линия)

С точки зрения прогнозирования возможных процессов в ходе функционирования НРР особый интерес представляет изучение системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{MoO}_3$. В результате последних исследований [62] этой системы был получен ряд термодинамических параметров в зависимости от температуры, таких как активность компонента, энергия Гиббса образования и избыточная энергия Гиббса. Кроме этого, впервые были получены такие величины, как парциальная молярная энтальпия смешения MoO_3 и Cs_2MoO_4 , парциальная энтальпия испарения Cs_2MoO_4 и общая энтальпия смешения в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{MoO}_3$. Показано, что основными молекулярными формами пара над изучаемой системой являются MoO_3 , Mo_2O_6 , Mo_3O_9 , Mo_4O_{12} и Mo_5O_{15} . Помимо метода HTMS для идентификации образцов использовались и другие физико-химические методы [62]. На рис. 8 обобщены имеющиеся данные о температурной зависимости парциального давления Cs_2MoO_4 над молибдатом цезия [62–65].

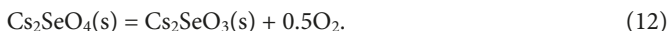
3.7. Cs_2WO_4

Масс-спектрометрическими исследованиями [66] испарения Cs_2WO_4 было подтверждено, что в диапазоне температуры 1017–1200 К вольфрамат цезия испаряется главным образом конгруэнтно. Оцененная величина энтальпии атомизации $\text{Cs}_2\text{WO}_4(\text{г})$ может быть довольно точно представлена в виде линейной зависимости от энтальпии атомизации газообразного оксида, образующего анион.

Kazenas et al. [67] опубликовали аналогичные результаты, не содержащие новых особенностей процесса испарения вольфрамата цезия.

3.8. Cs_2SeO_4

Испарение Cs_2SeO_4 изучали [68] методом KEMS и наблюдали следующие процессы сублимации:



Следует отметить, что при повышении температуры диссоциация $\text{Cs}_2\text{SeO}_4(\text{г})$ была преобладающей.

4. Системы, содержащие Sr

Изначально испарение и термодинамические свойства оксидов стронция и бария изучали в контексте разработки оксидного катода, используемого в электронно-лучевых трубках, поэтому особое внимание уделялось таким свойствам, как электронная и термоионная эмиссия и скорость потери массы нитей накаливания с покрытием из SrO. Более поздние исследования летучести SrO были связаны с проблемой рассеяния радиоактивного стронция, образующегося при тяжелых авариях на атомных электростанциях или содержащегося в стеклянных матрицах, используемых для изоляции радиоактивных отходов от окружающей среды, в качестве которых чаще всего применяют боросиликатные стекла.

Таким образом, уже опубликовано большое количество информации о летучести оксида стронция, и единственное новое исследование [69] паровой фазы над чистым SrO было проведено в ходе изучения процессов, происходящих в системе SrO-SiO₂, для чего потребовались некоторые дополнительные данные. Оксид стронция испаряли из молибденовой ячейки при температуре 1983 К и энергии ионизации 25 эВ. В масс-спектре пара над SrO идентифицировали следующие ионы: Sr⁺, SrO⁺, SrMoO₄⁺, SrMoO₃⁺, MoO₃⁺, MoO₂⁺. На основании определения энергии появления ионов в масс-спектре пара над SrO был сделан вывод, что SrO и Sr были основными газообразными частицами в паре над SrO. Их парциальное давление измеряли методом сравнения ионного тока, используя золото в качестве стандарта парциального давления пара. Необходимую для последующих термодинамических расчетов зависимость парциального давления пара SrO и Sr от температуры выразили следующими уравнениями [69]:

$$\log p(\text{SrO, атм}) = -(28121 \pm 830) / T + (7.47 \pm 0.17), \quad (13)$$

$$\log p(\text{Sr, атм}) = -(2195 \pm 654) / T + (6.59 \pm 0.08). \quad (14)$$

Поскольку большая часть результатов, рассматриваемых ниже, получена с использованием той же методики эксперимента, что и в работе [69], далее приводятся только некоторые детали масс-спектрометрических экспериментов.

4.1. Система SrO-B₂O₃

Пионерские исследования процессов испарения и термодинамических свойств соединений, образующихся в конденсированной фазе системы SrO-B₂O₃, а именно 2SrO·B₂O₃, SrO·B₂O₃, SrO·2B₂O₃, проведены Asano и Kou методом KEMS [70–78]. Изменение парциального давления Sr, SrBO₂, BO, BO₂, B₂O₃ и B₂O₂ с увеличением содержания B₂O₃ в паре над системой SrO-B₂O₃ в диапазоне температуры 1282–1572 К (см.: [70]) представлено в табл. 3.

В табл. 4 и 5 приведены коэффициенты A и B в уравнениях парциального давления молекулярных форм пара над системой SrO-B₂O₃ в зависимости от температуры, а также величины энтальпии образования бората стронция из элементов и из составляющих оксидов [70–78].

В более позднем исследовании [79] процессы испарения SrB₂O₄ из молибденовых эффузионных ячеек в диапазоне температуры 1500–1600 К были представлены следующими уравнениями реакций:



Таблица 3. Изменение общего давления пара при испарении молекулярных форм Sr, SrBO₂, BO, BO₂, B₂O₃ и B₂O₂ с увеличением содержания B₂O₃ в конденсированной фазе системы SrO-B₂O₃ в диапазоне температуры 1282–1572 К по данным Asano и Kou [70]

Молекулярные формы пара	Изученные химические соединения		
	2SrO · B ₂ O ₃	SrO · B ₂ O ₃	SrO · 2B ₂ O ₃
Sr	> a	≈ b	≈
SrBO	< c	<	<
BO	<	<	<
BO ₂	<	<	<
B ₂ O ₂	<	<	<
B ₂ O ₃	<	<	<

Символ > указывает на увеличение соответствующего парциального давления пара при увеличении концентрации оксида бора в конденсированной фазе; ~ — на приближенную независимость парциального давления пара от концентрации оксида бора в конденсированной фазе; < — на уменьшение соответствующего парциального пара с ростом концентрации оксида бора в конденсированной фазе.

При более высоких температурах по мере обогащения конденсированной фазы оксидом стронция в паре были идентифицированы только частицы SrBO₂, SrO и BO. Было определено парциальное давление при температуре в диапазоне 2141–2272 К и константа равновесия газовой фазной реакции



В результате были получены следующие термодинамические величины:

- энтальпия испарения SrB₂O₄(ж), $\Delta H_{\text{v}, 298}^{\circ} = 591.4$ кДж/моль;
- стандартная энтальпия образования SrB₂O₄(г) и SrBO₂(г) $\Delta H_{\text{f}, 298}^{\circ} = -1425$ и -571.0 кДж/моль соответственно;
- стандартная энтальпия атомизации SrB₂O₄(г) и SrBO₂(г) $\Delta H = 3712$ и 1795 кДж/моль, соответственно.

Уникальные свойства боратных стекол, такие как интенсивное поглощение медленных нейтронов и слабое поглощение рентгеновского излучения, инициировали исследование [80] методом HTMS процессов испарения и термодинамических свойств расплавов SrO-B₂O₃. Активность компонентов в системе SrO-B₂O₃ получили для диапазона температуры 1500–1650 К. В соответствии с фазовой диаграммой, область расплавов при таких низких температурах находится в диапазоне от 0 до 66.3 мол. % SrO. Было изучено девять образцов в этом диапазоне концентраций, испарение которых было выполнено из молибденовых эффузионных ячеек.

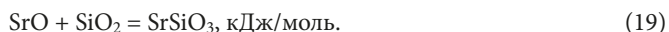
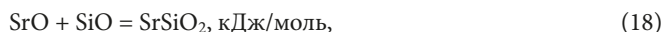
Масс-спектральный анализ пара над образцами во многом опирался на результаты исследования [79] и позволил сделать вывод, что в паре над системой SrO-B₂O₃ нет других частиц кроме газообразных молекул SrB₂O₄ и B₂O₃. Активность B₂O₃ получали методом сравнения ионных токов, активность SrO рассчитывали по уравнению Гиббса — Дюгема. Полученная функция энергии образования Гиббса характеризовалась отрицательным отклонением от идеального поведения с максимумом при эквимольном соотношении оксидов в системе SrO-B₂O₃. На основании полученных величин энергии образования Гиббса рассчитали энтальпию образования боратов стронция, представленную в табл. 6.

4.2. Система SrO-SiO₂

Поскольку состав пара сильно зависит от взаимодействия изучаемых образцов с материалом контейнера, возникла необходимость проанализировать ряд дополнительных пиков масс-спектра пара над системой SrO-SiO₂ [69, 81, 82].

На первом этапе образцы этой системы, содержащие от 10 до 90 мол. % SrO, испаряли из молибденовой эффузионной ячейки. При температуре в диапазоне 1840–1970 К в паре над этими образцами были идентифицированы молекулярные частицы SiO, SrO, Sr, MoO₂, MoO₃, SrMoO₃, SrMoO₄ и O₂. Активность SrO и SiO₂ в стеклах и расплавах SrO-SiO₂ определяли методом дифференциальной масс-спектрометрии, беря в качестве эталонных соединений чистые оксиды стронция и кремния. В диапазоне состава 20–67 мол. % SrO эти результаты верифицировали расчетами активности SrO и SiO₂ с использованием уравнений Белтона — Фруехана и Гиббса — Дюгема. Энергия Гиббса образования, полученная на основании данных об активности компонентов, в системе SrO-SiO₂ характеризовалась отрицательным отклонением от идеального поведения.

Поскольку ионы газообразного силиката стронция характеризуются такой же величиной m/z , что и молекулы пара, содержащие молибден, для потенциальной возможности их обнаружения использовали вольфрамовые эффузионные ячейки. В диапазоне температуры 2180–2340 К в паре над образцом, содержащим 66.7 мол. % оксида стронция, идентифицировали парообразные частицы SrO, SiO и SrSiO₂, а также другие молекулярные формы. Для определения стандартной энтальпии образования газообразного силиката стронция были получены температурные зависимости констант равновесия газозафазных реакций [69].



На основании величин энтальпии реакции и энтальпии образования газообразных молекул SrO, SiO и SiO₂ рассчитали стандартную энтальпию образования и атомизации [69]:

	$\Delta H_{\text{обр.}, 298}^\circ, \text{ кДж /моль}$	$\Delta H_{\text{ат.}, 298}^\circ, \text{ кДж /моль}$
SrSiO ₂	–474	1583
SrSiO ₃	–841	2199

4.3. Система SrO-B₂O₃-SiO₂

Эффективность иммобилизации радиоактивных компонентов, встроенных в стеклянные матрицы, прежде всего зависит от термодинамической активности этих компонентов. Активность высокоактивного оксида стронция в боросиликатных стеклах, широко используемых с этой целью, недавно была изучена [83] в широком диапазоне концентрации в системе SrO-B₂O₃-SiO₂.

Образцы, содержащие 10–60 мол. % SrO, испаряли из молибденовой эффузионной ячейки в диапазоне температуры 1700–1800 К, и поскольку температура их плавления не превышала 1600 К, предполагалось, что все образцы находятся в расплавленном состоянии. Масс-спектры пара над этими расплавами показали, что основными молекулярными формами пара над расплавами SrO-B₂O₃-SiO₂ были B₂O₃, SiO, SrB₂O₄ и оксиды молибдена.

Активность SrO, B₂O₃ и SiO₂ рассчитывали при температуре 1700 и 1800 К интегрированием отношений измеренных ионных токов в масс-спектре пара над системой SrO-B₂O₃-SiO₂, для чего потребовалось использовать ранее полученные данные об активности B₂O₃ и SiO₂ в соответствующих бинарных системах. Результаты были представлены

Таблица 4. Парциальное давление молекулярных форм пара над системой SrO-B₂O₃ как функция температуры [70, 75, 78]

Состав конденсированной фазы	Молекулярные формы пара	Температура, К	log pi (Торр) = A · 10 ⁻³ /T + B			Ссылки
			A · 10 ⁻³		B	
2SrO · B ₂ O ₃	Sr	1452–1572	23.93	1.00	10.00	70
	SrBO ₂	1452–1572	28.18	1.45	13.74	
	BO	1473–1572	22.34	0.68	9.79	
	BO ₂	1473–1572	29.95	0.86	11.33	
	B ₂ O ₂	1473–1572	23.03	1.03	11.05	
SrO · B ₂ O ₃	B ₂ O ₃	1453–1572	23.85	0.73	10.88	70
	Sr	1373–1442	32.30	1.48	15.32	
	SrBO ₂	1310–1442	30.80	0.53	16.06	
	BO	1310–1442	21.21	0.35	10.10	
	BO ₂	1310–1442	32.78	0.38	14.36	
	B ₂ O ₂	1310–1442	19.34	0.49	9.85	
	B ₂ O ₃	1310–1442	25.31	0.28	13.91	
	Sr	1304–1440	25.60	0.58	10.59	
	SrBO ₂	1304–1440	24.92	0.28	12.46	
	BO	1281–1440	20.75	0.27	9.79	
SrO · 2B ₂ O ₃	BO ₂	1281–1440	28.97	0.16	12.24	70
	B ₂ O ₂	1281–1440	19.83	0.19	11.02	
					0.14	

	B ₂ O ₃	1281–1440	22.00	0.42	12.82	0.31	
3BaO·B ₂ O ₃	Sr	1434–1630	21.41	0.86	7.40	0.56	75
	SrBO ₂	1434–1630	23.04	1.46	9.10	0.30	
	BO	1434–1630	11.41	0.33	2.88	0.22	
	BO ₂	1434–1630	27.12	0.33	8.79	0.22	
	B ₂ O ₂	1434–1630	11.57	0.31	3.95	0.20	
	B ₂ O ₃	1434–1630	10.95	0.27	1.92	0.18	
BaO·B ₂ O ₃	Sr	1333–1535	22.48	0.34	8.40	0.24	78
	SrBO ₂	1333–1535	23.26	0.87	11.73	0.60	
	BO	1389–1535	17.83	1.34	7.38	0.91	
	BO ₂	1389–1535	29.69	1.07	12.43	0.73	
	B ₂ O ₂	1389–1535	16.95	1.17	7.75	0.80	
	B ₂ O ₃	1389–1535	21.64	1.04	11.21	0.72	
BaO·2 B ₂ O ₃	Sr	1277–1431	25.29	0.49	10.14	0.37	78
	SrBO ₂	1277–1431	25.65	0.22	13.24	0.17	
	BO	1277–1431	17.84	0.71	8.08	0.53	
	BO ₂	1277–1431	32.20	0.78	14.67	0.58	
	B ₂ O ₂	1277–1431	15.42	0.39	9.39	0.29	
	B ₂ O ₃	1277–1431	22.07	0.68	12.66	0.51	

Таблица 5. Величины энтальпии образования боратов стронция и бария из элементов и из составляющих оксидов [75]

Борат стронция	$\Delta H_{f, 298}^{\circ}$, кДж/моль		$\Delta H_{f, ox, 298}^{\circ}$, кДж/моль	
[SrO · B ₂ O ₃]	-2016.7	±28.5	-152.8	±28.8
[SrO · 2 B ₂ O ₃]	-3336.5	±20.3	-196.7	±20.0
[3BaO · B ₂ O ₃]	-3468.6	±49.7	-552.4	±50.1
[BaO · B ₂ O ₃]	-1972.3	±28.0	-152.3	±28.2
[BaO · 2 B ₂ O ₃]	-3331.1	±27.4	-239.2	±27.4
	-3347.1	±20.5	-255.2	±20.0

Таблица 6. Энтальпия образования кристаллического бората стронция из элементов ($\Delta H_{обр, 298}$) и из составляющих оксидов ($\Delta H_{обр, ox, 298}$) [79]

Соединение	$-\Delta H_{обр, 298}$, кДж/моль	$-\Delta H_{обр, ox, 298}$, кДж/моль
SrO · 2B ₂ O ₃	3181	43.5
SrB ₂ O ₄	1902	37.6
2SrO · B ₂ O ₃	2489	34.5

в форме контуров изоактивности SrO, B₂O₃ и SiO₂ и кривых постоянных величин избыточной энергии Гиббса в треугольниках состава системы SrO-B₂O₃-SiO₂. Расплавы SrO-B₂O₃-SiO₂ характеризовались отрицательным отклонением от идеального поведения, что, по-видимому, может быть связано с сильным химическим взаимодействием компонентов в конденсированной фазе с образованием соединений. Коэффициенты активности компонентов снижались с 0.2 для образцов с высокой концентрацией SrO до 0.0002 для образцов с минимальной концентрацией, и при более высокой температуре степень отклонения от идеальности увеличивалась.

4.4. Система SrO-MoO₃

Газообразные молибдаты стронция изучали [84], применяя испарение из молибденовых эффузионных ячеек в диапазоне температуры 1947–2085 К. Чтобы увеличить относительное содержание молибдатов стронция в паре, образцы загружали в ячейку в форме оксида стронция, смешанного с MoO₂, который при нагревании диспропорционировал на Mo и MoO₃.

Парциальное давление парообразных частиц, измеренное методом сравнения ионного тока, использовали для расчета констант равновесия газофазных реакций:



Получили средние величины энтальпии реакций (20) и (21): 532.6 и 546.0 кДж/моль соответственно. Используя дополнительные справочные данные по энтальпии образования парообразных частиц SrO, MoO₂ и MoO₃, рассчитали стандартную энтальпию образования и атомизации молибдатов стронция. Термодинамические данные, полученные для молибдатов стронция [84], представлены в табл. 7.

Kazenas et al. [85], используя стандартные методики KEMS, исследовали сублимацию молибдата стронция при значительно более низких температурах. Твердые образы

Таблица 7. Стандартная энтальпия образования и атомизации, а также энтропия газообразных молибдатов и молибдатов стронция и бария [84]

Газообразные частицы	$-\Delta H_{\text{обр}, 298}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{ат}, 298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль · К
SrMoO_3	577 ± 3	2143 ± 6	346.3
SrMoO_4	912 ± 4	2727 ± 6	367.3
BaMoO_4	985 ± 11	2818 ± 13	377.2
BaMoO_3	647 ± 13	2231 ± 15	356.4

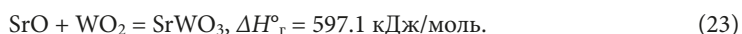
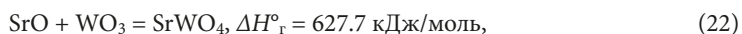
SrMoO_4 испаряли из платиновых эффузионных ячеек при температуре в диапазоне 1570–1800 К. На основании анализа масс-спектра пара над SrMoO_4 было установлено, что газовая фаза образована главным образом газообразными частицами SrMoO_4 с небольшой примесью атомов стронция. Таким образом, в соответствии с данными работы [85], молибдат стронция сублимировался конгруэнтно без диссоциации.

Стандартная энтальпия сублимации $\Delta H_{\text{s}, 0}^{\circ}$ (SrMoO_4), определенная по второму и третьему законам термодинамики, составила 500 и 482 кДж/моль соответственно. Энергия атомизации газообразной молекулы SrMoO_4 , рассчитанная в работе [85], $\Delta H_{\text{ат}, 0}^{\circ} = 2860$ (кДж/моль), оказалась сравнимой с результатами [84] (см. табл. 7).

4.5. SrWO_4

Газообразные вольфраматы щелочноземельных металлов изучали [84] с использованием тех же методик эксперимента, что и в случае молибдата стронция, описанном выше. Чтобы обеспечить достаточно высокое для измерения константы равновесия парциальное давление SrWO_3 , использовали двойную двухтемпературную эффузионную камеру. В высокотемпературной камере с эффузионным отверстием размещали оксид стронция. В камеру с меньшей температурой, соединенную с первой каналом в тигле, загружали WO_2 и HWO_4 , обеспечивая одновременное присутствие SrO и WO_2 в паре.

В диапазоне температуры 2232–2408 К в газовой фазе этой смеси были обнаружены молекулярные формы пара SrO , SrWO_3 , SrWO_4 и оксида вольфрама. На основании измеренных величин парциального давления этих газообразных молекул рассчитали среднюю энтальпию следующих газопазных реакций



Термодинамические данные, полученные в работе [84] для газообразного вольфрамата стронция, обобщены в табл. 8.

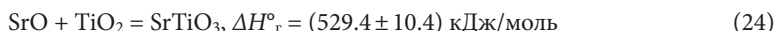
Kazenas et al. [86] изучали предварительно синтезированные образцы твердого SrWO_4 . Эти образцы испаряли из платиновых эффузионных ячеек при температуре в диапазоне 1805–1890 К. Расшифровка масс-спектра пара над SrWO_4 показала, что вольфрамат стронция испарялся без диссоциации в форме газообразного SrWO_4 . Стандартная энтальпия сублимации (SrWO_4), определенная по второму и третьему законам термодинамики, составила 610 и 620 кДж/моль соответственно. Рассчитанная энергия атомизации газообразной молекулы SrWO_4 , $\Delta H_{\text{ат}, 0}^{\circ}(\text{SrWO}_4) = 3060$ кДж/моль, достаточно хорошо согласовывалась с величиной, полученной ранее [84] (см. табл. 8).

Таблица 8. Стандартная энтальпия образования и атомизации, а также энтропия газообразных вольфрамов и вольфрамитов стронция и бария [84]

Газообразные частицы	$-\Delta H_{\text{обр}, 298}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{ат}, 298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль · К
SrWO_4	962 ± 9	2971 ± 11	371.9
SrWO_3	583 ± 4	2343 ± 7	351.4
BaWO_4	1025 ± 13	3052 ± 15	381.6
BaWO_3	658 ± 13	2437 ± 15	361.3

4.6. Система SrO-TiO_2

Образцы для изучения системы SrO-TiO_2 приготовили путем термического разложения смеси TiO_2 и SrCO_3 в молярном отношении 1:1 непосредственно в вольфрамовой эффузионной ячейке и последующего испарения при температуре в диапазоне 2100–2400 К [87]. Основными газообразными частицами, идентифицированными в газовой фазе, были SrO , TiO , TiO_2 и SrTiO_3 . Их парциальное давление использовали для расчета константы равновесия газовой фазной реакции



в узком диапазоне температуры 2353–2365 К, недостаточном для установления температурной зависимости. Рассчитали стандартную энтальпию образования SrTiO_3 , ($\Delta H_{\text{обр}, 298}^{\circ} = -868$ кДж/моль) и атомизации ($\Delta H_{\text{ат}, 298}^{\circ} = 2249$ кДж/моль).

Rangel-Salinas et al. [88] измерили методом HTMS активность SrO в системе SrO-TiO_2 как функцию состава, чтобы объяснить наблюдаемое несоответствие между фазовыми диаграммами и термодинамическими данными, имеющимися для диапазона температуры 1853–1973 К. Отличительной особенностью эксперимента было использование очень массивных образцов и, следовательно, большие размеры тигля: в квадрупольную эффузионную ячейку из $\text{Pt-20\%Rh}$ с отверстиями диаметром 2 мм загружали 1 г SrO в качестве эталонного соединения и три образца системы SrO-TiO_2 по 1 г каждый, отличающиеся содержанием компонентов SrO и SrTiO_3 . В паре над системой SrO-TiO_2 были обнаружены молекулярные частицы Sr , SrO , O и O_2 . По окончании эксперимента с испарением образцы охлаждали для проведения измерений потери массы и XRD-анализа. Полученные результаты подтвердили существование фаз Sr_2TiO_4 , $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ и SrTiO_3 и не подтвердили наличия фаз Sr_2TiO_4 , $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ в изученном диапазоне концентрации.

4.7. Система $\text{SrO-Nb}_2\text{O}_5$

Образцы системы $\text{SrO-Nb}_2\text{O}_5$, приготовленные путем разложения смеси Nb_2O_5 и SrCO_3 , взятых в эквимольном отношении, испаряли из вольфрамовой сдвоенной эффузионной ячейки [89]. Анализ полученного масс-спектра пара над этой смесью позволил сделать вывод, что молекулярными прекурсорами ионов, обнаруженных в масс-спектре пара над этой смесью, являлись SrNbO_2 , SrNbO_3 и SrNb_2O_6 .

Парциальное давление молекулярных форм пара SrNbO_2 , SrNbO_3 и SrNb_2O_6 измеряли методом дифференциальной масс-спектрометрии с использованием стандартных подходов. На основании полученных экспериментальных величин парциального давления этих молекулярных форм пара были найдены термодинамические функции ниобата стронция (табл. 9).

Таблица 9. Энтальпии газообразных реакций и стандартные энтальпии образования, а также атомизации газообразных ниобатов стронция и бария [89]

Реакция	$\Delta H_{\text{р}, 298}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta H_{\text{обр}, 298}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{ат}, 298}^{\circ}$, кДж/моль
$\text{SrO} + \text{NbO}_2 = \text{SrNbO}_2$	526 ± 3	741 ± 3	2372 ± 6
$\text{BaO} + \text{NbO}_2 = \text{BaNbO}_3$	455 ± 20	784 ± 20	2434 ± 21
$\text{Ba} + \text{NbO}_2 = \text{BaNbO}_2$	284 ± 9	303 ± 10	1704 ± 12
$\text{BaO} + \text{NbO} = \text{BaNbO}_2$	388 ± 6	305 ± 7	1706 ± 10
$\text{BaO} + 3\text{NbO}_2 = \text{BaNb}_2\text{O}_6 + \text{NbO}$	935 ± 26	1877 ± 27	4997 ± 30
$2\text{BaO} + 2\text{NbO}_2 = \text{BaNb}_2\text{O}_6 + \text{Ba}$	1031 ± 29	1868 ± 30	5006 ± 32
$2\text{BaNbO}_3 + \text{NbO}_2 = \text{BaNb}_2\text{O}_6 + \text{NbO} + \text{BaO}$	11 ± 19	1864 ± 20	5002 ± 27

4.8. SrCoO₂

Для исследования газообразных молекул SrCoO₂ смеси Co₃O₄ и SrO испаряли из молибденовых спаренных ячеек при температуре в диапазоне 1691–2097 К [90]. Анализ масс-спектра пара над этой смесью показал, что газовая фаза состояла из молекулярных форм пара Sr, SrO, Co, CoO, SrCoO₂ и частиц, образовавшихся в результате взаимодействия образца со стенками молибденовой ячейки.

Оценка термодинамических функций газообразных частиц SrCoO₂ основывалась на измеренных величинах парциального давления соответствующих газообразных молекул и константы равновесия газовой реакции



Используя стандартные подходы, получили величины энтальпии образования ($\Delta H_{\text{обр}, 298}^{\circ}$, кДж/моль = –149 кДж/моль) и атомизации ($\Delta H_{\text{ат}, 298}^{\circ}$, кДж/моль = 1233 кДж/моль) газообразной молекулы SrCoO₂.

4.9. Система SrO-BeO

Известно, что оксид бериллия в паре образует олигомеры (BeO)_n, которые могут обладать как основными, так и кислотными свойствами в зависимости от условий эксперимента. Так, в газообразных солях BeO может быть и катионо-, и анионообразующим оксидом. Эти два случая изучали путем HTMS бериллатов стронция [91]. Для испарения смеси SrO и BeO использовали вольфрамовую эффузионную ячейку. В диапазоне температуры 2140–2425 К идентифицировали парообразные частицы Sr, SrO, SrBeO₂ и Be_nO_n. Для определения стандартной энтальпии образования газообразной молекулы SrBeO₂ установили константы равновесия и энтальпию следующих газовой реакции, используя измеренные величины парциального давления соответствующих молекулярных форм пара



Результаты расчета термодинамических функций для газообразной молекулы SrBeO₂ представлены в табл. 10 в сравнении с результатами для бериллатов бария.

Таблица 10. Энтальпии и стандартные энтропии реакций, а также энтальпии образования и атомизации газообразных бериллатов стронция и бария

Молекулярные формы пара	Диапазон температуры, К	$\Delta H_{\text{р}, 0}^{\circ}$, кДж	$-\Delta H_{\text{обр}, 298}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{ат}, 298}^{\circ}$, кДж/моль	ΔS_{298}° , Дж/(моль · К)
SrBeO ₂	2138–2424	81 ± 3	436 ± 24	1419 ± 25	323.1
BaBeO ₂	2154–2298	17 ± 4	485 ± 21	1486 ± 22	337.2

4.10. Система SrO-Al₂O₃

Термодинамические свойства системы SrO-Al₂O₃ исследовали методом KEMS и аппроксимировали полиномами Редлиха — Кистера и Вильсона [92, 93]. Изучаемые образцы получили путем твердофазного синтеза и идентифицировали с использованием рентгено-флуоресцентного анализа, рентгеновского фазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, электроннозондового микроанализа, синхронного термического анализа и термогравиметрического анализа. Полученные термодинамические величины также оптимизировали с использованием подхода GLTAS. Зависимости парциального давления пара над изучаемыми образцами от состава, температуры и концентрации, а также активность SrO в расплавах системы SrO-Al₂O₃ определяли методом KEMS. Применение полиномов Редлиха — Кистера и Вильсона позволило рассчитать избыточную энергию Гиббса, энтальпию смешения и избыточную энтропию в диапазоне концентрации 0–33 мол. % SrO при температуре 2450 и 2550 К, рис. 9–12.

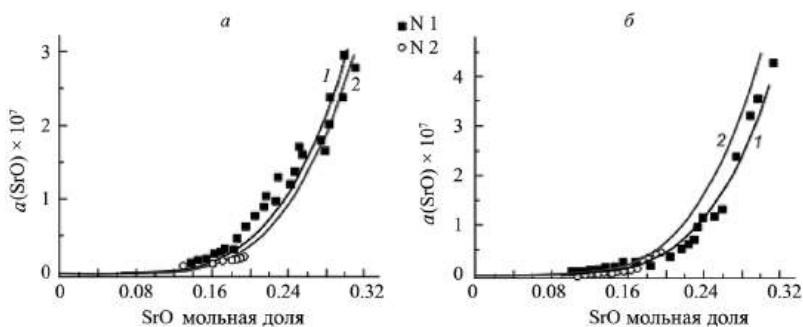


Рис. 9. Активности SrO, $a(\text{SrO})$, в расплавах системы SrO-Al₂O₃, полученных в результате полного испарения образца № 1 и образца № 2 при температурах 2450 (а) и 2550 К (б):

1 и 2 — аппроксимации значений активности SrO с использованием полинома Редлиха — Кистера и полинома Вильсона соответственно [92, 93]

Существенные отрицательные отклонения от идеального поведения наблюдались в расплавах системы SrO-Al₂O₃ при температурах 2450, 2550 и 2650 К. Установлено, что полином Вильсона является оптимальным для описания термодинамических свойств в исследуемой системе. Оптимизация экспериментальных данных с использованием подхода GLTAS позволила выявить и объяснить характерные особенности термодинамического описания системы SrO-Al₂O₃.

Зависимость энергии Гиббса в системе SrO-Al₂O₃ от концентрации описывали с использованием полинома Вильсона следующим образом [93]:

$$\Delta G^E = RT(-x_{\text{SrO}} \ln(x_{\text{SrO}} + \Lambda_{\text{SA}} x_{\text{Al}_2\text{O}_3}) - x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \ln(\Lambda_{\text{AS}} x_{\text{SrO}} + x_{\text{Al}_2\text{O}_3})), \quad (28)$$

где x_{SrO} и $x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ — мольные фракции оксидов стронция и алюминия, а Λ_{SA} и Λ_{AS} — параметры уравнения Вильсона.

Рис. 10. Значения избыточной энергии Гиббса в расплавах системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, с использованием Редлиха — Кистера (1 и 2), ΔG_{RK}^E , и полиномы Вильсона (3 и 4), ΔG_{WH}^E , при температурах 2450 (1, 3) и 2550 К (2, 4) [92, 93]

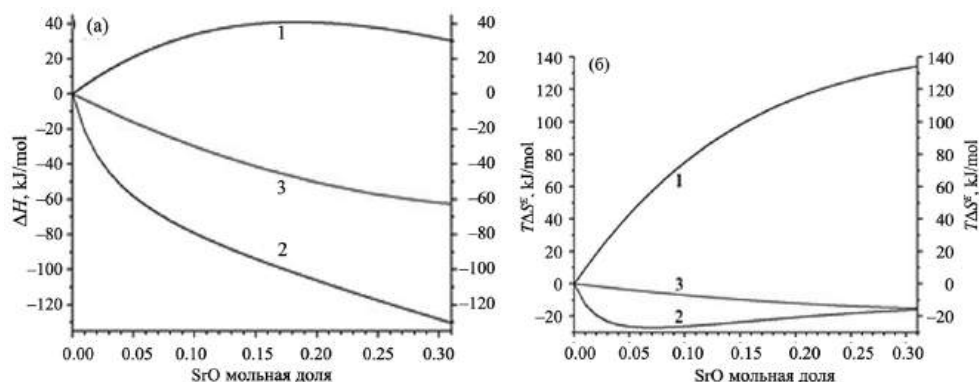
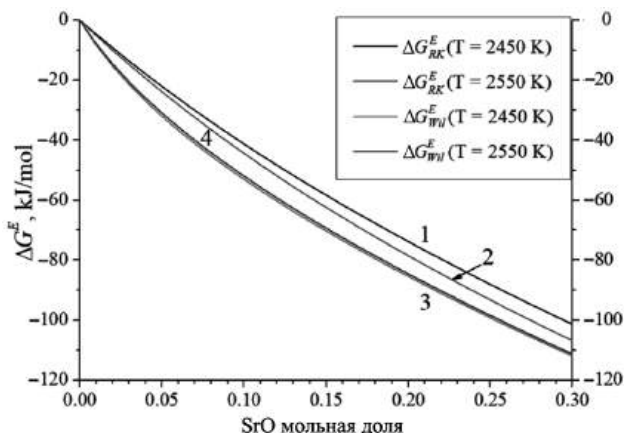


Рис. 11. Энтальпия смешения, ΔH (а), и избыточная энтропия, умноженная на температуру, $T\Delta S^E$ (б), в расплавах системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 2450 К:

1 — рассчитанные по полиномам Редлиха — Кистера, 2 — рассчитанные по полиномам Вильсона, и 3 — взятые из базы данных NUCLEA [93]

4.11. Система $\text{La}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cr}-\text{O}$

Peck et al. [94] исследовали перовскитные фазы состава $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.2-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\Delta}$ методом KEMS. Образцы с содержанием стронция и калия, соответствующим $x = 0.05, 0.10$ и 0.15 , были синтезированы из смесей нитратов. Для испарения использовали вольфрамовые эффузионные ячейки с покрытием из иридия. Состав газовой фазы над образцами при температуре 2000 К был довольно сложным и включал следующие молекулярные формы пара: Sr , CrO , CrO_2 , CaO , Sr , SrO и LaO . Термодинамическую активность компонентов установили на основании парциального давления газообразных молекул над исследуемыми образцами и над чистыми Cr_2O_3 , SrO и CaO . Активность La_2O_3 в системе — $\text{La}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cr}-\text{O}$ определили, используя данные, полученные ранее. В ходе этого исследования [94] сделано два принципиальных вывода: (1) при легировании атомами М перовскитная фаза $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_{3-\Delta}$ остается стабильной при температуре 1873 К и низком давлении кислорода вплоть до $x = 0.31$ в случае Sr , (2) возможно замещать Sr на Ca в La подрешетке перовскита по меньшей мере до 15 мол. %.

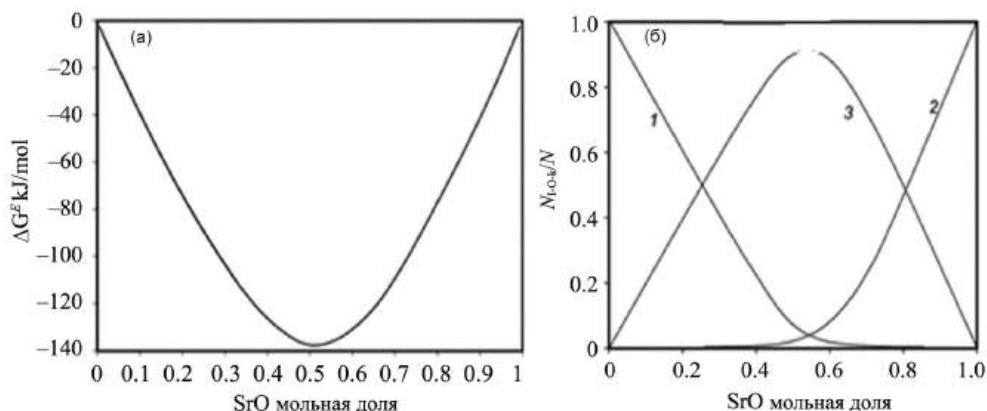


Рис. 12. Результаты оптимизации активности SrO в расплавах системы SrO-Al₂O₃ при 2550 К в рамках подхода GLTAS:

(а) зависимость избыточной энергии Гиббса (ΔG_f^E , кДж/моль) от концентрации; и (б) относительное количество N_{i-o-k}/N связей разных типов: 1 — Al-O[Al], 2 — Sr-O[Sr], 3 — Sr-O[Al], при этом атомы в скобках соответствуют второй координационной сфере [93]; N_{i-o-k} — количество контактов между точками контакта типа i -го и типа k -го типов, а N — общее число контактных точек в системе

5. Системы, содержащие Ва

Изучение процессов испарения оксидных систем, содержащих барий и стронций, часто проводили параллельно, поскольку в более ранних исследованиях внимание SrO и BaO уделялось в контексте вакуумной электроники как материалам для электронных эмиттеров и поглотителей остаточного газа. Некоторые ссылки, приведенные в предыдущей части 4, включают исследования систем, содержащих также и оксид бария, поскольку наряду с оксидом стронция он является радиоактивным продуктом, входящим в состав отходов атомных электростанций.

5.1. Система BaO-B₂O₃

Поведение системы BaO-B₂O₃ при высокой температуре исследовано методом KEMS Asano and Kou [75–78] при рассмотрении систем 3BaO · B₂O₃, BaO · B₂O₃, BaO · 2B₂O₃, а также Столярова и соавт. [95, 96] при изучении образцов, содержащих 20, 30 и 37 мол. % BaO. По сравнению с составом пара, идентифицированного над BaO, B₂O₃ [78], представленным в табл. 4, было показано [95, 96], что основными парообразными частицами над этой системой в диапазоне температуры 1473–1523 К являлись B₂O₃ и Ba(BO₂)₂. Это может быть одной из причин того, почему энтальпия образования Ba₃B₂O₆, установленная Cordfunke et al. [97] с использованием метода капельной калориметрии (drop calorimetry), очень отличалась от величины, полученной Asano и Kou [78] (см. табл. 5). Активность B₂O₃ и Ba(BO₂)₂, полученная для системы BaO-B₂O₃, при температуре 1473 К характеризовалась отрицательным отклонением от идеального поведения [95, 96].

Бораты бария исследовали с целью более глубокого понимания законов ассоциации оксидных частиц в паре и подтверждения ранее опубликованных данных [98]. Образцы, содержащие BaB₂O₄ и 2BaO · B₂O₃, испаряли из платиновой и молибденовой ячеек Кнудсена. Ионные частицы, присутствовавшие в масс-спектрах пара над этими соединениями в диапазоне температуры 1600–1650 К, в обоих случаях были идентичны.

Температурная зависимость масс-спектра пара над BaB₂O₄ и 2BaO · B₂O₃ в диапазоне температуры от 1600 до 2000 К может быть объяснена, если предположить, что состав

газовой фазы в эффузионной ячейке зависел от равновесия двух сосуществующих процессов, испарения и термической диссоциации:



Равновесие (29) сильно зависит от температуры. Энтальпию этой реакции, полученную на основании температурной зависимости ионного тока в масс-спектре пара над BaB_2O_4 , затем использовали для оценки стандартной энтальпии образования и атомизации и получили величины $\Delta H_{\text{обр}, 0}^\circ(\text{BaB}_2\text{O}_4, \text{тв}) = (-1424 \pm 28) \text{ кДж/моль}$ и $\Delta H_{\text{ат}, 0}^\circ(\text{BaB}_2\text{O}_4, \text{тв}) = (3730 \pm 28) \text{ кДж/моль}$.

Изучение испарения образца, содержащего $2\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, при температуре 1900 К позволило определить термодинамические свойства газообразной молекулы BaBO_2 , такие как $\Delta H_{\text{обр}, 0}^\circ = (-598 \pm 15) \text{ кДж/моль}$ и $\Delta H_{\text{ат}, 0}^\circ = (1850 \pm 16) \text{ кДж/моль}$, на основании константы равновесия следующей реакции:



Затем систему $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ изучали в широком диапазоне состава [80], для чего испаряли образцы, содержащие 0.1, 0.2, 0.3, 0.33, 0.4, 0.5, 0.6, 0.67, 0.75 мольных долей BaO , из молибденовых ячеек при температуре в диапазоне 1500–1650 К. Следует упомянуть, что в этом температурном интервале область расплавов на фазовой диаграмме находится в диапазоне от 5 до 100 мол. % B_2O_3 .

Активность B_2O_3 определяли на основании измеренного ионного тока газообразных частиц в масс-спектре пара над системой $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ двумя независимыми методами. Активность BaO , рассчитанная по уравнению Гиббса — Дюгема, позволяла получить энергию Гиббса в расплавах системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$. Было показано, что расплавы характеризовались отрицательным отклонением от идеального поведения, что может быть результатом образования в конденсированной фазе рассматриваемой системы стабильных химических соединений. Максимальное отклонение наблюдалось при эквимольном соотношении BaO и B_2O_3 .

5.2. Система $\text{BaO}-\text{SiO}_2$

Данные о характере испарения силиката бария используются при анализе эксплуатационной безопасности атомных станций, поскольку он может образовываться в ходе тяжелых аварий в результате взаимодействия активной зоны с бетоном. В результате исследования пара над BaSiO_3 методом высокотемпературной масс-спектрометрии Cordfunke et al. [99] обнаружили существование газообразной молекулы силиката бария BaSiO_3 и изучили ее термодинамическую стабильность. Большая часть работы была посвящена расчету структуры парообразной молекулы BaSiO_3 ввиду использования для дальнейших термодинамических расчетов. Были рассмотрены три гипотетические структуры, из которых наиболее возможной оказалась конфигурация с двумя мостиковыми атомами кислорода между атомами бария и кремния.

Образец BaSiO_3 испаряли при температуре в диапазоне 1783–2143 К из вольфрамовых эффузионных ячеек. Пар состоял из газообразных частиц Ba , BaO , SiO , SiO_2 и BaSiO_3 . На основании измеренной температурной зависимости ионного тока BaSiO_3 в масс-спектрах пара над BaSiO_3 на основе второго закона термодинамики определили энтальпию реакции



которую использовали для последующей оценки энтальпии сублимации, $\Delta H_{0,298}^{\circ} = (560.6 \pm 21.3)$ кДж/моль. Данные [99], еще раз обработали [100], получив стандартную энтальпию образования силиката бария, $\Delta H_{\text{обр}, 298}^{\circ} = (-1045.8 \pm 21.3)$ кДж/моль. Также было обнаружено [99], что концентрация газообразных частиц BaO в паре над BaSiO₃ была относительно небольшой, поэтому основными частицами в паре были газообразные молекулы BaSiO₃.

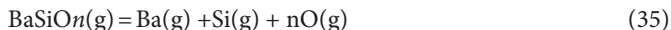
Совершенно другие результаты были получены [100, 101] для процессов испарения в системе BaO-SiO₂ в диапазоне температуры 2132–2263 К. Смеси BaCO₃ и SiO₂ разного состава загружали в молибденовые спаренные эффузионные ячейки, обжигали при температуре 1670 К, после чего испаряли. Парциальное давление парообразных частиц определяли методами дифференциальной масс-спектрометрии, термохимические свойства устанавливали на основании квантовохимических расчетов.

Поскольку летучесть BaO выше, чем летучесть SiO₂, в ходе эксперимента образцы обогащались оксидом кремния. Из-за интенсивного взаимодействия пара с материалом контейнера, в паре над образцами системы BaO-SiO₂ присутствовало значительное количество оксидов молибдена и молибдатов бария.

Было показано, что пар над системой BaO-SiO₂ состоял из частиц Ba, BaO, SiO, SiO₂, BaSiO₂, и BaSiO₃, и процесс испарения не был конгруэнтным. После измерения парциального давления соответствующих молекулярных форм пара для следующих газофазных реакций:



по третьему закону термодинамики рассчитали энтальпии. Полученная стандартная энтальпия образования газообразных BaSiO₂ и BaSiO₃ составила $\Delta H_{\text{обр}, 298}^{\circ} = (-510 \pm 15)$ и (-884 ± 18) кДж/моль соответственно, а полученная стандартная энтальпия атомизации BaSiO₂ и BaSiO₃ в соответствии с реакцией



($n=2,3$) составила $\Delta H_{\text{ат}, 298}^{\circ}(\text{BaSiO}_2) = (1637 \pm 17)$ кДж/моль и $\Delta H_{\text{ат}, 298}^{\circ}(\text{BaSiO}_3) = (2261 \pm 20)$ кДж/моль.

В отличие от результатов [99] оказалось, что диссоциативное испарение было преобладающим процессом в системе BaO-SiO₂. Одной из основных молекулярных форм пара был BaO, тогда как парциальное давление BaSiO₂ и BaSiO₃ составляло менее 0.1 % общего давления пара. Это могло быть одной из причин расхождения величин $\Delta H_{\text{ат}, 298}^{\circ}(\text{BaSiO}_2)$ газообразных молекул, превышающего 200 кДж/моль [99, 100].

Нужно отметить, что полученные термодинамические величины свидетельствуют о применимости одной из предложенных в более ранних исследованиях кислотно-основной концепции [8, 87] к проблеме стабильности газообразных солей. Было высказано предположение о линейной зависимости между энтальпией атомизации $M_m\text{XO}_n$ и энтальпией соответствующих анионообразующих оксидов XO_n в изокатионных рядах газообразных кислородсодержащих солей

$$\Delta H_{\text{ат}, 298}^{\circ}(M_m\text{XO}_n, \text{г}) = k \Delta H_{\text{ат}, 298}^{\circ}(\text{XO}_n, \text{г}) + b, \quad (36)$$

где X — анионообразующий элемент, а k и b варьируемые параметры уравнения.

Соответствующие величины для BaSiO₂ и BaSiO₃ (для которых $k=1.035$ и $b=950$), полученные в работе [87], хорошо соответствовали общей тенденции. Тем самым подтверждено, что соотношение (36) позволяет оценить величину энтальпии газообразных солей бария и дает возможность проверки точности данных измерений.

Приготовленные заранее образцы стекол и стеклокерамики, содержащие BaO-SiO₂, испаряли из молибденовых эффузионных ячеек с целью получения таких свойств этой системы, как активность компонентов [102]. Парциальное давление газообразных молекул

над системой BaO-SiO₂ измерили методом дифференциальной масс-спектрометрии. Было показано, что на этапе начального увеличения температуры до 1970 К пар состоял из частиц SiO, BaO и газообразного кислорода. При более высокой температуре в паровой фазе появлялись MoO₂, MoO₃, BaMoO₃ и BaMoO₄ из-за процессов взаимодействия с материалом ячейки.

Активность BaO измеряли как соотношение ионного тока соответствующих молекулярных форм пара в масс-спектре газовой фазы над системой BaO-SiO₂ и над чистым BaO. Активность SiO₂ определяли как экспериментально, так и расчетным путем с использованием уравнений Белтона — Фруехана и Гиббса — Дюгема. Все результаты были взаимно согласующимися и пригодными для последующего моделирования термодинамических свойств системы BaO-SiO₂ на основе GLTAS. Наблюдалось отрицательное отклонение от идеального поведения, предположительно вызванное образованием соединений BaO · 2SiO₂, 2BaO · 3SiO₂, BaO · SiO₂ и 2BaO · SiO₂ в конденсированной фазе рассматриваемой системы.

5.3. Система BaO-B₂O₃-SiO₂

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии определили [103] термодинамические свойства расплавов в системе BaO-B₂O₃-SiO₂. При температуре 1650 и 1730 К в расплавах исследуемой системы наблюдалось отрицательное отклонение от идеального поведения.

5.4. Газообразные молекулы BaPO₃ и BaPO₂

Для изучения газообразных фосфатов бария были созданы [104] специальные экспериментальные условия, обеспечивающие сосуществование в паре BaO, PO и PO₂. Для испарения использовали двойные молибденовые эффузионные ячейки. Оксид бария загружали в верхнюю камеру, нагреваемую до высокой температуры; в нижнюю камеру, в которой поддерживали температуру на 300–700 К меньше, загружали дифосфат бария. Таким образом, пар в верхней камере, снабженной эффузионным отверстием, состоял из BaO с небольшой примесью Ba и O₂ (результат испарения BaO) и PO₂, PO и O₂ (приток из нижней камеры). Парциальное давление молекулярных частиц, идентифицированных в паре над этой смесью, определяли по константам равновесия газозафазных реакций



Термодинамические свойства газообразных фосфатов бария, полученные с использованием констант равновесия реакций (37) и (38), установили на основании измеренного парциального давления молекулярных форм пара (табл. 11).

Таблица 11. Стандартная энтальпия образования и атомизации и энтропия газообразных фосфатов и бария [104]

Фосфаты бария	$-\Delta H_{\text{f}}^{\circ}, 298,$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{at}}^{\circ}, 298,$ кДж/моль	$\Delta S^{\circ}, 298,$ Дж/(моль · К)
BaPO ₃	823 ± 4	2066 ± 15	345
BaPO ₂	504 ± 6	1497 ± 17	334

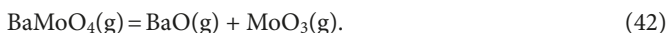
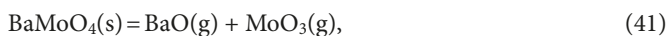
5.5. Система BaO-MoO₃

Молибден в большом количестве образуется при делении ядер урана и плутония, а также является одним из важнейших конструкционных материалов ядерных реакторов. Таким образом, данные о летучести его соединений играют существенную роль при анализе загрязнения окружающей среды в ходе тяжелых аварий на атомных электростанциях.

Kazenas et al. [105] исследовали сублимацию BaMoO₄ при температуре в диапазоне 1640–1770 К стандартными методами HTMS с использованием молибденовой эффузионной ячейки. На основании масс-спектрометрических данных и измерений потери массы была найдена температурная зависимость парциального давления газообразных молекул BaMoO₄:

$$\lg p(\text{BaMoO}_4, \text{атм}) = -17858/T + 4.38. \quad (39)$$

Было показано, что пар над BaMoO₄ состоял из газообразных молекул BaMoO₄ и, в меньшем количестве, газообразных молекул BaO и MoO₃. В масс-спектре пара над BaMoO₄ были также идентифицированы ионы Ba⁺ и BaO⁺. Таким образом, процесс испарения молибдата бария может быть описан тремя реакциями [105]



На основании двух серий масс-спектров, полученных в заданных условиях, определили стандартную энтальпию образования и атомизации BaMoO₄ и BaMoO₃ (см. табл. 7).

5.6. BaWO₄

Было изучено испарение жидкого образца BaWO₄ [106]. Образцы испаряли из вольфрамовых эффузионных ячеек при температуре в диапазоне 1770–1910 К. Состав пара над BaWO₄ определяли лишь ориентировочно. На основании измерения потери массы установили, что расплав BaWO₄ испарялся конгруэнтно с образованием газообразных молекул BaWO₄, частично диссоциировавших до молекулярных форм пара BaO и WO₃. Аппроксимацией по методу наименьших квадратов получили зависимость парциального давления пара вольфрамата бария от температуры

$$\lg p(\text{BaWO}_4, \text{атм}) = -20570/T + 4.58. \quad (43)$$

На основании измеренного парциального давления пара BaWO₄ рассчитали энтальпию образования, $\Delta H_{\text{обр}, 0}^{\circ} = (-1129 \pm 21)$ кДж/моль, и энергию атомизации, $\Delta H_{\text{ат}, 0}^{\circ} = (3148 \pm 42)$ кДж/моль BaWO₄(г) (см. табл. 8).

5.7. Система BaO-Cr₂O₃

В исследовании [107] образцы системы BaO-Cr₂O₃ испаряли из вольфрамовой эффузионной ячейки. Масс-спектры пара над системой BaO-Cr₂O₃ подтвердили присутствие молекул CrO, CrO₂, BaO, BaCrO₂ и BaCrO₃, а также молекулярных форм пара вольфраматов хрома, кислорода, оксидов вольфрама, атомов хрома и бария.

Для определения энтальпии реакций с участием газообразных хроматов бария измерили парциальное давление молекулярных форм пара, участвующих в газофазных реакциях



Таблица 12. Энтальпия реакций (44) и (45), стандартная энтальпия образования и атомизации и энтропия газообразного хромата бария [107]

Реакции	$-\Delta H_{\text{обр}, 298}^{\circ}$, кДж/моль	$-\Delta H_{\text{обр}, 298}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta H_{\text{ат}, 298}^{\circ}$, кДж/моль	ΔS_{298}° , Дж/(моль.К)
(44)	438.6 ± 6.0	674.8 ± 8.0	1985 ± 19	356.7
(45)	361.8 ± 12.0	304.5 ± 12.1	1382 ± 24	345.3

На основании определенных констант газофазного равновесия (44) и (45) определили значения термодинамических свойств, приведенные в табл. 12.

5.8. BaTiO₃

Образцы BaTiO₃ особой чистоты испаряли из вольфрамовых эффузионных ячеек при температуре 2100–2400 К [87]. На основании полученных масс-спектров пара над BaTiO₃ и их зависимости от температуры установили, что в паре над BaTiO₃ присутствовали молекулярные формы пара Ba, BaO, TiO, TiO₂ и BaTiO₃.

Парциальное давление этих частиц измеряли методом сравнения величин ионного тока. Для газофазной реакции



удалось измерить константу равновесия как функцию температуры в достаточно широком диапазоне 2065–2300 К. По второму закону термодинамики рассчитали энтальпию реакции (46), $\Delta H_{\text{обр}, 298}^{\circ} = (435.8 \pm 5.0)$ кДж/моль. В результате этого были получены стандартная энтальпия образования, $\Delta H_{\text{обр}, 298}^{\circ} = (-886.4 \pm 22.0)$ кДж/моль, и атомизации BaTiO₃, $\Delta H_{\text{ат}, 298}^{\circ} = (2286.4 \pm 32.1)$ кДж/моль, необходимые для подтверждения корректности уравнения (36).

5.9. Система BaO-Fe₂O₃

Исследование [108] было направлено на доказательство существования молекулы феррата бария в паровой фазе. Сравнивая реакционную способность оксидов в паре, пришли к заключению, что газообразный FeO должен обладать амфотерными свойствами и вступать в реакцию как с анионо-, так и с катионообразующими оксидами с образованием газообразных солей. В феррите бария оксид железа выступает как анионообразующий оксид.

Эквимольные смеси Fe₃O₄ и BaO загружали в вольфрамовую эффузионную ячейку и испаряли при температуре в диапазоне 1880–2058 К. В результате расшифровки масс-спектров пара над этой смесью установили, что пар состоял из следующих газообразных частиц: Fe, Ba, FeO, BaO и BaFeO₂, при этом феррат бария был газообразным соединением, обнаруженным впервые. Следовательно, основной процесс образования феррата бария представлял собой газофазную реакцию:



На основании измеренного парциального давления молекулярных форм пара над этой смесью методом сравнения величин ионного тока получили константу равновесия реакции (47) как функцию температуры. Энтальпию реакции (47) рассчитывали по второму и третьему законам термодинамики. Рекомендуемая стандартная энтальпия образования феррата бария составила $\Delta H_{\text{обр}, 298}^{\circ} = (-245.6 \pm 4.0)$ кДж/моль [108].

5.10. Система BaO-Co₃O₄

Испарение кобальтатов бария исследовали [90] с использованием традиционного подхода HTMS. Смеси Co₃O₄ и BaO испаряли из молибденовой и вольфрамовой эффузионных ячеек. В диапазоне температуры 1691–2097 К пар над этими образцами состоял из молекулярных частиц Ba, BaO, Co, CoO и BaCoO₂ с примесью газообразных продуктов окисления Mo и W.

Определили температурные зависимости парциального давления молекулярных форм пара над указанными смесями и использовали их для расчета энтальпии газофазной реакции



в соответствии с третьим законом термодинамики. Полученные данные в сочетании с необходимыми квантовомеханическими расчетами позволили установить следующие величины термодинамических свойств: $\Delta H^\circ_{\text{обр}, 298}(\text{BaCoO}_2) = (-250 \pm 16)$ кДж/моль и $\Delta H^\circ_{\text{ат}, 298}(\text{BaCoO}_2) = (1353 \pm 20)$ кДж/моль [90].

5.11. Система BaO-BeO

Оксид бериллия, как и оксид железа (II), в газовой фазе может проявлять амфотерные свойства, являясь катионо- или анионообразующим оксидом, и склонность к образованию полимерных газообразных частиц. Следовательно, в ходе высокотемпературного масс-спектрометрического исследования [91] испарения системы BaO-BeO можно было ожидать образования газообразных бериллатов.

Летучесть BaO и BeO значительно отличается. Их сосуществование в газовой фазе обеспечили путем применения двойной двухтемпературной эффузионной камеры, изготовленной из молибдена; оксид бария загружали в камеру с более низкой температурой, а оксид бериллия — в камеру с более высокой температурой. На основании полученных масс-спектрометрических данных, описывающих равновесие в паре над этой смесью, установили, что в диапазоне температуры 2150–2300 К пар состоял из газообразных частиц Be_nO_n (n = 1–5), Ba, BaO и BaBeO₂.

Полученные экспериментальные данные позволили установить константы равновесия следующих газофазных реакций:



Полученные в результате термодинамические величины представляли собой усредненные энтальпии образования и атомизации газообразных молекул BaBeO₂: $\Delta H^\circ_{\text{обр}, 298} = (-485 \pm 21)$ кДж/моль и $\Delta H^\circ_{\text{ат}, 298} = (1486 \pm 22)$ кДж/моль.

Термодинамическими данными для газообразных солей бериллия было подтверждено, что линейная зависимость энтальпии атомизации соли от энтальпии атомизации ее оксида — уравнение (36), — предложенная ранее для изокатионных рядов газообразных солей кислородсодержащих кислот, также применима к солям бериллия.

5.12. Система BaO-CeO₂

Были изучены процессы испарения и термодинамические свойства CeO₂ и системы BaO-CeO₂ [109]. Образцы испаряли из молибденовой и вольфрамовой эффузионных ячеек. Парциальное давление молекулярных форм пара определяли методом сравнения величин ионного тока. Масс-спектр пара над диоксидом церия, полученный при температуре в диапазоне 1906–2114 К, свидетельствовал о том, что образец испарялся главным образом

в форме газообразной молекулы CeO_2 . Температурную зависимость, полученную для парциального давления диоксида церия, выразили уравнением

$$\log p (\text{CeO}_2, \text{ атм}) = -(28108 \pm 463)/T + 9.53 \pm 0.24. \quad (51)$$

Смесь BaO и CeO_2 исследовали при температуре в диапазоне 1700–2100 К. Процесс испарения этой смеси был неконгруэнтным, в ходе эксперимента конденсированная фаза обогащалась оксидом церия. Пар над образцами системы BaO-CeO_2 состоял из газообразных частиц Ba , BaO , CeO , CeO_2 и BaCeO_3 . Их парциальное давление использовали для расчета константы равновесия газовой реакции



на основании которой определили стандартную энтальпию образования газообразной молекулы BaCeO_3 : $\Delta H^\circ_{\text{обр}, 298} = (-1065 \pm 25)$ кДж/моль.

Существенная часть исследования [109] была посвящена кватновихимическому расчету структуры газообразного соединения, образующегося в результате реакции (52). Оказались одинаково энергетически благоприятными две возможные структуры молекулы BaCeO_3 , которые могли присутствовать в паре над образцами системы BaO-CeO_2 .

6. Многокомпонентные оксидные системы, содержащие оксиды Cs, Sr и Ba

Несмотря на прогресс исследований оксидных систем с использованием HTMS и ее модификации KEMS, ряд многокомпонентных оксидных систем, содержащих оксиды Cs, Sr и Ba, изучен в настоящее время лишь фрагментарно.

Оригинальное сравнение результатов исследований процессов испарения пробного многокомпонентного стекла, содержащего (масс. %) SiO_2 — 53.8, Fe_2O_3 — 11.5, Al_2O_3 — 4.8, B_2O_3 — 6.5, Li_2O — 4.0, Na_2O — 8.6, MnO_2 — 3.6, NiO — 1.8, CaO — 1.0, MgO — 0.5, ZrO_2 — 3.8, SrO — 0.05, Cs_2O — 0.07, RuO_2 — 0.11 и Re_2O_7 — 0.03, полученных двумя различными методами, т.е. масс-спектрометрическим методом Кнудсена и транспирационным масс-спектрометрическим методом было проведено Hastie [110] в диапазоне температуры 973–1673 К. Было обнаружено, что метабораты лития, натрия и цезия являются основными молекулярными частицами в паре над исследуемым стеклом и что измеренные величины парциального давления метаборатов щелочных металлов в диапазоне температуры, общем для данных экспериментальных методов, хорошо согласуются друг с другом.

Имеющиеся данные об испарении содержащих Cs многокомпонентных оксидных систем, используемых для встраивания ядерных отходов в стеклянные матрицы, были также одним из примеров, рассмотренных в обзоре [111]. Состав паровой фазы над боросиликатными стеклами различного состава, исследованными методом высокотемпературной масс-спектрометрии, приведен в табл. 13. Также было показано [111], что парциальное давление CsBO_2 над этими стеклами можно представить как линейную функцию основности многокомпонентных оксидных систем (определяемой как отношение общей концентрации оксидов щелочных и щелочноземельных металлов к общей концентрации кислотных оксидов в расплаве или стекле, выраженных в мольных или весовых процентах).

7. Заключение

Накопленные на сегодняшний день данные о характере испарения широкого спектра веществ позволяют провести тщательный анализ общих характеристик процессов, связанных с образованием газовой фазы над оксидными системами, и термодинамических функций, которые могут быть получены на основании этих данных, в частности, для

Таблица 13. Состав пара над боросиликатными стеклами, используемыми для захоронения радиоактивных отходов, при температуре 1270 К [111]

Стекло № п/п	Содержание оксидов (масс. %)									Молекулярные формы пара идентифицированные при T = 1270 К
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Li ₂ O	Cs ₂ O	Fe ₂ O ₃	другие	
1	45.5	4.9	14.0	9.9	4.0	2.0	1.4	2.9	15.4	CsBO ₂ , NaBO ₂ , LiBO ₂
2	45.3	4.9	14.0	9.8	4.0	2.0	1.4	2.9	15.7	CsBO ₂ , NaBO ₂ , LiBO ₂
3	46.6	5.0	14.2	10.0	3.0	3.0	0.8	2.0	15.4	CsBO ₂ , NaBO ₂ , LiBO ₂
4	46.2	4.2	13.4	9.1	2.5	3.4	–	5.2	16.0	NaBO ₂ , LiBO ₂ , KBO ₂
5	40.7	1.7	15.1	12.5	15.6	–	2.1	1.7	10.6	CsBO ₂ , NaBO ₂ , KBO ₂
6	43.0	2.8	20.5	16.4	11.6	–	1.8	3.9	–	CsBO ₂ , NaBO ₂ , Na

систем, содержащих Cs₂O, SrO и BaO. Однако, как следует из данного обзора, представленные выше данные весьма немногочисленны. Поэтому многие недавние исследования с использованием HTMS были направлены на заполнение белых пятен, т.е. на получение информации об еще не изученных веществах, идентификацию широкого спектра газообразных солей или оксидов в разных состояниях окисления, усовершенствование методов оценки термодинамических функций, которые могут оказаться полезными для подтверждения некоторых закономерностей, позволяющих предсказывать состав газовой фазы. По этой причине в ряде обзоров [1, 2, 8, 9, 111] нашли также отражение некоторые закономерности перехода компонентов из конденсированной фазы в газовую. Сведения о многообразии молекулярных форм пара, которые могут образовываться в паре в результате процессов диссоциации, ассоциации и полимеризации, также важны с практической точки зрения, так как неконгруэнтное селективное испарение компонентов конденсированной фазы может вызывать ухудшение функциональных характеристик высокотемпературных материалов. Нужно подчеркнуть, что все системы, содержащие Cs₂O, SrO и BaO, в большинстве случаев подчиняются выявленным закономерностям поведения указанных оксидных систем при высокой температуре.

В обзорах и монографиях [1, 2, 8, 9, 111] проанализирован ход исследований процессов испарения оксидных систем за последние 10 лет. В качестве общей концепции разработана и предложена [1, 2, 8, 9, 111] для рассмотрения кислотно-основная концепция испарения оксидных систем. Также приведено описание преимуществ и достоверности результатов метода HTMS, позволяющего получить уникальную термодинамическую информацию, критически важную для прогнозирования и моделирования физико-химических свойств оксидных материалов, и возможных подходов к классификации типов и тенденций образования компонентов паровой фазы.

Одной из основ анализа является использованная в исследованиях [8, 111] концепция кислот и оснований, учитывающая электронный потенциал (или электроотрицательность) оксидов, определяемый как отношение первой энергии ионизации элемента, образующего оксид, к радиусу иона этого элемента в соответствующем состоянии окисления. Например, рассматриваются имеющиеся данные о трехкомпонентных силикатных системах, образованных из разных сочетаний стеклообразующих и модифицирующих оксидов.

Исходя из данных о бинарных системах, полученных ранее, был сделан вывод, что состав пара в значительной степени зависит от числа наружных валентных электронов оксида-модификатора. Степень ассоциации увеличивается с ростом атомного числа оксида-модификатора в нижних строках Периодической системы. Этот факт можно связать с участием в химических связях *d*- и *f*-электронов. Для понимания характера испарения

бинарных оксидных систем с точки зрения кислотно-основной концепции следует принимать во внимание следующие параметры:

- величины разности электронных потенциалов элементов, образующих оксид;
- энтальпию образования оксида-модификатора;
- энергию решетки оксида-модификатора на моль O^{2-} при температуре 298 К;
- энергию смеси М-О-Х (М означает элемент модификатора стекла, Х = В, Si).

Анализ зависимости этих параметров от массового числа элемента оксида-модификатора показал, что одна из основных причин снижения степени полимеризации с 3 до 2, наблюдаемого для боратов щелочных металлов с увеличением атомной массы элементов, состоит в уменьшении энергии решетки оксида-модификатора на моль O^{2-} при 298 К и увеличении энтальпии образования оксида-модификатора. Корреляция величин максимальной разности электронного потенциала элементов, образующих оксиды, в бинарных системах, из которых могут быть образованы многокомпонентные системы, с информацией об относительной концентрации газообразных мономеров боратов и их димеров в паре над ними позволяет оценить тенденцию к ассоциации и полимеризации оксидов в паре над многокомпонентными системами.

Дополнительные критерии, которые следует учитывать при сравнении летучести оксидных систем, включают:

- соотношение парциального давления молекулярных форм в паре над индивидуальными оксидами, измеренного при той же температуре;
- тенденцию к ассоциации этих молекулярных форм в парах оксидов, образующих многокомпонентную систему;
- относительное содержание оксидов в конденсированной фазе многокомпонентной системы;
- величины парциального давления кислорода, характеризующего кислотно-основные свойства расплавов оксидов [8, 111].

Для прогнозирования относительной летучести бинарных и многокомпонентных оксидных систем существенны следующие положения:

- в ряду расплавов с общим оксидом-модификатором наблюдается увеличение летучести компонентов расплава в порядке от силикатов к боратам вследствие увеличения кислотности расплавов в указанном порядке;
- наиболее многочисленными молекулярными формами в паре над силикатными стеклообразующими расплавами являются формы, характерные для диссоциативного испарения оксидов, образующих эти системы;
- в паре над расплавами боратов, содержащими оксиды щелочных металлов, бериллия, свинца, висмута или бария, наиболее вероятно образование газообразных боратов, и возможно существование их полимеризованных форм;
- в паре над многокомпонентными расплавами, содержащими силикаты щелочных металлов и бора с большим содержанием оксида бора, чем оксидов щелочных металлов и кремния, основными парообразными частицами являются бораты щелочных металлов [8, 111].

Данные, приведенные в табл. 14 (см. табл. 3.10 в главе 3) поясняющие характер испарения трехкомпонентных систем, содержащих, помимо прочего, оксиды цезия, стронция и бария, подтверждают справедливость предложенных критериев. Парообразные частицы над системами № 8–13 такие же, как над индивидуальными оксидами, тогда как в системах № 1–7 испарение происходит с образованием газообразных солей и димеров, помимо B_2O_3 и SiO , присутствующих над индивидуальными оксидами.

Последние результаты, полученные методом HTMS, подтверждают, что он остается одним из наиболее информативных и эффективных методов исследования термодинамических свойств при высокой температуре. Его надежность многократно подтверждена взаимосогласующимися результатами и их достаточным соответствием результатам, полу-

ченными альтернативными, более точными методами, такими как высокотемпературная калориметрия. Другим доказательством высокого качества данных, которые могут быть получены методом HTMS, является их согласованность с результатами изучения фазовых диаграмм рассматриваемых систем. Такие корреляции величин термодинамических свойств исследуемых систем, полученных методом высокотемпературной масс-спектрометрии, с данными фазовых диаграмм, были получены, например, в системах CaO-SiO_2 , MgO-SiO_2 , и $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [8].

Кроме этого, преимущества метода HTMS как основы экспериментальных данных, используемых для высокотемпературного термодинамического моделирования в рамках подхода GLTAS, описаны в работах [111–113]. Эта теория была адаптирована к расчетам термодинамических свойств трехкомпонентных силикатных расплавов, содержащих один модифицирующий и один стеклообразующий оксид, в системах $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$, и расплавов, содержащих один модифицирующий и два стеклообразующих оксида, в системах $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. В некоторых случаях решетка, выбранная для оптимизации экспериментальных данных, может рассматриваться как модель реальной структуры расплава с энергетическими параметрами, отражающими энергии связей, существующих в расплаве, с учетом второй координационной сферы. Достоверность такой интерпретации в конкретном случае структуры расплавов $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ подтверждена непосредственным экспериментальным исследованием стекол этой системы методом рассеяния рентгеновского излучения [83].

Следует подчеркнуть, что данные о термодинамических свойствах оксидных систем, содержащих Cs, Sr, Ba, при высокой температуре, обобщенные в настоящем обзоре, могут быть ценным вкладом в дальнейшее расширение современных баз термодинамических данных, используемых для моделирования и прогнозирования фазовых диаграмм многокомпонентных систем, таких как базы данных NUCLEA [114–116] и TAF-ID [117].

В настоящем обзоре собраны результаты недавних исследований процессов испарения оксидных систем, содержащих Cs, Sr, Ba, значимые для анализа тяжелых аварий на атомных электростанциях. Продемонстрирована ключевая роль масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена в получении данных о составе газовой фазы над указанными системами, их термодинамических свойствах и относительной летучести компонентов в различных рядах оксидных систем. Показано, что основными особенностями испарения оксидных систем, содержащих Cs, Sr, Ba, являются следующие:

- переход молекулярных форм в паровую фазу может сопровождаться реакциями диссоциации, ассоциации, димеризации;
- парциальное давление молекулярных форм пара над оксидными системами и материалами может быть измерено методом HTMS при температуре, характерной для расплавов активной зоны ядерного реактора, и даже меньшей;
- образование ассоциированных молекулярных форм (газообразных солей оксикислот) типично для многих групп оксидных систем и в некоторых случаях может оказывать основную роль в механизме рассеяния радиоактивных нуклидов в случае ядерной аварии;
- прогнозирование состава паровой фазы возможно в рамках кислотно-основной концепции с использованием данных о летучести индивидуальных составляющих оксидов;
- концепция средней орбитальной электроотрицательности является хорошо рекомендовавшим себя методом количественной оценки кислотных (основных) свойств оксидов;
- корреляция величин стандартной энтальпии атомизации оксидов может быть использована для корректировки рассчитанных термодинамических функций и для их прогнозирования;
- применение более совершенной аппаратуры в методе HTMS позволит провести дальнейшее уточнение экспериментальных результатов;

— данные, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, наиболее целесообразно использовать в качестве основы для моделирования термодинамических свойств расплавов и стекол полуколичественными методами и методами статистической термодинамики.

Все эти особенности также отражают общие подходы, разработанные и используемые в настоящее время для прогнозирования и моделирования термодинамических свойств многокомпонентных оксидных систем при высоких температурах. Однако ограниченность информации о поведении оксидных систем, содержащих Cs, Sr, Ba, при высокой температуре, обобщенной в настоящем обзоре, указывает на необходимость дальнейших высокотемпературных масс-спектрометрических исследований бинарных и многокомпонентных систем, содержащих Cs_2O , SrO и BaO , для решения проблем ядерной безопасности. Расширение экспериментальных данных о процессах высокотемпературного испарения и термодинамических свойствах различных, еще не изученных бинарных и многокомпонентных систем, содержащих Cs_2O , SrO и BaO , позволит повысить надежность современных баз термодинамических данных, необходимых для разработки безопасных технологий и материалов для атомной промышленности.

Настоящий обзор был представлен как добровольный вклад (in-kind contribution) Санкт-Петербургского государственного университета в проект TCOFF (Thermodynamic Characterization of Fuel Debris and Fission Products Based on Scenario Analysis of Severe Accident Progression at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, Термодинамическая характеристика ядерного топлива и продуктов деления на основе сценария развития тяжелой аварии на атомной станции «Фукусима Дайичи»), выполненный в 2018–2019 гг. для OECD NEA (Organization of Economic Cooperation and Development of Nuclear Energy Agency, Агентство по атомной энергии Организации экономического сотрудничества и развития).

Список сокращений и обозначений

EMF	— electromotive force, электродвижущая сила
Gen IV	— fourth generation, четвертое поколение
GLTAS	— generalized lattice theory of associated solutions, обобщенная решеточная теория ассоциированных растворов
HTMS	— high temperature mass spectrometry, высокотемпературная масс-спектрометрия
KEMS	— knudsen effusion mass spectrometry, масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена
NPP	— nuclear power plant, атомная электростанция
NUCLEA	— thermodynamic database for nuclear applications, база данных по термодинамическим свойствам для ядерной энергетики
OECD NEA	— organization of Economic Cooperation and Development of Nuclear Energy Agency, Агентство по ядерной энергии Организации экономического сотрудничества и развития
TCOFF	— thermodynamic Characterization of Fuel Debris and Fission Products Based on Scenario Analysis of Severe Accident Progression at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station, Термодинамическая характеристика ядерного топлива и продуктов деления на основе сценария развития тяжелой аварии на атомной станции «Фукусима Дайичи»

a_i — активность i -го компонента

p_i — парциальное давление i -й молекулярной формы пара

ΔG^E — энергия Гиббса образования

ΔH_r — энтальпия реакции

ΔH_s — энтальпия сублимации

ΔH_f — энтальпия образования

ΔH_{at} — энтальпия атомизации

K_p — константа равновесия реакции

ΔS_r — энтропия реакции

$\Delta \mu_i$ — химический потенциал i -го компонента

Литература

1. Stolyarova V.L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials // Russian Chemical Reviews. 2016. Vol. 85, no. 1. P. 60–80. <http://doi.org/10.1070/RCR4549> [Столярова В.Л. Масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 1. С. 60–80. <http://doi.org/10.1070/RCR4549?locatt=label:RUSSIAN>].
2. Stolyarova V.L. Review KEMS 2012 till 2017 // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2019. Vol. 64, no. 2. P. 258–266. <http://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.12.013>
3. Золотов Ю.А. Спектрометрические методы анализа: общий взгляд // Естественные и технические науки. 2015. № 11 (89). С. 117–118.
4. Borisov R.S., Klychnikov O.I., Lebedev A.T., Pronin V.B., Sysoeva A.A., Zaikin V.G. Mass spectrometry as the most important analytical basis for the ohmic sciences // Journal of Analytics. 2021. Vol. 10, no. 22. P. 1567–1587.
5. Русанов А.И. Термодинамические аспекты науки о материалах // Успехи химии. 2016. Вып. 85. С. 1. <https://doi.org/10.1070/rcr4568>
6. Borisov Yu. A., Gusarov A. V., Gorokhov L. N. Thermophysical properties of materials in solid, liquid and gaseous state // High Temperature. 1964. Vol. 2. P. 487.
7. Gusarov A. V., Gorokhov L. N. About the composition of steam over potassium oxide // High Temperature. 1966. Vol. 4. P. 636.
8. Stolyarova V.L., Semenov G. A. Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Oxide Systems / ed. by J. H. Beynon. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 434 p.
9. Казенас Е.К. Термодинамика испарения двойных оксидов. М.: Наука, 2004. 551 с.
10. Столярова В.Л., Шилов А.Л., Пестова О.Н., Соколова Т.В. Термодинамические свойства и процессы испарения оксидных систем, содержащих цезий и стронций, необходимые для анализа последствий тяжелых аварий на АЭС при высоких температурах // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. 2022. № 3 (29). С. 37–73. http://doi.org/10.52069/2414-5726_2022_3_29_37
11. Kindap T., Turuncoglu U., Chen S.H., Unal A., Karaca M. Potential threats from a possible accident at a nuclear power plant: analysis of the climatological trajectory and tracing study // Water, Air and Soil Pollution. 2009. Vol. 198. P. 393–405. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9853-2>
12. Sovacool B. K. Critical assessment of nuclear power and renewable energy in Asia // Journal of Contemporary Asia. 2010. Vol. 40. P. 369–400. <https://doi.org/10.1080/00472331003798350>
13. Петров А.Ю. Параметры роста // Росэнергоатом. 2020. № 2. С. 4–8.
14. Асмолов В.Г. Результаты исследований тяжелых аварий водоохлаждаемых реакторов // Атомная энергия. 1994. Т. 76, вып. 4. С. 282–302.
15. Arutyunov V.S., Lisichkin G. V. Energy resources of the 21st century: problems and forecasts. Can renewable energy sources replace fossil fuels? // Russian Chemical Reviews. 2017. Vol. 86, no. 6. P. 777–804. <https://doi.org/10.1070/rcr4723> [Арутюнов В.С., Лисичкин Г.В. Энергетические ресурсы 21 века: проблемы и прогнозы // Успехи химии. 2017. Т. 86, № 6. С. 777–804].
16. Buglova E., McKenna T., Kutkov V. Emergency exposure situations: safety standards and IAEA guidelines // Radioprotection. 2013. Vol. 48, no. 5. P. 73–78. <https://doi.org/10.1051/radiopro/20139911>
17. McKenna T., Vilar W.P., Callen J., Martincic R., Dodd B., Kutkov V. Default Operational Intervention Levels (OILs) for Severe Nuclear Power Plant or Spent Fuel Pool Emergencies // Health Physics Society. 2013. Vol. 104, no. 5. P. 459–470.
18. Kutkov V., Tkachenko V. V., Saakian S. P. Basic strategies of public protection in a nuclear power plant beyond — Design basis accident // Nuclear Energy and Technology. 2016. Vol. 2. P. 24–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nucet.2016.03.005>

19. Kutkov V., Tkachenko V.V. Fukushima Daiichi accident as a stress test for the national system for the protection of the public in event of severe accident at NPP // Nuclear Energy and Technology. 2017. Vol. 3. P. 31–37.

20. Moller A. P., Mousseau T. A. Biological consequences of Chernobyl: 20 Years on // Trends in Ecology and Evolution. 2006. Vol. 21, no. 4. P. 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2006.01.008>

21. Балонов М. И. Современные принципы радиационной защиты от источников ионизирующего излучения в медицине // Радиация и риск. 2006. Т. 15, № 3–4. С. 97–119.

22. Shibahara Y., Kubota T., Fujii T., Fukutani S., Ohta T., Takamiya K., Okumura R., Mizuno S., Yamana H. Analysis of cesium isotope compositions in environmental samples by thermal ionization mass spectrometry-1. A preliminary study for source analysis of radioactive contamination in Fukushima Prefecture // Journal of Nuclear Science and Technology. 2014. Vol. 51, no. 5. P. 575–579. <https://doi.org/10.1080/00223131.2014.891954>

23. Bechta S., Ma W., Miasoedov A., Journeau C., Okamoto K., Manara D., Bottomley D., Kurata M., Sehgal B. R., Stuckert J., Steinbrueck M., Fluhrer B., Keim T., Fischer M., Langrock G., Piluso P., Hozer Z., Kiselova M., Belloni F., Schyns M. On the EU-Japan roadmap for experimental research on corium behavior // Annals of Nuclear Energy. 2019. Vol. 124. P. 541–547. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2018.10.019>

24. Lopatin S. I., Shugurov S. M., Stolyarova V. L., Tyurnina N. G. Thermodynamic Properties of Silicate Glasses and Melts: II. 1 System SrO-SiO_2 // Russian Journal of General Chemistry. 2006. Vol. 76, no. 12. P. 1878–1884. <http://doi.org/10.1134/S1070363206120073> [Лопатин С. И., Шугуров С. М., Столярова В. Л., Тюрнина Н. Г. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов. II. Система SrO-SiO_2 // Журнал общей химии. 2006. Т. 76, № 12. С. 1966–1973].

25. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Tyurnina N. G. A mass spectrometric study of evaporation processes and thermodynamic properties of SrO-SiO_2 melts // Doklady Physical Chemistry. 2006. Vol. 411, no. 1. P. 309–311. <http://doi.org/10.1134/S0012501606110054>

26. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Tyurnina N. G. Thermodynamic Properties of Gaseous Strontium Silicates // Doklady Physical Chemistry. 2006. Vol. 411. Part 1. P. 315–316. <http://doi.org/10.1134/S0012501606110078> [Столярова В. Л., Лопатин С. И., Шугуров С. М., Тюрнина Н. Г. Термодинамические свойства газообразных силикатов стронция // Доклады Академии наук. 2006. Т. 411, № 3. С. 1–2].

27. Гусаров В. В., Альмяшев В. И., Столярова В. Л., Хабенский В. Б., Бешта С. В., Грановский В. С., Анискевич Ю. Н., Крушинов Е. В., Витоль С. А., Саенко И. В., Сергеев Е. Д., Петров В. В., Тихомиров В. А., Мигаль В. П., Можжерин В. А., Сакулин В. Я., Новиков А. Н., Салагина Г. Н., Штерн Е. А. Оксидный материал ловушки расплава активной зоны ядерного реактора. Патент РФ № 2192053 С 1, опубл. 27.10.2002. МПК G21C 9/016. Заявка 2001128174/06 от 12.10.2001.

28. Гусаров В. В., Альмяшев В. И., Столярова В. Л., Хабенский В. Б., Бешта С. В., Грановский В. С., Анискевич Ю. Н., Крушинов Е. В., Витоль С. А., Саенко И. В., Сергеев Е. Д., Петров В. В., Тихомиров В. А., Мигаль В. П., Можжерин В. А., Сакулин В. Я., Новиков А. Н., Салагина Г. Н., Штерн Е. А. Оксидный материал ловушки расплава активной зоны ядерного реактора. Патент РФ № 2212719 С2, опубл. 20.09.2003. МПК G21C 9/016. Заявка 2001128175/06 от 12.10.2001.

29. Gusarov V. V., Khabensky V. B., Beshta S. V., Granovsky V. S., Almyashev V. I., Krushinov E. V., Vitol S. A., Sergeev E. D., Petrov V. V., Tikhomirov V. A., Bezlepkin V. V., Kukhtevich I. V., Aniskevich Yu. N., Sayenko I. V., Stolyarova V. L., Migal V. P., Mozherin V. A., Sakulin V. Ya., Novikov A. N. Оксидный материал ловушки расплава активной зоны ядерного реактора. Патент Финляндии № 118445 от 15.11.2007.

30. Гусаров В. В., Альмяшев В. И., Хабенский В. Б., Бешта С. В., Грановский В. С. Новый класс функциональных материалов для устройства локализации расплава активной зоны ядерного реактора // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. 2005. Т. 49, № 4. С. 42–53.

31. Комлев А. А., Гусаров В. В., Бешта С. В., Альмяшев В. И., Хабенский В. Б. Однофазный керамический материал для устройства локализации расплава активной зоны. Патент РФ № 2586224 С1, опубл. 10.06.2016. МПК G21C 9/016. Заявка 2015102883/04 от 28.01.2015.

32. Хабенский В. Б., Грановский В. С., Сулацкий А. А., Сулацкая М. Б., Альмяшев В. И. Расчетно-теоретические исследования теплофизических и физико-химических процессов при тяжелых авариях на АЭС с ВВЭР // Атомная Энергия. 2022. Т. 132, № 2. С. 116–121.

33. Ожеван М. И., Полуэктов П. П. Стекла для иммобилизации ядерных отходов // *Природа*. 2020. Т. 3, № 3. С. 3–12.
34. Ojovan M. I., Poluektov P. P., Kascheev V. V. The self-disposal option // *Nuclear Engineering International*. 2012. Vol. 7, no. 696. P. 28–29.
35. Альмяшев В. И., Хабенский В. Б., Грановский В. С., Крушинов Е. В., Витоль С. А., Сулацкий А. А., Шевченко Е. В. Экспериментальные исследования тяжелых аварий на АЭС // *Атомная энергия*. 2022. Т. 132, № 2. С. 105–110.
36. Ojovan M. I., Lee W. E. *New Developments in Glassy Nuclea Wasteforms*. New York: Nova Science Publishers, 2007. 135 p.
37. Барина Т. В., Боровинская И. П., Загоржевский В. В., Мержанов А. Г., Ратников В. И. Способ переработки твердых высокоактивных отходов. Патент РФ № 2176830 С2, опубл. 10.12.2001. МПК G 21F9/28. Заявка 99126308/06 от 15.12.1999.
38. Shibahara Y., Kubota T., Fujii T., Fukutani S., Ohta T., Takamiya K., Okumura R., Mizuno S., Yamana H. J. Analysis of cesium isotope compositions in environmental samples by thermal ionization mass spectrometry-1. A preliminary study for source analysis of radioactive contamination in Fukushima prefecture // *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2014. Vol. 51, no. 5. P. 575–579. <http://doi.org/10.1080/00223131.2014.891954>
39. Singh P., Bandyopadhyay M., Pandya K., Bhuyan M., Chakraborty A. Characterization of in situ work function and cesium flux measurement setup suitable for cesium seeded negative ion source applications // *Nuclear Fusion*. 2019. Vol. 59, no. 10. Art. 106023 <http://doi.org/10.1088/1741-4326/ab312c>
40. Гаспарян М. Д., Грунский В. Н., Беспалов А. В., Попова Н. А., Магомедов Э. П., Баранов С. В., Баторшин Г. Ш., Бугров К. В., Занора Ю. А., Истомин И. А., Макаров О. А., Степанов С. В., Алой А. С., Стрельников А. В. Способ получения керамических блочно-ячеистых фильтров-сорбентов для улавливания газообразного радиоактивного цезия. Патент РФ № 2569651 С1, опубл. 27.11.2015. МПК. Заявка 2014123225/03 от 09.06.2014.
41. Langowski M. H., Darab J. G., Smith P. A. Volatility Literature of Chlorine, Iodine, Cesium, Strontium, Technetium, and Rhenium; Technetium and Rhenium Volatility Testing. 11052 UC-512 Project Technical Information. Richland, Washington: Pacific Northwest National Laboratory, 1996. <http://dx.doi.org/10.2172/211388>
42. Bechta S., Ma W., Miassoedov A., Journeau C., Okamoto K., Manara D., Bottomley D., Kurata M., Sehgal B. R., Stuckert J., Steinbrueck M., Fluhrer B., Keim T., Fischer M., Langrock G., Piluso P., Hozer Z., Kiselova M., Belloni F., Schyns M. On the EU-Japan roadmap for experimental research on corium behavior // *Annals of Nuclear Energy*. 2019. Vol. 124. P. 541–547. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2018.10.019>
43. Balducci G., Ciccioli A., De Maria G., Hodaj F., Rosenblatt G. M. Technical high-temperature materials chemistry at university (IUPAC technical report) // *Pure and Applied Chemistry*. 2009. Vol. 81, no. 2. P. 299–338. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-08-05-01>
44. Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D. High-temperature mass spectrometry: Instrumental techniques, ionization cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data (IUPAC Technical Report (II)) // *Pure and Applied Chemistry*. 2005. Vol. 77, no. 4. P. 683–737. <https://doi.org/10.1351/pac200577040683>
45. Смирнов А. С., Грибченкова Н. А., Алиханян А. С. Экспериментальное определение эффективных площадей эффузионных отверстий кварцевых камер Кнудсена // *Химическая технология*. 2021. Т. 22, № 9. P. 427. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2021-22-9-427-432>
46. Roki F.-Z., Chatillon C., Ohnet M.-N., Jacquemain D. J. Thermodynamic study of the CsOH (s.l) vaporization by high temperature mass spectrometry // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2008. Vol. 40, no. 3. P. 401–416. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.09.013>
47. Roki F.-Z., Ohnet M.-N., Fillet S., Chatillon C., Nuta I. J. Knudsen cell mass spectrometric study of the CsOH(g) molecule thermodynamics // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2013. Vol. 65. P. 247–264. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.05.032>
48. Roki F.-Z., Ohnet M.-N., Fillet S., Chatillon C., Nuta I. J. Critical assessment of thermodynamic properties of CsI solid, liquid and gas phases // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2014. Vol. 70. P. 46–72. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.09.038>

49. Nakajima K., Takai T., Furukawa T., Osaka M. J. Thermodynamic study of gaseous CsBO_2 by Knudsen effusion mass spectrometry // *Journal of Nuclear Materials*. 2017. Vol. 491. P. 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.05.001>
50. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Sycheva G.A., Plotnikov E.N. Mass spectrometric study of the thermodynamic properties of melts in the $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ system // *Glass Physics and Chemistry*. 2005. Vol. 31, no. 6. C. 789–796. <https://doi.org/10.1007/s10720-005-0126-5> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Сычева Г.А., Плотников Е.Н. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ // *Физика и химия стекла*. 2005. Т. 31, № 6. С. 1087–1098].
51. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kurata M., Costa D. High-temperature mass spectrometric study of vaporization and thermodynamics of the $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ system: Review and experimental investigation // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2021. Vol. 35, no. 11. ART.e9079. <http://doi.org/10.1002/rcm.9079>
52. Cordfunke E. H. P., Konings R. J. M., Westrum, Jr. E. F. The thermodynamic properties of cesium metaborate CsBO , from 5 to 1000 K // *Thermochimica Acta*. 1988. Vol. 128. P.31–38. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)85348-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)85348-6)
53. Vandeputte R., Khiri D., Lafont C., Cantrel L., Louis F.J. Theoretical investigation of thermochemical properties of cesium borates species // *Journal of Nuclear Materials*. 2019. Vol. 517. P.63–70. <http://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.01.036>
54. Kozhina E.L., Shultz M. M. Thermodynamic properties of cesium borate melts // *Glass Physical Chemistry*. 1996. Vol. 22, no. 4. P.477–484.
55. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Belousova O.L., Grishchenko L.V. Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of Components in the $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System at High Temperatures // *Glass Physics and Chemistry*. 2006. Vol. 32, no. 1. P.55–62. <http://doi.org/10.1134/S108765960601007X> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Белоусова О.Л., Грищенко Л.В. Фазовые равновесия и термодинамические свойства компонентов системы $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при высоких температурах // *Физика и химия стекла*. 2006. Т. 32, № 1. С. 80–89].
56. Plotnikov E.N., Stolyarova V.L. Calculation of the thermodynamic properties of glasses and melts in the $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system in the framework of the generalized lattice theory of associated solutions // *Glass Physics and Chemistry*. 2006. Vol.32, no. 2. P.181–190. <http://doi.org/10.1134/S1087659606020106> [Плотников Е.Н., Столярова В.Л. Термодинамические свойства стекол и расплавов системы $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, рассчитанные на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов // *Физика и химия стекла*. 2006. Т. 32, № 2. С. 251–264].
57. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Plotnikov E.N. Mass Spectrometric Investigation of the Thermodynamic Properties of Glass Melts in the $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System at High Temperatures // *Glass Physics and Chemistry*. 2006. Vol.32, no.5. P.543–549. <http://doi.org/10.1134/S1087659606050087> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Плотников Е.Н. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Физика и химия стекла*. 2006. Т. 32, № 5. С. 742–752].
58. Plotnikov E.N., Stolyarova V.L. Simulation of the Thermodynamic Properties of Glass Melts in the $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System in the Concentration Range 0.06–0.50 Mole Fractions of Cs_2O at a Temperature of 1020 K // *Glass Physics and Chemistry*. 2006. Vol.32, no. 5. P.550–564. <http://doi.org/10.1134/S1087659606050099> [Плотников Е.Н., Столярова В.Л. Моделирование термодинамических свойств расплавов стекол системы $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при 1020 К в области составов 0.06–0.5 мол. дол. Cs_2O // *Физика и химия стекла*. 2006. Т. 32, № 5. С. 753–772].
59. Stolyarova V.L. Thermodynamic properties and structure of ternary silicate glass-forming melts: experimental studies and modeling // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. Vol.354, no. 12–13. P.1373–1377. <http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.087>
60. Odoj R., Hilpert K. ChemInform Abstract: Mass spectrometric investigations of the evaporation of crystalline compounds of the system cesium oxide-alumina-silica. Part II. The cesium aluminum silicate compounds CsAlSiO_4 and $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ // *Zeitschrift fur Naturforschung — Section A Journal of Physical Sciences*. 1980. Vol. 35. P.9. <http://doi.org/10.1002/chin.198018020>
61. Казенас Е. К., Астахова Г. К., Самойлова И. О. Масс-спектрометрическое исследование сублимации молибдата цезия // *Известия Российской академии наук. Металлы*. 1997. № 4. С. 38–40.

62. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Masaki K., Costa D. Vaporization and thermodynamics of the $\text{Cs}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ system studied using high-temperature mass spectrometry // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2021. Vol. 35, no. 12. Art. e9097. <http://doi.org/10.1002/rcm.9097>
63. Johnson I. Mass spectrometric study of the cerium and sodium Molybdates // *Journal of Physical Chemistry*. 1975. Vol. 79, no. 7. P. 722–726. <https://doi.org/10.1021/j100574a012>
64. Yamawaki M., Oka T., Yasumoto M., Sakurai H. J. Thermodynamics of vaporization of cesium molybdate by means of mass spectrometry // *Journal of Nuclear Materials*. 1993. Vol. 201. P. 257–260. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(93\)90181-W](https://doi.org/10.1016/0022-3115(93)90181-W)
65. Kazenas E. K., Samoilova I. O., Astakhova G. K. Mass-spectrometric investigation of the sublimation of cesium molybdate // *Russian Metallurgy (Metally)*. 1997. Vol. 4. P. 39–42.
66. Lopatin S. I., Semenov G. A., Pilyugina T. S. Thermochemical study of gaseous salts of oxygen-containing acids: III. Germanium molybdate GeMoO_4 // *Russian Journal of General Chemistry*. 2000. Vol. 70, no. 4. P. 493–495.
67. Казенас Е. К., Астахова Г. К., Петров А. А., Самойлова И. О. Масс-спектрометрическое исследование термодинамики сублимации вольфрамата цезия // *Известия Российской академии наук. Металлы*. 2001. № 6. С. 14–16.
68. Лопатин С. И., Семенов Г. А., Пилюгина Т. С. Масс-спектрометрическое исследование испарения висмутатов натрия и цезия // *Журнал общей химии*. 1999. Т. 69, № 8. С. 1283–1287. <https://doi.org/10.1023/A:1023486523042>
69. Lopatin S. I., Shugurov S. M., Stolyarova V. L., Tyurnina N. G. Thermodynamic Properties of Silicate Glasses and Melts: II. 1 System SrOSiO_2 // *Russian Journal of General Chemistry*. 2006. Vol. 76, no. 12. P. 1878–1884. <http://doi.org/10.1134/S1070363206120073> [Лопатин С. И., Шугуров С. М., Столярова В. Л., Тюрнина Н. Г. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов. II. Система $\text{SrO}-\text{SiO}_2$ // *Журнал общей химии*. 2006. Т. 76, № 12. С. 1966–1973].
70. Kou T., Asano M. Mass spectrometric study of vaporization in the $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$ // *High Temperature Science*. 1987. Vol. 24, no. 1. P. 1–19.
71. Asano M., Kou T. J. Thermochemical properties of $\text{SrBO}_2(\text{g})$ and $\text{SrB}_2\text{O}_4(\text{s})$ // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 1988. Vol. 20, no. 10. P. 1149–1156. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(88\)90098-5](https://doi.org/10.1016/0021-9614(88)90098-5)
72. Asano M., Kou T. J. Thermochemical properties of $\text{SrSiO}(\text{g})$ and $\text{SrBO}_2(\text{g})$ // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 1990. Vol. 22, no. 12. P. 1223–1230. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(90\)90116-8](https://doi.org/10.1016/0021-9614(90)90116-8)
73. Kou T., Asano M. Vaporization in the $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$ system // *Bulletin Institute of Atomic Energy Kyoto University*. 1988. Vol. 73, no. 3. P. 49.
74. Kou T., Asano M. Enthalpy of formation and dissociation energy for SrBO_2 // *Bulletin Institute of Atomic Energy Kyoto University*. 1988. Vol. 73, no. 3. P. 50.
75. Asano M., Kou T. Vaporization and thermochemical properties in the $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ system // *High Temperature Science*. 1990. Vol. 29, no. 12. P. 171–187. <https://doi.org/10.1111/j.1440-1819.1990.tb00472.x>
76. Asano M., Kou T. Formation enthalpies of alkaline-earth borates // *Bulletin Institute of Atomic Energy Kyoto University*. 1988. Vol. 74. P. 56.
77. Asano M., Kou T. Thermochemical properties of alkaline-earth metaborate vapors // *Bulletin Institute of Atomic Energy Kyoto University*. 1988. Vol. 74. P. 57.
78. Asano M., Kou T. J. Thermochemical properties of $\text{BaBO}_2(\text{g})$ and $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6(\text{s})$ // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1989. Vol. 21, no. 8. P. 837–845. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(89\)90031-1](https://doi.org/10.1016/0021-9614(89)90031-1)
79. Lopatin S. I., Semenov G. A., Baranovskii V. I., Shugurov S. M., Sizov V. V. Thermochemical study of gaseous salts of oxygen-containing acids: IX. Calcium and strontium metaborates // *Russian Journal of General Chemistry*. Vol. 71. P. 1342–1346. <https://doi.org/10.1023/A:1013985415142>
80. Lopatin S. I., Stolyarova V. L., Tyurnina N. G., Tyurnina Z. G. Thermodynamic Properties of Melts of $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ Systems // *Russian Journal of General Chemistry*. 2006. Vol. 76, no. 11. P. 1687–1692. <http://doi.org/10.1134/S1070363206110016> [Лопатин С. И., Столярова В. Л., Тюрнина Н. Г., Тюрнина З. Г. Термодинамические свойства расплавов систем $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ // *Журнал общей химии*. 2006. Т. 76, № 11. С. 1761–1767].

81. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Tyurnina N.G. A mass spectrometric study of evaporation processes and thermodynamic properties of SrO-SiO₂ melts // *Doklady Physical Chemistry*. 2006. Vol. 411, no. 1. P. 309–311. <http://doi.org/10.1134/S0012501606110054>
82. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina N.G. Thermodynamic Properties of Gaseous Strontium Silicates // *Doklady Physical Chemistry*. 2006. Vol. 411. Part 1. P. 315–316. <http://doi.org/10.1134/S0012501606110078> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шугуров С.М., Тюрина Н.Г. Термодинамические свойства газообразных силикатов стронция // Доклады Академии наук. 2006. Т. 411, № 3. С. 1–2].
83. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shilov A.L. Thermodynamic Properties of Silicate Glasses and Melts: VI.1 System SrO-B₂O₃-SiO₂ // *Russian Journal of General Chemistry*. 2009. Vol. 79, no. 9. P. 1778–1784. <http://doi.org/10.1134/S1070363209090035> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шилов А.Л. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов: VI. Система SrO-B₂O₃-SiO₂ // Журнал общей химии. 2009. Т. 79, № 9. С. 1422–1429].
84. Lopatin S.I., Semenov G.A., Shugurov S.M. Thermochemical Study of Gaseous Salts of Oxygen-containing Acids: XIII. Molybdates and Tungstates of Alkaline-Earth Metals // *Russian Journal of General Chemistry*. 2003. Vol. 73. P. 169–175. <https://doi.org/10.1023/A:1024767332732>
85. Kazenas E. K., Tsvetkov Yu.V., Samoilova I. O., Astakhova G. K., Volchenkova V. A. Thermodynamics of strontium molybdate sublimation // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2008. Vol. 104. P. 104–106. <https://doi.org/10.1134/S0036029508020031>
86. Kazenas E. K., Tsvetkov Yu.V., Astakhova G. K., Samoilova I. O., Volchenkova V. A. Thermodynamics of strontium tungstate evaporation // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2007. P. 105–108. <https://doi.org/10.1134/S0036029507020036>
87. Lopatin S.I., Semenov G. A. Thermochemical study of gaseous salts of oxygen-containing acids: XI. alkaline-earth metal titanates // *Russian Journal of General Chemistry*. 2001. Vol. 71. P. 1522–1526. <https://doi.org/10.1023/A:1013922229932>
88. Rangel-Salinas E., Pisch A., Chatillon C., Bernard C. Mass spectrometric determination of SrO activity in the SrO-TiO₂ system // *ECS Transactions*. 2007. Vol. 3. P. 87–98.
89. Semenov G. A., Lopatin S.I. Rus. Thermochemical study of gaseous salts of oxygen-containing acids: VII. Alkaline-earth metal niobates] // *Russian Journal of General Chemistry*. 2001. Vol. 71. P. 828–832. <https://doi.org/10.1023/A:1012354612508>
90. Shugurov S.M., Lopatin S.I. Thermodynamics of gaseous cobaltates CaCoO₂, SrCoO₂ and BaCoO₂ // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2005. Vol. 37. P. 715–719. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.08.014>
91. Shugurov S.M., Lopatin S.I. Thermochemical study of gaseous salts of oxygen-containing acids: XX. Phosphates of beryllium and beryllates of alkaline-earth metals // *Russian Journal of General Chemistry*. 2006. Vol. 76. P. 871–874. <https://doi.org/10.1134/S1070363206060053>
92. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Selyutin A.A., Vorozhtcov V.A., Shugurov S.M. Vaporization and thermodynamic properties of SrO-Al₂O₃ ceramics at high temperatures // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022. Vol. 67, no. 12. P. 2077–2083. <http://doi.org/10.1134/S0036023622601428> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Селютин А.А., Ворожцов В.А., Шугуров С.М. Испарение и термодинамические свойства керамики на основе системы SrO-Al₂O₃ при высоких температурах // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67, № 12. С. 1866–1873. <http://doi.org/10.31857/S0044457X22601110>].
93. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Selyutin A. A., Shugurov S.M., Shilov A. L., Stolyarov V.A., Almjashv V.I. Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties of SrO-Al₂O₃ melts at high temperatures // *Rapid Communication in Mass Spectrometry*. 2023. Vol. 37, no. 5. Art. e9459. (2022) <https://doi.org/10.1002/rcm.9459>
94. Peck D.-H., Hilpert K. J., Miller M. Vaporization and thermodynamic activities in La_{0.80}Sr_{0.2-x}Ca_xCrO_{3-Δ}, x = 0.05, 0.10, and 0.15, investigated by Knudsen effusion mass spectrometry // *Journal of Electrochemical Society*. 2001. Vol. 148. P. A657–A661.
95. Арячков И.Ю., Столярова В.Л., Шульц М.М. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств системы BaO-B₂O₃ // V Уральская конференция по высокотемпературной физической химии и электрохимии: тез. докл. Т. 1. Свердловск, 31 октября — 2 ноября 1989 г. Свердловск: Урал. отд-ние РАН, 1989. С. 11.

96. Stolyarova V.L., Archakov I. Yu., Shultz M. M. Mass spectrometric study of vaporization behaviour and thermodynamic properties of the BaO-B₂O₃ system // Proceedings of the Sundaram Symposium / ed. by C. K. Mathews. Kalpakkam: Indian Institute of Metals, 1991. P. 429–431.
97. Cordfunke E. H. P., Konings R. J. M., Laan R. R., Ouweltjes W. The thermochemical properties of Ba₃B₂O₆(s) // The Journal of Chemical Thermodynamics. 1993. Vol. 25, no. 3. P. 343–347. <https://doi.org/10.1006/jcht.1993.1034>
98. Lopatin S. I., Semenov G. A., Shugurov S. M. Thermochemical study of salts of oxygen-containing acids in the gas phase: VI. Barium metaborates // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2001. Vol. 71. P. 61–66. <https://doi.org/10.1023/A:1012329406263>
99. Cordfunke E. H. P., Groen C. P., Huntelaar M. E., Alexander C. A., Ogden J. S. The thermochemical study of gaseous BaSiO₃ // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2000. Vol. 32, no. 7. P. 839–845. <https://doi.org/10.1006/jcht.1999.0635>
100. Lopatin S. I., Shugurov S. M., Stolyarova V. L., Tyurnina Z. G. Thermodynamic properties of the gaseous barium silicates BaSiO₂ and BaSiO₃ // Journal of Chemical Thermodynamics. 2006. Vol. 38, no. 12. P. 1706–1710. <http://doi.org/10.1016/j.jct.2006.03.005>
101. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Tyurnina Z. G. Thermodynamic Properties of Gaseous Barium Silicates // Doklady Physical Chemistry. 2006. Vol. 407. Part 2. P. 85–87. <http://doi.org/10.1134/S0012501606040014> [Столярова В. Л., Лопатин С. И., Шугуров С. М., Тюрнина З. Г. Термодинамические свойства газообразных силикатов бария // Доклады Академии наук. 2006. Т. 407, № 4. С. 492–495].
102. Tyurnina Z. G., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Plotnikov E. N. Mass spectrometric study of evaporation processes and thermodynamic properties of BaO-SiO₂ melts // Doklady Physical Chemistry. 2006. Vol. 409. P. 186–187. <http://doi.org/10.1134/S0012501606070037> [Тюрнина З. Г., Столярова В. Л., Лопатин С. И., Плотников Е. Н. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств расплавов системы BaO-SiO₂ // Доклады Академии наук. 2006. Т. 409, № 1. С. 71–72].
103. Tyurnina Z. G., Lopatin S. I., Stolyarova V. L. Thermodynamic Properties of Silicate Glasses and Melts: IV. 1 System BaO-B₂O₃-SiO₂ // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2008. Vol. 78, no. 1. P. 14–18. <http://doi.org/10.1134/S1070363208010039> [Тюрнина З. Г., Лопатин С. И., Столярова В. Л. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов IV. Система BaO-B₂O₃-SiO₂ // Журнал общей химии. 2008. Т. 78, № 1. С. 17–21. <http://doi.org/10.1007/s11176-008-1003-4>].
104. Lopatin S. I., Shugurov S. M., Semenov G. A. Thermochemical study of gaseous salts of oxygen-containing acids: XIV. Barium and chromium phosphates // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2003. Vol. 73. P. 1866–1869. <https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000025144.27676.f8>
105. Kazenas E. K., Tsvetkov Yu. V., Samoilova I. O., Astahova G. K., Petrov A. A. Mass spectrometric study of sublimation thermodynamics of barium molybdate // Russian Metallurgy (Metally). 2003. no. 1. P. 10–13.
106. Kazenas E. K., Tsvetkov Yu. V., Samoilova I. O., Astahova G. K., Petrov A. A., Volchenkova B. A. Mass-spectrometric study of the thermodynamics of barium tungstate evaporation // Russian Metallurgy (Metally). 2003. No. 4. P. 318–321.
107. Lopatin S. I., Shugurov S. M., Semenov G. A. Thermodynamics of gaseous barium chromates // Doklady Physical Chemistry. 2002. Vol. 396, no. 4–6. P. 255–256. <https://doi.org/10.1023/A:1020703116792>
108. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Shugurov S. M. Thermodynamic properties of gaseous strontium and barium ferrates // Doklady Physical Chemistry. 2004. Vol. 397, no. 1–3. P. 158–160. <http://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000035403.25942.96> [Столярова В. Л., Лопатин С. И., Шугуров С. М. Термодинамические свойства газообразных ферратов стронция и бария // Доклады Академии наук. 2004. Т. 397, № 3. С. 355–357].
109. Lopatin S. I., Shugurov S. M., Panin A. I. Thermodynamics of gaseous barium cerate studied by Knudsen effusion mass spectrometry // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2016. Vol. 30, no. 18. P. 2027–2032. <https://doi.org/10.1002/rcm.7677>
110. Hastie J. W. New techniques and opportunities in high temperature mass spectrometry // Pure and Applied Chemistry. 1984. Vol. 56, no. 11. P. 1583–1600. <https://doi.org/10.1351/pac198456111583>

111. Stolyarova V.L. Vaporization processes and thermodynamic properties of oxide systems studied by high temperature mass spectrometry // ECS Transactions. 2013. Vol. 46, no. 1. P. 55–67. <http://doi.org/10.1149/04601.0055est>

112. Столярова В.Л., Лопатин С.И. Термодинамические свойства боросиликатных расплавов, содержащих щелочноземельные оксиды // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 1. С 98–101.

113. Shilov A.L., Stolyarova V.L. Simulation of Thermodynamic Properties of Borosilicate Melts Containing Alkaline-Earth Metal Oxides // Russian Journal of General Chemistry. 2010. Vol. 80, no. 12. P. 2414–2424. <http://doi.org/10.1134/S1070363210120030> [Шилов А.Л., Столярова В.Л. Моделирование термодинамических свойств боросиликатных расплавов, содержащих оксиды щелочноземельных металлов // Журнал общей химии. 2010. Т. 80, № 12. С. 1952–1962].

114. Vorozhtcov V.A., Yurchenko D.A., Almjashhev V.I., Stolyarova V.L. Phase Equilibriums in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ System: Calculation and Experiment // Glass Physics and Chemistry. 2021. Vol. 47, no. 5. P. 417–426. <http://doi.org/10.1134/S1087659621050175> [Ворожцов В. А., Юрченко Д. А., Альмяшев В. И., Столярова В. Л. Фазовые равновесия в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$: расчет и эксперимент // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47, № 5. С. 504–517].

115. NUCLEA: Thermodynamic Database for Nuclear Applications. URL: <http://thermodata.online.fr/nuclea.html> (дата обращения: 05.05.2023).

116. Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S., Bottomley P., Brissoneau L., Cheynet B., Fischer E., Journeau C., Kiselova M., Mezentseva L., Pilso P., Wiss T. Improvement of the European thermodynamic database NUCLEA // Progress in Nuclear Energy. 2010. Vol. 52, no. 1. P. 84–96. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2009.09.014>

117. Thermodynamics of Advanced Fuels - International Database (TAF-ID) // Nuclear Energy Agency. URL: https://www.oecd-nea.org/jcms/pl_24703/thermodynamics-of-advanced-fuels-international-database-taf-id (дата обращения: 05.05.2023).

Глава 6

Термодинамические свойства керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии

В последние годы значительно увеличилось число публикаций как в нашей стране, так и за рубежом, относящихся к все более расширяющемуся применению керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов [1]. Это обусловлено необходимостью ее использования при выборе материалов керамических форм при литье лопаток газотурбинных двигателей нового поколения с использованием жаропрочных сплавов [2–6]; для перспективных термобарьерных покрытий [7–12]; в различных областях атомной энергетики, в частности для длительного ядерно-безопасного хранения плутония, включая отходы [13, 14], а также в микроэлектронике в качестве альтернативного диэлектрика для замены диоксида кремния [15].

Ранее в монографии [16] убедительно показано, что диоксид гафния в комбинации с оксидами редкоземельных элементов может позволить получить перспективную высокотемпературную керамику для новой техники, значительно превосходящую материалы на основе ZrO_2 : по температурам плавления до 200 К, и термостабильности благодаря более высокой температуре, более 600–700 К, моноклинно-тетрагонального превращения HfO_2 . Это превращение у HfO_2 находится в такой области, где связанные с ним объемные изменения не вызывают такой опасности растрескивания изделий как у диоксида циркония, так как возникающие напряжения при высоких температурах легче релаксируют в более подвижном материале. Следует также отметить, что само объемное изменение при высоких температурах у оксида гафния составляет лишь 3–4 % и существенно меньше, чем у ZrO_2 (7 %).

Однако разработка новых перспективных составов керамики высшей огнеупорности требует не только информации о структуре и фазовых равновесиях, но и о термодинамических свойствах и процессах испарения этих материалов при высоких температурах. Следует отметить, что преимущественная отгонка стабилизирующих оксидов редкоземельных элементов при длительной эксплуатации этих материалов при высоких температурах может приводить к распаду кубических флюоритоподобных твердых растворов на основе оксида гафния [17, 18]. По этой причине изучение закономерностей испарения рассматриваемой керамики имеет исключительно важное практическое значение.

Немногочисленная информация о фазовых равновесиях и структуре изучаемых систем, имеющаяся в настоящее время в литературе, обсуждается в об-

зорах [1, 19, 20, 21–23], причем обзор [21] приведен в заключение данной главы как наиболее информативный в настоящее время.

Пионерские исследования Белова и Семенова [17, 18, 24, 25], впервые выполненные методом высокотемпературной масс-спектрометрии до температур 3000 К, в которых были изучены процессы испарения и термодинамические свойства систем на основе оксидов гафния, циркония и иттрия, а также последующие работы в этом направлении при изучении систем $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [26], $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [27] и $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [28] обобщены в монографиях [29, 30].

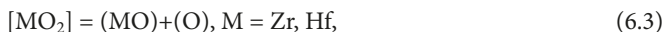
Позднее было проведено высокотемпературное изучение следующих систем $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [31, 32], $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [32], $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [33] и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [34] в значительно более широких интервалах концентраций и температур. Идентификация состава газовой фазы над образцами указанных систем и результаты определения термодинамических свойств (активностей и химических потенциалов компонентов, энергий Гиббса и соответствующих избыточных величин) позволили подтвердить основные тенденции высокотемпературного поведения керамики на основе оксида гафния, отмеченные ранее Семеновым и Беловым [18]. При испарении керамики, содержащей оксиды гафния и редкоземельных элементов, в паре наблюдаются молекулярные формы, отвечающие переходу в газовую фазу соответствующих индивидуальных оксидов, состав пара над которыми неоднократно определен и детально обсуждается в монографиях [35, 36].

Установлено [29–34], что оксиды лантаноидов селективно испаряются из образцов керамики, содержащей оксиды гафния, циркония и редкоземельных металлов, начиная с температуры 2100 К:



где конденсированная и газовая фазы обозначены квадратными скобками и круглыми в круглых скобках, соответственно.

При температурах более 2300 К наблюдалось испарение Y_2O_3 согласно уравнению (5.1). При повышении температуры до 2500 К наблюдалось испарение оксидов циркония и гафния согласно уравнениям:



Найденные значения термодинамических свойств при высоких температурах свидетельствуют в основном об отрицательных отклонениях от идеальности, за исключением системы $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [26], в которой были отмечены положительные отклонения. Термодинамическое описание рассмотренных систем на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов, выполненное методом высокотемпературной масс-спектрометрии, может быть дополнено результатами последних исследований Навротской с коллегами с использованием метода высокотемпературной калориметрии растворения [37–39]. В этих работах были получены уникальные высокотемпературные термодинамические данные

об энтальпиях образования соединений в системах на основе оксида гафния, содержащих оксиды гадолиния, лантана и иттрия.

Известно, что для разработки новых керамических материалов с заданными параметрами необходимы выявление взаимосвязи термодинамических свойств со структурой и развитие теоретических методов, необходимых для их прогнозирования. Ранее Беловым [17] было показано, что найденные значения термодинамических свойств бинарных твердых растворов, содержащих оксид гафния, могут быть описаны в рамках теории регулярных растворов. Однако Ли и Навротская [39] отмечают, что моделирование рассматриваемых систем требует более сложных подходов, для которых необходима более подробная информация о структуре и термодинамических свойствах при высоких температурах. В дальнейшем, по-видимому, наличие более полного набора термодинамических данных, полученных методом высокотемпературной масс-спектрометрии для описания систем на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов, позволит применить для оптимизации фазовых диаграмм рассматриваемых систем подход CALPHAD. Корректность этого подхода была проиллюстрирована недавно при термодинамическом рассмотрении высокотемпературных равновесий в системах $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [40] и $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [41, 42].

Потенциальные возможности полуэмпирических и статистико-термодинамических подходов для расчета и прогнозирования термодинамических свойств систем на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов будут рассмотрены далее.

Необходимо отметить, что результаты изучения термодинамических свойств систем на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов безусловно не ограничиваются в настоящее время потенциальными возможностями метода высокотемпературной масс-спектрометрии, несмотря на бесспорные достоинства этого метода для проведения исследований до температур 3000 К.

Концентрационные зависимости энтальпий образования из оксидов твердых растворов в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, как и ранее в [39], были определены методом высокотемпературной калориметрии растворения в работе [37], но только для температуры 298 К. В этой работе методом дифференциально-сканирующей калориметрии была также найдена энтальпия кристаллизации образца, содержащего $\text{Sm}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{O}_{1.8}$. Методом капельной калориметрии [43] были определены изменения энтальпии твердого раствора со структурой флюорита состава $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ при повышении температуры от 298 до 1700 К, а также получено уравнение температурной зависимости изменения энтальпии $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в указанном диапазоне. С использованием литературных данных о изобарной теплоемкости при 298 К и абсолютной энтропии $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ при 298 К, найденной по методу Неймана-Коппа, были рассчитаны теплоемкости, абсолютные энтропии и приведенные потенциалы Гиббса в интервале температур 300–1700 К.

Термодинамические свойства системы $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при высоких температурах ограничиваются исследованиями только соединения $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Как показано в работе [44] при определении коэффициентов температуропроводности

и теплопроводности гафната лантана в диапазоне температур 600–1300 К и соответствующих характеристик гафната европия, для последнего характерны более высокие значения этих величин по сравнению с $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Температуропроводность $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора при температурах 298–973 К была изучена методом лазерной вспышки [45]. Как и ранее [44], при повышении температуры коэффициент температуропроводности $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ уменьшался. Однако значения коэффициента температуропроводности $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, полученные в работе [45], в 1.5–2 раза превышали соответствующие величины, найденные ранее [44]. Изменения энтальпии, теплоемкости, абсолютные энтропии и приведенные потенциалы Гиббса $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в интервале температур от 298 К до 1700 К были определены также в [43] с использованием аналогичного подхода, как и при исследовании $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$.

Температура начала кристаллизации и энтальпия кристаллизации образца $\text{Gd}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{O}_{1.8}$ были определены методом дифференциально-сканирующей калориметрии [37]. Температурные зависимости коэффициентов температуро- и теплопроводности при температурах 600–1300 К, величины которых превышали соответствующие значения для $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, были получены в [44].

Термодинамические свойства системы $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ в широком диапазоне концентраций при высоких температурах ранее не изучались. Однако имеется информация о термодинамическом описании отдельных образцов этой системы [37, 43, 46, 47]. В [25] Методом ДСК были найдены температура начала кристаллизации и энтальпия кристаллизации образца состава $\text{Dy}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{O}_{1.8}$ [37]. Температурные зависимости теплоемкостей, абсолютных энтропий и приведенных потенциалов Гиббса $\text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой флюорита были определены в интервале температур 298–800 К также методом ДСК [46]. Применение метода капельной калориметрии [43] позволило расширить эту информацию до температуры 1700 К. Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции была определена температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения $\text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в интервале 298–1973 К [46]. Данные о полученных величинах теплоемкости $\text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ при высоких температурах были подтверждены методом лазерной вспышки [47], где была также проиллюстрирована независимость коэффициента теплопроводности $\text{Dy}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ от температуры в интервале от 298 до 1073 К.

Обсуждение результатов определения термодинамических свойств и исследования процессов испарения бинарных и многокомпонентных систем на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов, изученных методом высокотемпературной масс-спектрометрии в последние годы проведено в обзорах [22, 23, 48].

Как справедливо отмечалось ранее [19], получить керамику высшей огнеупорности с оптимальными физико-химическими свойствами не всегда удается, используя для синтеза лишь два заранее выбранных оксида. Например, сочетание таких важных физико-химических свойств при разработке материалов, как высокая прочность и низкая теплопроводность или высокая ионная проводимость, невозможно при использовании двухкомпонентных систем, содержащих оксид гафния и один из оксидов редкоземельных элементов, но может быть вполне реально достигнуто при увеличении числа компонентов. Это является одной из причин необходимости и целесообразности изучения термо-

динамических свойств трех- и более компонентных систем на основе оксидов гафния, а также двух и более оксидов редкоземельных элементов.

Рассмотрим более подробно имеющуюся информацию о термодинамических свойствах образцов керамики на основе бинарных и многокомпонентных систем, содержащих оксиды гафния и редкоземельных элементов, которая была получена в последние годы методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Обсуждение будет проведено в следующих системах:

- бинарные системы — $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [49], $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [31, 32], $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [50], $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [32, 51], $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [28, 33] и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [52], $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [33];
- трехкомпонентные иттриево-гафнатные системы с оксидом лантаноида: $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [53], $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [54] и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [55];
- трехкомпонентные цирконатно-гафнатные системы с оксидом лантаноида: $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [56], $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [57] и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [34, 58];
- четырехкомпонентные системы: $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [59], $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [59] и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [60].

В табл. 6.1–6.3 приведены состав пара и термодинамические свойства керамики на основе оксидов редкоземельных элементов и гафния, изученные в настоящее время методом высокотемпературной масс-спектрометрии в бинарных, трехкомпонентных и четырехкомпонентных системах соответственно [31–34, 49–60]. В табл. 6.3 даны также парциальные давления молекулярных форм пара и потери массы при испарении образцов керамики на основе систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [59], $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [59] и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [60], полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии и рассчитанные в [23].

Таблица 6.1. Состав пара и термодинамические свойства, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии в образцах керамики на основе бинарных систем, содержащих оксиды редкоземельных элементов и гафния, и на основе системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, в указанных температурных интервалах [23, 28, 32, 33, 49, 50–52]

Система	Температурный интервал, К	Состав пара	Термодинамические свойства	Ссылки
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2190–2447	LaO, O	$p_i, \Delta_v H_i, a_i, \Delta\mu_i, \Delta G, \Delta G^E$	[49]
	2337	LaO, O	$p_i, a_i, \Delta G, \Delta G^E$	[49]
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2222–2650	$\text{SmO}, \text{Sm}, \text{O}$	$p_i, \Delta_v H_i, a_i, \Delta\mu_i, \Delta G, \Delta G^E$	[50]
$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2630	$\text{GdO}, \text{YO}, \text{O}$	$p_i, a_i, \Delta\mu_i, \Delta G, \Delta G^E$	[32, 51]
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2735	$\text{YO}, \text{O}, \text{HfO}$	p_i	[28, 33]
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	2349–2660	$\text{YO}, \text{O}, \text{ZrO}, \text{ZrO}_2$	$p_i, \Delta_v H_i, a_i, \Delta\mu_i, \Delta G, \Delta G^E$	[52]

Примечания: p_i — парциальное давление i -го компонента пара, $\Delta_v H_i$ — энтальпия испарения i -го компонента пара, a_i — активность i -го компонента, $\Delta\mu_i$ — химический потенциал i -го компонента, ΔG — энергия Гиббса при смешивании, ΔG^E — избыточная энергия Гиббса.

Таблица 6.2. Состав пара и термодинамические свойства, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии в образцах керамики на основе трехкомпонентных систем, содержащих оксиды редкоземельных элементов и циркония и гафния в указанных температурных интервалах [23, 34, 53–58]

Система	Температурный интервал, К	Состав пара (в порядке убывания p_i)	Термодинамические свойства	Ссылки
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2337	LaO , O , YO	p_i , a_i , ΔG , ΔG^E	[53]
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2373	SmO , O , Sm , YO	p_i , a_i , ΔG , ΔG^E	[54]
$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2500	GdO , O , YO	p_i , a_i , ΔG , ΔG^E	[55]
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$	2319–2530	SmO , O , Sm	p_i , a_i , $\Delta\mu_i$, ΔH_i , ΔG^E	[56]
$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$	2600	GdO , O , ZrO , HfO , ZrO_2	p_i , a_i , $\Delta\mu_i$, ΔG^E	[57]
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$	2660	YO , O , ZrO , ZrO_2 , HfO	p_i , a_i , $\Delta\mu_i$, ΔH , ΔG , ΔG^E	[34, 58]

В результате высокотемпературного масс-спектрометрического исследования показано [61], что в образцах керамики на основе системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при температуре 2452 К наблюдаются отрицательные отклонения от идеальности, о чем свидетельствуют значения активностей Sm_2O_3 и ZrO_2 , приведенные на рис. 6.1. Установлено, что полученные концентрационные зависимости активностей компонентов и избыточной энергии Гиббса в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при температуре 2452 К соответствуют модели субрегулярных растворов.

На рис. 6.2 и 6.3 сопоставлены значения избыточной энергии Гиббса в образцах керамики на основе систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ (1), $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ (2), $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ (3), $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ (4) и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (1), $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (2), $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (3) соответственно, при температуре 2373 К, определенные методом высокотемпературной масс-спектрометрии [50].

Как следует из приведенных зависимостей избыточной энергии Гиббса в рассматриваемых бинарных системах, наблюдаются корреляции между электронным строением иона лантаноида и степенью отрицательного отклонения от идеального поведения в системах на основе оксида гафния и оксида иттрия.

В табл. 6.2 приведены состав пара и термодинамические свойства керамики на основе оксидов редкоземельных элементов и гафния, изученные в настоящее время методом высокотемпературной масс-спектрометрии в трехкомпонентных системах [23, 34, 53–58].

На рис. 6.4 приведена характерная для трехкомпонентных систем, содержащих оксиды гафния, редкоземельного металла и иттрия, изотерма испарения керамики на основе системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при 2337, 2560 и 2700 К, полученная методом полного изотермического испарения [53, 62].

Рисунок 6.5 иллюстрирует направление изменения состава образцов в конденсированной фазе системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ как следствие селективного испарения La_2O_3 и Y_2O_3 при 2337 К [53, 62].

Таблица 6.3. Парциальные давления пара (p_i) LnO (Ln = La, Sm), Sm и O при испарении образцов керамики на основе систем $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, определенные методом высокотемпературной масс-спектрометрии [59], и рассчитанные величины соответствующих скоростей испарения ($q/[t \times s]$) [23]

№ образца	Мольная доля по анализу					T, K	p_i согласно [59], Pa			$q/[t \times s]$, $g/[s \times m^2]$
	La_2O_3	Sm_2O_3	Y_2O_3	ZrO_2	HfO_2		LnO	Sm	O	
1	0.12	–	0.20	0.43	0.25	2339	0.37 ± 0.06	–	0.06 ± 0.01	0.40 ± 0.06
						2348	0.56 ± 0.08	–	0.09 ± 0.01	0.59 ± 0.09
						2404	1.6 ± 0.2	–	0.25 ± 0.04	1.65 ± 0.25
						2401	1.6 ± 0.2	–	0.26 ± 0.04	1.68 ± 0.25
						2459	4.9 ± 0.6	–	0.79 ± 0.10	5.1 ± 0.8
2	0.20	–	0.09	0.43	0.27	2343	0.7 ± 0.1	–	0.11 ± 0.02	0.70 ± 0.11
						2347	0.9 ± 0.1	–	0.14 ± 0.02	0.95 ± 0.14
						2387	2.1 ± 0.3	–	0.34 ± 0.05	2.2 ± 0.3
						2388	2.2 ± 0.3	–	0.36 ± 0.05	2.3 ± 0.4
						2373	0.09 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.039 ± 0.005	0.16 ± 0.02
3	–	0.13	0.20	0.43	0.25	2420	0.20 ± 0.03	0.08 ± 0.01	0.068 ± 0.007	0.30 ± 0.05
4	–	0.19	0.09	0.44	0.28	2415	0.20 ± 0.03	0.10 ± 0.01	0.080 ± 0.008	0.33 ± 0.05
						2452	0.34 ± 0.05	0.13 ± 0.02	0.11 ± 0.01	0.51 ± 0.08
						2445	0.33 ± 0.05	0.15 ± 0.02	0.12 ± 0.01	0.52 ± 0.08
						2398	0.15 ± 0.03	0.05 ± 0.01	0.047 ± 0.007	0.22 ± 0.03
						2411	0.19 ± 0.03	0.08 ± 0.01	0.066 ± 0.007	0.29 ± 0.04
4	–	0.19	0.09	0.44	0.28	2449	0.34 ± 0.05	0.13 ± 0.02	0.12 ± 0.01	0.51 ± 0.08
						2461	0.41 ± 0.06	0.17 ± 0.03	0.14 ± 0.01	0.63 ± 0.09

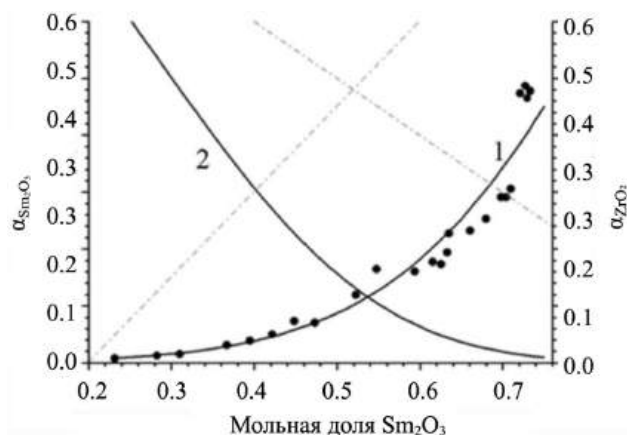


Рис. 6.1. Активности Sm_2O_3 (1) и ZrO_2 (2) в системе Sm_2O_3 - ZrO_2 при температуре 2452 К, определенные методом высокотемпературной масс-спектрометрии [61]

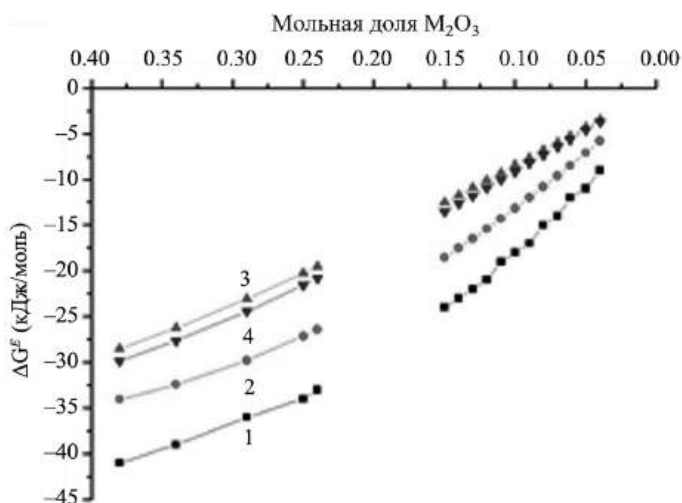


Рис. 6.2. Избыточная энергия Гиббса в системах La_2O_3 - HfO_2 (1), Gd_2O_3 - HfO_2 (2), Nd_2O_3 - HfO_2 (3) Sm_2O_3 - HfO_2 (4), определенная методом высокотемпературной масс-спектрометрии при температуре 2373 К [50]

На рис. 6.6 и 6.7 соответственно сопоставлены значения избыточной энергии Гиббса в образцах керамики на основе систем Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 и Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 при температуре 2373 К [54]. Наблюдаются более отрицательные отклонения от идеального поведения в системе Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 по сравнению с образцами системы Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 , что находит объяснение с точки зрения кислотно-основной концепции. Дальнейшее привлечение для рассмотрения этих различий в рамках обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов, которое будет проведено в следующей главе 6, позволит выявить также

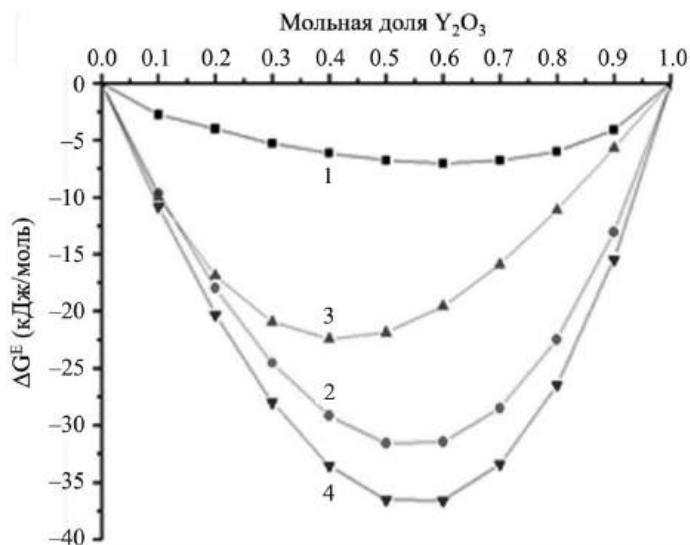


Рис. 6.3. Избыточная энергия Гиббса в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (1), $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (2), $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (3), $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (4), определенная методом высокотемпературной масс-спектрометрии при температуре 2373 К [50]

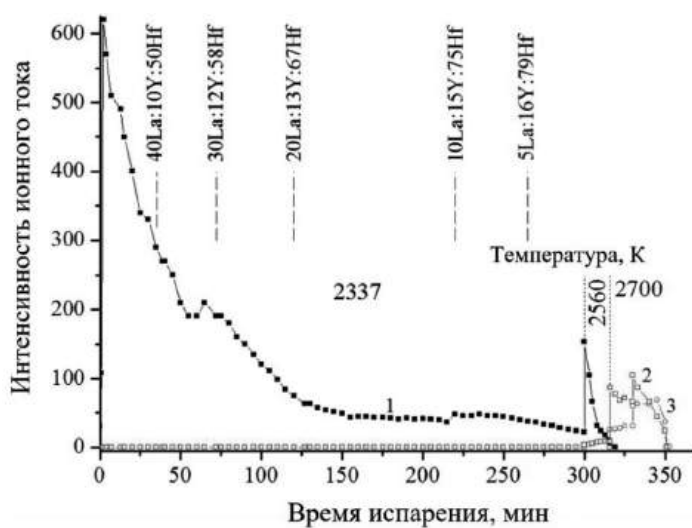


Рис. 6.4. Зависимости ионных токов LaO^+ (1), YO^+ (2) and HfO^+ (3) в масс-спектре пара над образцом керамики на основе системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при 2337, 2560 и 2700 К. На графике верхние индексы соответствуют составу конденсированной фазы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, мол. %, в заданный момент времени, La, Y и Hf соответствуют La_2O_3 , Y_2O_3 and HfO_2 . Расчет изменения состава конденсированной фазы в процессе испарения в изотермических условиях выполнен методом полного изотермического испарения [53, 62]

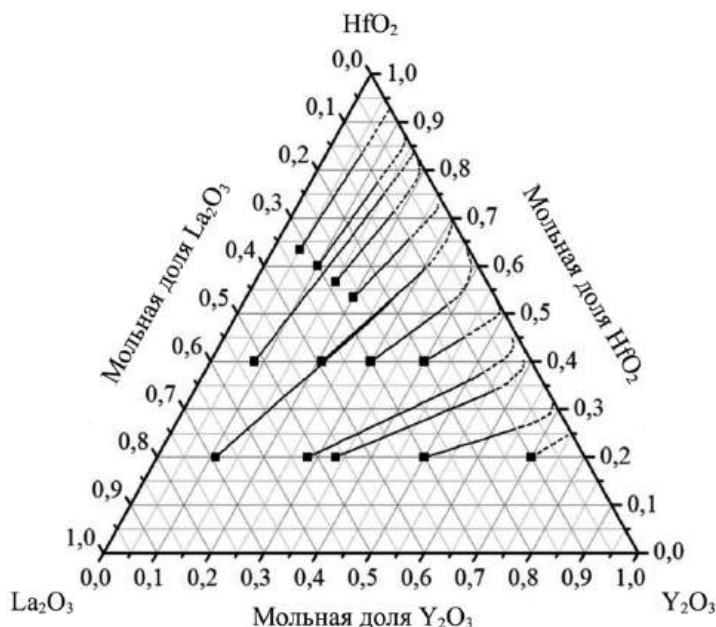


Рис. 6.5. Направления изменения состава образцов в конденсированной фазе системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ как следствие селективного испарения La_2O_3 и Y_2O_3 при температуре 2337 К [53, 62]. Точки соответствуют исходным составам; пунктир — направлением изменения содержания оксидов в образцах системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2337 К

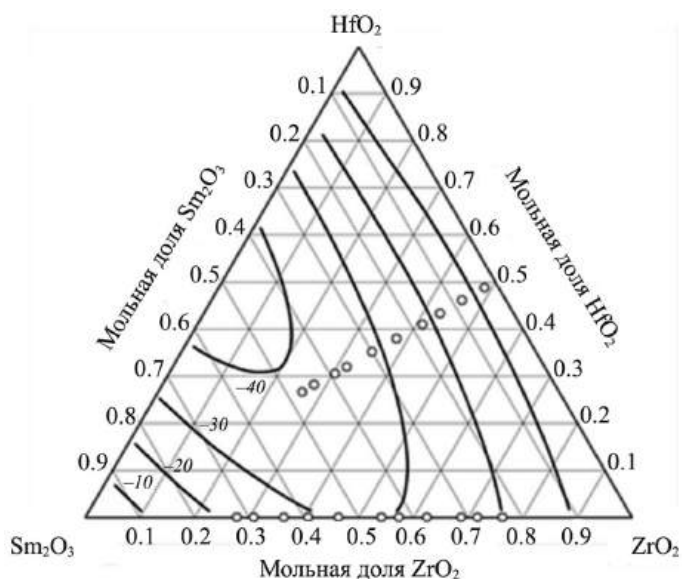


Рис. 6.6. Значения избыточной энергии Гиббса в образцах керамики на основе системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К [54]

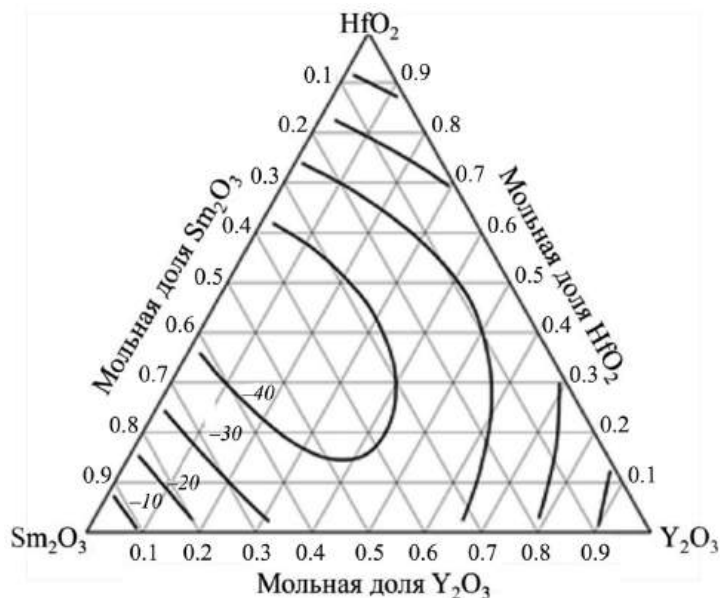


Рис. 6.7. Значения избыточной энергии Гиббса в образцах керамики на основе системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К [54]

особенности структурного описания, поясняющие наблюдаемые величины избыточной энергии Гиббса в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$.

Помимо рассмотренных выше оксидных систем, содержащих La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, а также иттрий и цирконий, с использованием как традиционных, так и разработанных ранее методических подходов для определения термодинамических свойств оксидных систем [29, с.18–30; 48–64] в масс-спектральных термодинамических исследованиях в последние годы уделяется значительное внимание изучению систем, содержащих оксид церия [63–70]. В работе [63] уделено внимание достоверности определения значений парциальных давлений молекулярных форм пара над CeO_2 при его испарении из эффузионных камер, изготовленных из молибдена, тантала и вольфрама. Относительное сечение ионизации газообразной молекулы CeO_2 определено Шугуровым и коллегами [67]. Впервые методом высокотемпературной масс-спектрометрии найдены термодинамические свойства церратов бария, стронция и кальция, а также фосфата церия [64–67]. Проведено высокотемпературное масс-спектрометрическое изучение термодинамических свойств следующих оксидных систем, содержащих оксид церия: BaO-CeO_2 [64], $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [68], $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ [69], а также $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ [70].

Принимая во внимание достоинства метода высокотемпературной масс-спектрометрии для определения потерь массы испаряющегося вещества при высоких температурах, которые обсуждались во второй главе, а также уникальные возможности получения высокотемпературных защитных покрытий на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов, рассмотрим полученные экспе-

риментальные данные о скоростях испарения, включая потери массы, при переходе в газовую фазу компонентов образцов бинарных и многокомпонентных систем на основе указанных оксидов [23].

В последние десятилетия одной из важнейших и актуальнейших задач для обеспечения безопасности космических полетов является разработка ультравысокотемпературных керамических материалов, обеспечивающих безопасность в условиях аэродинамического нагрева, возникающего при входе в атмосферу [71, 72]. Неоднократно показано [29, 71, 73], что именно процессы испарения могут играть определяющую роль при изменении физико-химических характеристик материалов при высокотемпературных воздействиях более 1973 К. Установлено, что введение оксида гафния в керамические материалы [74–76] повышает термическую устойчивость и улучшает механические характеристики, которые крайне необходимы при разработке теплозащитных покрытий для авиационной и аэрокосмической техники [77–80]. Селективное испарение молекулярных форм пара, которое, как показано выше, наиболее характерно для оксидных систем, содержащих гафний и редкоземельные элементы, может являться еще одной проблемой, которую необходимо преодолеть при разработке материалов для высокотемпературных защитных покрытий для сохранения их физико-химических свойств при длительной высокотемпературной эксплуатации. Именно эта проблема была успешно преодолена при выборе бороалюмосиликатного стекла заданного состава при взаимодействии с дисилицидом молибдена [81] и нитридом бора [82], нашедших применение в высокотемпературных защитных покрытиях космического корабля «Буран» при рабочих температурах, не превышающих 1873 К. Выбор химического состава бороалюмосиликатного стекла, с минимальным содержанием оксида алюминия, а также отвечающего составу азеотропа при температуре 1873 К, позволил обеспечить постоянное соотношение скоростей испарения наиболее летучих молекулярных форм пара B_2O_3 , SiO и O_2 . В результате в условиях длительной эксплуатации наблюдалось лишь изменение толщины покрытия при сохранении его физико-химических свойств [29, с. 290–294; 81, 82].

Возрастающие требования к повышению температуры эксплуатации высокотемпературных защитных покрытий диктуют необходимость привлечения все более тугоплавких и труднолетучих химических соединений при их разработке [71]. С этой точки зрения представляют значительный интерес результаты высокотемпературного масс-спектрометрического изучения образцов керамики в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ в температурном интервале 2790–2925 К [34]. Как следует из рис. 6.8–6.11, где приведена динамика испарения компонентов системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и потери массы при испарении образца, содержащего $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2\text{:HfO}_2=0.15:0.60:0.25$, молярных долей, при температурах 2790 К и 2975 К, именно при температуре 2790 К наблюдается постоянное соотношение парциальных давлений наиболее летучих молекулярных форм пара YO:ZrO:HfO в течение 10 часов, рис. 6.9. Это обеспечивает линейное изменение потерь массы при нагревании образца керамики указанного состава при температуре 2790 К, рис. 6.11. Следовательно, можно рекомендовать именно этот состав керамики, содержащей $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2\text{:HfO}_2=0.15:0.60:0.25$, молярных долей,

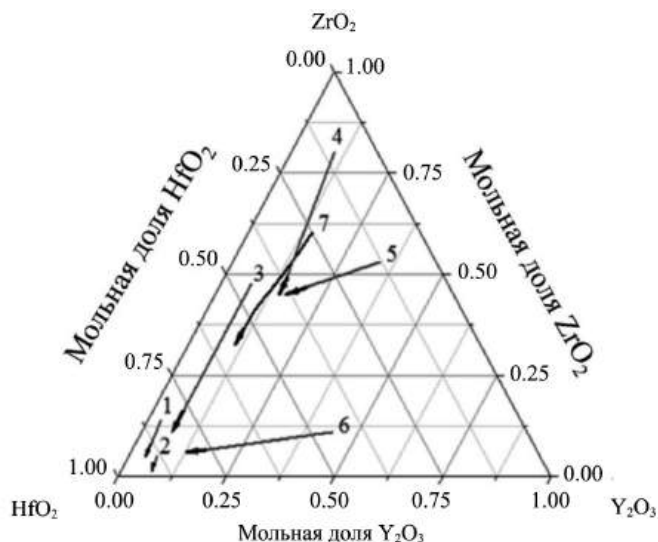


Рис. 6.8. Направления изменений концентраций оксидов при селективном испарении молекулярных форм пара YO , ZrO , HfO и O_2 образцов керамики на основе системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2925 К: 1–6 согласно данным [27], 7 — [34]

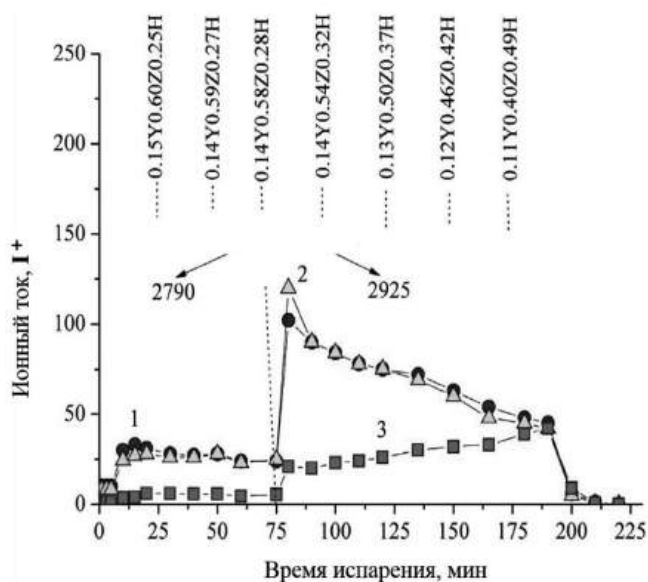


Рис. 6.9. Зависимости ионных токов YO_+ (1), ZrO_+ (2) и HfO_+ (3) в масс-спектре пара над образцом керамики на основе системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, содержащей соответственно 0.15:0.60:0.25, молярных долей, при температурах 2790 К и 2925 К. На графике верхние индексы соответствуют составу конденсированной фазы системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, выжженных в молярных процентах, в заданный момент времени. Y, Zr и Hf соответствуют Y_2O_3 , ZrO_2 и HfO_2 . Расчет изменения состава конденсированной фазы в процессе испарения в изотермических условиях выполнен методом полного изотермического испарения [34, 62]

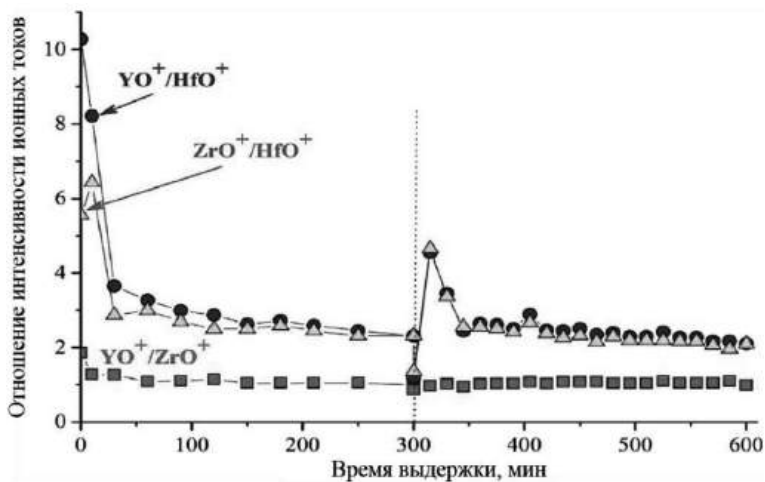


Рис. 6.10. Зависимости соотношения ионных токов YO^+/HfO^+ , $\text{ZrO}^+/\text{HfO}^+$ и YO^+/ZrO^+ в масс-спектре пара над образцом керамики на основе системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, содержащей соответственно 0.15:0.60:0.25, молярных долей, при температуре 2790 К от времени изотермической выдержки [34]

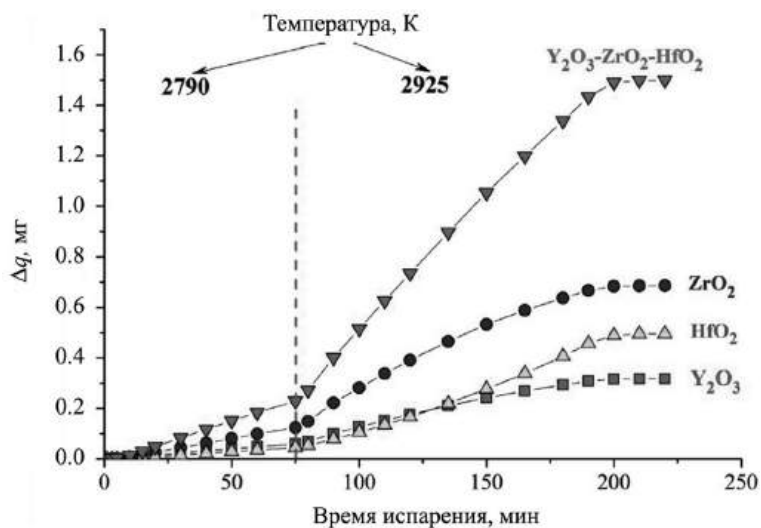


Рис. 6.11. Потери массы при испарении образца керамики, на основе системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, содержащей соответственно 0.15:0.60:0.25, молярных долей, при изотермических выдержках при температурах 2790 К и 2925 К от времени испарения по сравнению с соответствующими величинами для индивидуальных оксидов иттрия, циркония и гафния [34]

для дальнейшей разработки высокотемпературных защитных покрытий на ее основе для дальнейшей длительной эксплуатации при температуре 2790 К [34].

В главе 2 было уделено внимание преимуществам и недостаткам масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена по сравнению с возможностями термогравиметрического анализа для определения потерь массы материалов на основе оксидных систем.

Согласно экспериментальным данным, приведенным в табл. 6.2 [23, 34, 53–58], были рассчитаны скорости испарения керамики на основе систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К, которые приведены на рис. 6.12а,б. Следует отметить, что полученные результаты наиболее наглядно представлены при рассмотрении концентрационной области с постоянным соотношением мольных долей Y_2O_3 к HfO_2 , равным 1, рис. 6.12а, а также при постоянной мольной доле оксида гафния, равной 0,4, рис. 6.12б.

На рис. 6.13 приведены скорости испарения образцов керамики на основе систем $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К в области концентраций с постоянным соотношением мольных долей $\text{ZrO}_2\text{:HfO}_2$, равным 1 [23, 34, 53–58].

Как однозначно установлено, рис. 6.12 и 6.13, добавление оксида циркония в системы, содержащие оксиды редкоземельных металлов и гафния,

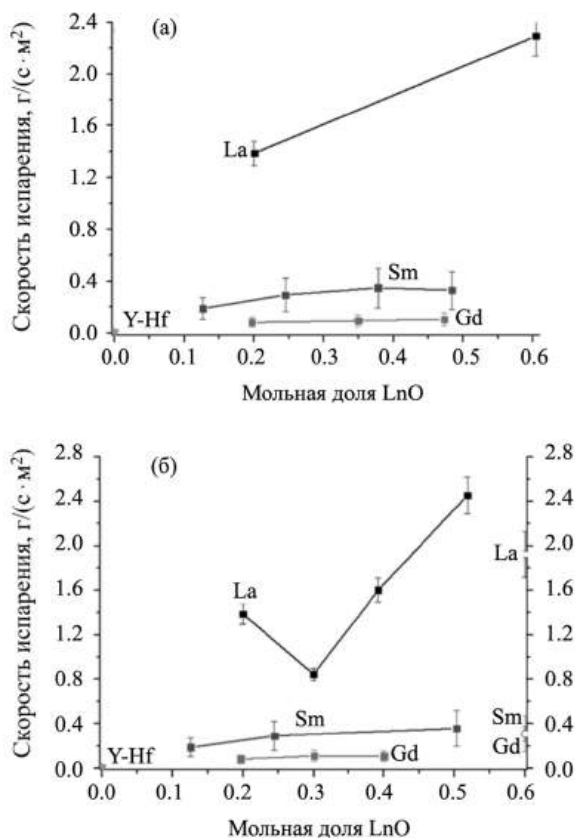
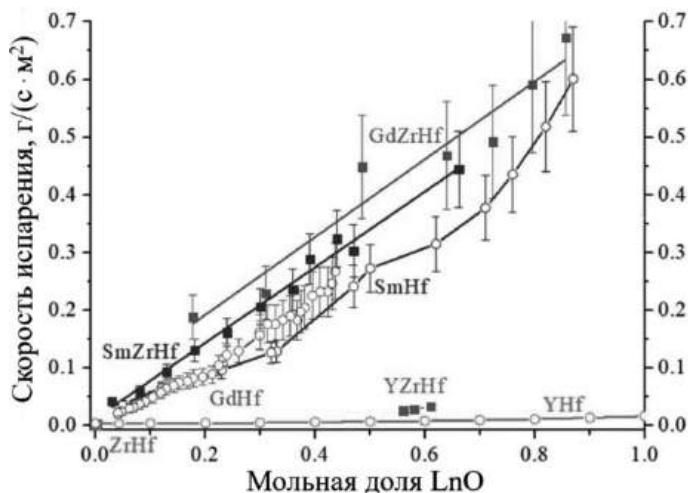


Рис. 6.12. Скорости испарения керамики на основе систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К: (а) концентрационная область с постоянным соотношением мольных долей $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:HfO}_2$, равным 1; (б) концентрационная область при постоянной мольной доле HfO_2 , равной 0,4 [23, 34, 53–58]

Рис. 6.13. Скорости испарения образцов керамики на основе систем $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К в области концентраций с постоянным соотношением молярных долей $\text{ZrO}_2\text{:HfO}_2$, равным 1 [23, 34, 53–58]



приводит к увеличению скорости испарения образцов рассматриваемой трехкомпонентной керамики. Отметим, что величины скоростей испарения рассматриваемых образцов керамики на основе систем $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К в концентрационной области при постоянном соотношении молярных долей $\text{ZrO}_2\text{:HfO}_2$, равным 1, рис. 6.13, могут быть представлены линейными полиномами, включающими мольную долю оксида редкоземельного элемента:

$$\frac{q_{\text{SmZrHf}}}{ts} = (0.012 \pm 0.008) + (0.66 \pm 0.02)x(\text{Sm}_2\text{O}_3), \quad (6.5)$$

$$\frac{q_{\text{GdZrHf}}}{ts} = (0.06 \pm 0.04) + (0.67 \pm 0.07)x(\text{Gd}_2\text{O}_3), \quad (6.6)$$

где $x(\text{Sm}_2\text{O}_3)$ и $x(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ — мольные доли Sm_2O_3 и Gd_2O_3 .

Необходимо подчеркнуть, что в интервале температур 2319–2530 К в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ методом высокотемпературной масс-спектрометрии было идентифицировано только селективное испарение Sm_2O_3 [56]. Образцы керамики на основе систем $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [57], $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [58] и $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [52] были изучены при более высоких температурах, при которых наблюдалось испарение всех компонентов исследуемых систем. Следовательно, найденные скорости испарения в системах $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$, рис. 6.13, соответствуют общим потерям массы из-за испарения всех компонентов рассматриваемых систем, в то время как в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ испарение происходит только из-за Sm_2O_3 . Тем не менее испарение оксидов редкоземельных металлов вносит значительный вклад в общие потери массы образцов при температуре 2373 К, поскольку переход HfO_2 и ZrO_2 в газовую фазу при температуре ниже 2500 К незначителен. Например, для системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ скорость испарения HfO и ZrO составляет всего от 0.5 до 7.1 % от общей скорости испарения образца в зависимости от содержания Gd_2O_3 .

Из проведенного рассмотрения можно сделать три основных вывода. Во-первых, увеличение концентрации оксида редкоземельного элемента приводит к повышению скорости испарения керамики на основе ZrO_2 и HfO_2 . Во-вторых, скорость испарения при одинаковом содержании компонентов уменьшается в следующем ряду: $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2 \approx \text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2 > \text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2 > \text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$. В-третьих, скорость испарения в трехкомпонентных системах, содержащих оксиды редкоземельного металла, циркония и гафния, выше, чем в соответствующих бинарных гафнатных системах, что может быть связано с более высокой летучестью ZrO_2 по сравнению с HfO_2 [29, 30, 35].

В табл. 6.3 приведены парциальные давления молекулярных форм пара и потери массы при испарении образцов керамики на основе систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [59], $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [59] и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [60], полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии и рассчитанные в [23].

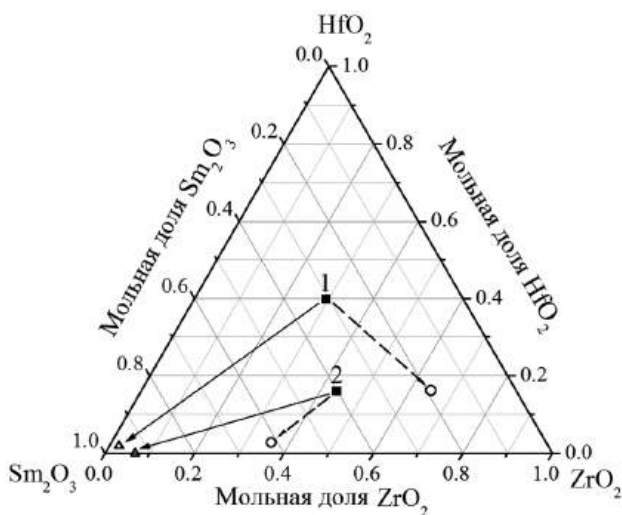
В результате проведенного рассмотрения скоростей испарения четырехкомпонентных систем $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, а также соответствующих бинарных и трехкомпонентных систем, при рассмотрении влияния указанных оксидов на общую скорость испарения были выявлены четыре основных фактора: химическая природа оксидов, их относительное содержание в системе, температура и характер взаимодействий в конденсированной фазе исследуемой системы [23]. Отмечены следующие основные тенденции изменения скорости испарения в исследуемых системах. Во-первых, добавление оксидов редкоземельных металлов к ZrO_2 и HfO_2 приводит к увеличению скорости испарения рассматриваемой керамики. В то же время введение оксидов редкоземельных металлов позволяет расширить возможный набор физико-химических свойств высокотемпературных материалов, варьируя химический состав керамики. Следовательно, введение оксидов редкоземельных металлов весьма благоприятно для получения тугоплавкой керамики на основе гафния и циркония, однако суммарное содержание оксидов редкоземельных элементов не должно превышать 20–30 мол. %, во избежание значительного увеличения потерь массы при высоких температурах. Во-вторых, образцы, содержащие оксид лантана, имеют самые высокие скорости испарения, причем иногда с немонотонной зависимостью потерь массы от содержания La_2O_3 . В-третьих, в системах, содержащих самарий и гадолиний, наблюдается равная скорость испарения в пределах погрешности экспериментального определения. В-четвертых, уменьшение скорости испарения наблюдается при замене оксидов редкоземельных металлов на иттрий, однако не во всех рассмотренных примерах. Оксид иттрия, в свою очередь, может быть заменен на оксид циркония, что может привести к образованию в конденсированной фазе термически устойчивых цирконатов редкоземельных металлов. Следовательно, изменение химического состава керамики на основе оксидов гафния и циркония позволяет как увеличить, так и уменьшить скорость испарения при высоких температурах. Первый вариант полезен для синтеза керамических материалов, например покрытий, методом физического осаждения из газовой фазы. Уменьшение скорости испарения керамики предпочтительно при разработке и эксплуатации теплозащитных материалов [23].

Впервые проведено сопоставление потерь массы при испарении образцов заданного состава керамики на основе системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ из эффузионной камеры с результатами, полученными при нанесении покрытий методом физического осаждения из газовой фазы [83]. Получение керамических покрытий на основе системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ выполнено методом физического осаждения из газовой фазы при электронно-лучевом испарении образцов в указанной системе на установке SEBW Tech. Особенностью данного метода являлось образование под действием луча электронов расплава на поверхности керамического образца, что позволяло устранить влияние неоднородностей испаряемого образца на химический состав напыляемых слоев. В связи с тем, что при электронно-лучевом испарении керамики в методе физического осаждения происходило образование расплава на поверхности испаряемого образца, для корректного сопоставления результатов необходимо было пересчитать величины парциальных давлений молекулярных форм пара, найденные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, к температуре плавления соответствующего образца керамики. Фазовая диаграмма системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ не найдена в литературе, поэтому температуры ликвидуса образцов, которые использовались для напыления покрытий, были рассчитаны полуэмпирическими методами, описанными в работе [84]. Экстраполяция величин парциальных давлений пара SmO и Sm над исследованными образцами с температуры 2423 К к температуре ликвидуса проведена с использованием температурных зависимостей парциальных давлений указанных молекулярных форм над индивидуальным Sm_2O_3 [85].

Как следует из данных, приведенных на рис. 6.14, при испарении образцов 1 и 2 наблюдается сходная тенденция увеличения содержания компонентов в напыляемой фазе, представленная на концентрационном треугольнике смещением состава к бинарной системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Однако более детальное рассмотрение этих результатов позволяет заключить, что высокотемпературное поведение образцов 1 и 2 несколько различается. При испарении образца 1, содержащего максимальное количество оксида гафния, напыляемое

Рис. 6.14. Визуализация изменения состава конденсированной фазы при напылении керамического покрытия на основе системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$:

пунктир — метод физического осаждения, сплошная линия — расчет по данным высокотемпературной масс-спектрометрии, ■ — состав испаряемого образца [83]



покрытие обогащается ZrO_2 , тогда как результаты расчета на основе данных высокотемпературной масс-спектрометрии свидетельствуют об увеличении в полученном покрытии мольной доля Sm_2O_3 . В случае образца 2 тенденции изменения состава конденсированной фазы при нанесении покрытий согласуются значительно лучше, чем в случае образца 1. По-видимому, в этом случае меньшее содержание оксида гафния приводит к менее значимым диффузионным процессам в конденсированной фазе, которые препятствуют испарению компонентов.

Следует отметить следующие возможные причины наблюдаемого расхождения между экспериментальными и расчетными данными о химическом составе покрытий:

- отсутствие данных о температуре расплава при электронно-лучевом испарении образца; оценка температуры испарения как температуры ликвидуса, найденной полуэмпирическими методами;

- предположение о равенстве химического состава расплава, из которого происходило испарение напыляемых компонентов, и валового состава образца керамики;

- необходимость экстраполяции величин парциальных давлений молекулярных форм пара, поскольку они получены масс-спектрометрическим методом при значительно меньших температурах, чем температура электронно-лучевого испарения образца;

- использование экспериментальных данных о парциальных давлениях молекулярных форм пара, полученных в равновесных условиях, при анализе результатов осаждения покрытий, протекающего в неравновесных условиях.

При расчете гипотетическое представление об испарении неизменного состава, тогда как в действительности состав конденсированной фазы должен изменяться при избирательном переходе наиболее легколетучего компонента системы Sm_2O_3 в газовую фазу.

Как следует из проведенного рассмотрения, из семнадцати бинарных систем на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов в настоящее время только для пяти систем — Sc_2O_3 - HfO_2 , Y_2O_3 - HfO_2 , La_2O_3 - HfO_2 , Nd_2O_3 - HfO_2 , Gd_2O_3 - HfO_2 — и лишь для некоторых систем, содержащих оксид церия, имеется информация о термодинамических свойствах в широком концентрационном интервале при высоких температурах, полученная методами высокотемпературной масс-спектрометрии или высокотемпературной калориметрии растворения. В системах Sm_2O_3 - HfO_2 , Eu_2O_3 - HfO_2 и Dy_2O_3 - HfO_2 проведено высокотемпературное исследование лишь отдельных образцов. Таким образом, дальнейшие исследования термодинамических свойств как бинарных, так и многокомпонентных систем, содержащих оксиды гафния и редкоземельных элементов, представляют значительный интерес, сохраняя свою актуальность для широкого спектра современных высокотемпературных технологий. В частности, благодаря информации о процессах испарения и термодинамических свойствах керамики на основе оксидов гафния, циркония и редкоземельных элементов, может быть решена задача выбора оптимальных составов керамических материалов для последующей разработки подходов при изго-

товлении керамических стержней и форм с высокой термической устойчивостью, а также химической инертностью к расплавам в процессе литья методом направленной кристаллизации при температурах выше 2000 К. Успешное решение этой задачи является одной из важнейших при рассмотрении стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. [86].

Литература к главе 6

1. Столярова В. Л. Керамика на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов: испарение и термодинамика // Труды Кольского научного центра. 2015. Т. 5. Специальный выпуск. С. 47–50.
2. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технология, покрытия / под ред. Е. Н. Каблова. 2-е изд. М.: Наука, 2006. 632 с.
3. Каблов Е. Н., Толорайя В. Н. ВИАМ — основоположник отечественной технологии литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД и ГТУ // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 105–117.
4. Bewlay B. P., Creteigny L., Francis M., Gigliotti X., Petterson R. J., Ritter A. M., Rutkowski S. F. Shell mold for casting niobium-silicide alloys, and related compositions and processes. Patent N: US 7,296,616 B2. Nov. 20, 2007.
5. Bancheri S. F., Klug F. J., Bewlay B. P. Hafnia-modified rare-earth metal-based ceramic bodies and casting processes performed therewith. Patent N: US 7,845,390 B2. Dec. 7, 2010.
6. Bewlay B. P., Klug F. J. Rare earth-based core constructions for casting refractory metal composites, and related processes. Patent N: US 7,610,945 B2. Nov. 3, 2009.
7. Zhu D., Bansal N. P., Miller R. A. Thermal conductivity and stability of $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ evaluated for 1650°C thermal/environmental barrier coating applications // NASA/TM. 2003. 2002-212544.
8. Zhu D., Miller R. A. Thermal conductivity of advanced ceramic thermal barrier coatings determined by a steady-state laser heat-flux approach // NASA/TM. 2004. 2004-213040.
9. Acosta W. A., Bhatt R. T., Brewer D. N., Zhu D. High temperature materials research is leading to improved turbine engine efficiency // The AMPTIAC Quarterly. 2004. Vol. 8, no. 4. P. 126–130.
10. Cao X. Application of rare earths in thermal barrier coating materials // Journal of Materials Science and Technology. 2007. Vol. 23, no. 1. P. 15–35.
11. Chong Wang. Experimental and computational phase studies of the ZrO_2 -based systems for thermal barrier coatings. Dissertation. Universitat Stuttgart. Bericht Nr. 189. September 2006.
12. Kuznetsov S. A. Electrodeposition of hafnium and hafnium-based coatings in molten salts // Chemical Papers. 2012. Vol. 66, no. 5. P. 511–518.
13. Байбурун Г. Г., Тимофеева Л. Ф. Способ получения изделий из композиционного материала на основе диоксида гафния. Патент РФ № 2176281 от 27.11.2001.
14. Алешин, Д. К. Технология получения гафнийсодержащих оксидных систем для поглощающих стержней управления и защиты: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2011. 16 с.
15. Kumar B. R., Rao T. S. High-k gate dielectrics of thin films with its technological applications — a review // International Journal of Pure and Applied Sciences and Technology. 2011. Vol. 4, no. 2. P. 105–114.
16. Глушкова В. Б., Кравчинская М. В., Кузнецов А. К., Тихонов П. А. Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1984. 176 с.
17. Белов А. Н. Закономерности испарения бинарных твердых растворов оксидов Zr, Hf и редкоземельных элементов по данным высокотемпературной масс-спектрометрии: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1981. 20 с.
18. Семенов Г. А., Белов А. Н. Процессы испарения в системах на основе оксидов циркония и гафния. В сб.: Химия силикатов и оксидов. Л.: Наука, 1982. С. 211–224.
19. Andrievskaya E. R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides // Journal of the European Ceramic Society. 2008. Vol. 28. P. 2363–2388.

20. Dudnik E. V., Lakiza S. N., Tishchenko Ya. S., Ruban A. K., Red'ko V. P., Shevchenko A. V., Lopato L. M. Phase diagrams of refractory oxide systems and microstructural design of materials // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2014. Vol. 53, no. 5–6. P. 303–322.

21. Столярова В. Л., Ворожцов В. А., Лопатин С. И. Особенности термодинамического описания систем на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов при высоких температурах // *Труды Кольского научного центра. Химия и материаловедение*. 2018. Т. 9, № 2. С. 104–107. <https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.104-109>

22. Столярова В. Л., Ворожцов В. А. Высокотемпературное поведение оксидных систем, содержащих редкоземельные элементы // *Химическая технология*. 2021. Т. 22, № 3. С. 123–133.

23. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A. Thermal stability of hafnia-containing ceramics for high temperature coatings // *Acta Astronautica*. 2025. Vol. 229. P. 866–873. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2025.02.007>

24. Белов А. Н. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения твердых растворов ZrO_2 - HfO_2 , ZrO_2 - Y_2O_3 , HfO_2 - Y_2O_3 , ZrO_2 - Nd_2O_3 // *Современные проблемы физической химии растворов*. Ч. 1. Л.: Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, 1977. С. 129–133.

25. Белов А. Н., Семенов Г. А. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения твердых растворов ZrO_2 - HfO_2 , ZrO_2 - Y_2O_3 , HfO_2 - Y_2O_3 , ZrO_2 - Nd_2O_3 . Тугоплавкие соединения редких металлов / под ред. К. Е. Миронова. Новосибирск: Наука, 1979. С. 135–139.

26. Semenov G. A., Kuligina L. A., Teterin G. A., Menchuk E. M., Shkol'nikov T. M. Mass-spectrometric investigation of components of solid solutions in HfO_2 - Sc_2O_3 system // *Soviet Progress in Chemistry*. 1986. Vol. 52, no. 11. P. 1–3.

27. Белов А. Н., Семенов Г. А. Масс-спектрометрическое исследование испарения тройных твердых растворов системы ZrO_2 - HfO_2 - Y_2O_3 // *Неорганические материалы*. 1989. Т. 25, № 6. С. 994–997.

28. Марушкин К. Н., Алиханян А. С. Исследование квазибинарных систем HfO_2 - ZrO_2 , ZrO_2 - Y_2O_3 и HfO_2 - Y_2O_3 // *Журнал неорганической химии*. 1991. Т. 36, № 10. С. 2637–2642.

29. Stolyarova V. L., Semenov G. A. Mass spectrometric study of vaporization processes of oxide systems / ed. by J. H. Beynon. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 434 p.

30. Казенас Е. К. Термодинамика испарения двойных оксидов. М.: Наука, 2004. 551 с.

31. Sevastyanov V. G., Simonenko E. P., Sevastyanov D. V., Simonenko N. P., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Kuznetsov N. T. Synthesis, Vaporization and Thermodynamics of Ultrafine $Nd_2Hf_2O_7$ powders // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2013. Vol. 58, no. 1. P. 1–8. <https://doi.org/10.1134/S0036023613010178> [Севастьянов В. Г., Симоненко Е. П., Севастьянов Д. В., Симоненко Н. П., Столярова В. Л., Лопатин С. И., Кузнецов Н. Т. Синтез, парообразование и термодинамика высокодисперсного порошка $Nd_2Hf_2O_7$ // *Журнал неорганической химии*. 2013. Т. 58, № 1. С. 3–10. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13010170>].

32. Sevastyanov V. G., Simonenko E. P., Simonenko N. P., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Kuznetsov N. T. Synthesis, vaporization and thermodynamic properties of superfine $Nd_2Hf_2O_7$ and $Gd_2Hf_2O_7$ // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2013. Vol. 2013, no. 26. P. 4636–4644. <https://doi.org/10.1002/ejic.201300253>

33. Kablov E. N., Folomeikin Yu. I., Stolyarova V. L., Lopatin S. I. Mass-spectrometric study of vaporization of high refractory ceramics // *Doklady Physical Chemistry*. 2015. Vol. 463, no. 1. P. 150–153. <https://doi.org/10.1134/S0012501615070039> [Каблов Е. Н., Фоломейкин Ю. И., Столярова В. Л., Лопатин С. И. Масс-спектрометрическое исследование испарения керамики высшей огнеупорности // *Доклады Академии наук*. 2015. Т. 463, № 1. С. 63–66].

34. Sevastyanov V. G., Simonenko E. P., Simonenko N. P., Kuznetsov N. T., Stolyarova V. L., Lopatin S. I. Synthesis, vaporization and thermodynamics of ceramic powders based on the Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 system // *Materials Chemistry and Physics*. 2015. Vol. 153, no. 1. P. 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.12.037>

35. Казенас Е. К. Цветков Ю. В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.

36. Казенас Е. К. Цветков Ю. В. Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ, 2008. 480 с.

37. Simoncic P., Navrotsky A. Energetics of rare-earth-doped hafnia // *Journal of Materials Research*. 2007. Vol. 22, no. 4. P. 876–885.

38. Ushakov S.V., Navrotsky A., Tangeman J.A., Helean K.B. Energetics of defect fluorite and pyrochlore phases in lanthanum and gadolinium hafnates // *Journal of American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90, no. 4. P. 1171–1176.
39. Lee T.A., Navrotsky A. Enthalpy of formation of cubic yttria-stabilized hafnia // *Journal of Materials Research*. 2004. Vol. 19, no. 6. P. 1855–1861.
40. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Fabrichnaya O.B. Mass spectrometric study of thermodynamic properties in the $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system at high temperatures // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2014. Vol. 28, no. 1. P. 109–114. <https://doi.org/10.1002/rcm.6764>
41. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Fabrichnaya O.B. Thermodynamic properties and phase equilibria in the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ at high temperatures // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 2012. Vol. 61, no. 4. P. 809–812. <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0112-8> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Фабричная О.Б. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при высоких температурах // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2012, № 4. С. 806–809].
42. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Fabrichnaya O.B. Thermodynamic Properties of Silicate Glasses and Melts: VIII.1 System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Russian Journal of General Chemistry*. 2011. Vol. 81, no. 10. P. 2051–2061. <https://doi.org/10.1134/S1070363211100033> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Фабричная О.Б. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов. VIII. Система $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Журнал общей химии*. 2011. Т. 81, № 10. С. 1597–1607].
43. Kandan R., Prabhakara Reddy B., Panneerselvam G., Kamachi Mudali U. Enthalpy measurements on rare earth hafnates $\text{RE}_2\text{O}_3\cdot 2\text{HfO}_2$ (s) (RE = Sm, Eu, Dy) // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018. Vol. 131. P. 2687–2692. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6802-6>
44. Krishnaiah M. V., Srirama Murthi P., Mathews C. K. Thermal diffusivity and thermal conductivity studies on europium, gadolinium and lanthanum pyrohafnates // *Thermochimica Acta*. 1989. Vol. 140. P. 103–107.
45. Stopyra M., Moskal G., Niemiec D. Synthesis and thermal properties of europium zirconate and hafnate via solid state reaction and polymerized complex method // *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 284. P. 38–43.
46. Panneerselvam G., Venkata Krishnan R., Nagarajan K., Antony M.P. Thermal expansion and heat capacity of dysprosium hafnate // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2010. Vol. 101, no. 1. P. 169–173.
47. Popov V.V., Menushenkov A.P., ZubavichusYa. V., Korovin S.A., Fortal'nova E.A., Kruglov A.B., Kruglov V.B., Kulik É.S., Pisarev A. A. Structural Characteristics and Thermophysical Properties of Complex Ceramic Oxides in the System $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ // *Glass Ceramics*. 2016. Vol. 73, no. 1–2. P. 47–52.
48. Stolyarova V.L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials // *Russian Chemical Reviews*. 2016. Vol. 85, no. 1. P. 60–80. <https://doi.org/10.1070/RCR4549> [Столярова В.Л. Масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов // *Успехи химии*. 2016. Т. 85, № 1. С. 60–80. <https://doi.org/10.1070/RCR4549?locatt=label:RUSSIAN>].
49. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shilov A.L. Thermodynamic properties of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system at high temperatures // *Thermochimica Acta*. 2018. Vol. 668, no. 10. P. 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.08.014>
50. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Shilov A.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Ceramics based on the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ and $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ systems at high temperatures: Thermodynamics and modeling // *Materials Chemistry and Physics*. 2020. Vol. 252. Art. 123240. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys>
51. Kablov E.N., Shilov A.L., Stolyarova V.L., Karachevtsev F.N., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Vorozhtcov V.A. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ systems studied by KEMS // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 908. Art. 164575. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164575>
52. Kablov E.N., Karachevtsev F.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system studied by KEMS // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 794. P. 606–614. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.208>

53. Kablov E.N., Karachevtsev F.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Fabrichnaya O.B., Ilatovskaya M.O. Vaporization and thermodynamics of ceramics based on the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system studied by the high temperature mass spectrometric method // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2018. Vol. 32, no. 9. P.686–694. <https://doi.org/10.1002/rcm.8081>
54. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Karachevtsev F.N., Medvedev P.N. Vaporization and thermodynamics of ceramics in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system // *Rapid communications in mass spectrometry*. 2020. Vol. 34, no. 8. Art.e8693. <https://doi.org/10.1002/rcm.8693>
55. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A., Karachevtsev F.N., Folomeikin Yu.I. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties in the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2017. Vol. 31, no. 13. P.1137–1146. <https://doi.org/10.1002/rcm.7892>
56. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Karachevtsev F.N. High temperature mass spectrometric study of the thermodynamic properties in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2022. Vol. 36, no. 7. Art.e9238. <https://doi.org/10.1002/rcm.9238>
57. Kablov E.N., Shilov A.L., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Karachevtsev F.N., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties in the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system at high temperatures // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2022. Vol.36, no. 13. Art.e9306. <https://doi.org/10.1002/rcm.9306>
58. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Karachevtsev F.N. Vaporization and thermodynamics of ceramics in $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system // *Rapid communications in mass spectrometry*. 2019. Vol. 33, no. 19. P.1537–1546. <https://doi.org/10.1002/rcm.8501>
59. Vorozhtcov V.A., Kirillova S.A., Shilov A.L., Lopatin S.I., Stolyarova V.L. The hafnia-based ceramics containing lanthana or samaria: Mass spectrometric study and calculation of the thermodynamic properties at high temperatures // *Materials Today Communications*. 2021. Vol. 10. Art. 102952. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102952>
60. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Kirillova S.A., Lopatin S.I., Shilov A.L. Thermodynamic properties of quaternary systems based on hafnia: a high-temperature mass spectrometric study and modeling // *Russian Chemical Bulletin*. 2023. Vol. 72, no. 1. P. 148–157. <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3719-z> [Ворожцов В. А., Столярова В. Л., Кириллова С. А. Лопатин С. И., Шилов А. Л. Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование и моделирование термодинамических свойств четырехкомпонентных систем на основе оксида гафния // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2023. Т. 72, № 1. С. 148–157].
61. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Shilov A.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Karachevtsev F.N. Thermodynamics and vaporization of the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system studied by Knudsen effusion mass spectrometry // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2021. Vol. 156. Art. 110156. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110156>
62. Сидоров Л. Н., Коробов М. В. Масс-спектральный метод изотермического испарения // *Современные проблемы физической химии: сб. ст.: в 13 т. Т. 9 / ред. Я. И. Герасимов, П. А. Акишин. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. С. 49–113.*
63. Antonov N.N., Gavrikov A.V., Kuzmichev S.D., Melnikov A.D., Smirnov V.P., Usmanov R.A., Volkov L.S. Enhanced CeO_2 evaporation from refractory crucibles (Mo, Ta, W) // *Heat and mass Transfer*. 2024. Vol. 60. P. 1677–1685. <https://doi.org/10.1007/s00231-024-03513-9>
64. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Fedorova A.V., Utina A.V., Panin A.I. Mass spectrometric study of thermodynamic properties of BaO-CeO_2 . The formation enthalpy of BaCeO_3 (solid) // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 693. P.1028–1034. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.211>
65. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Panin A.I. Thermodynamic properties of gaseous cerium phosphate studied by Knudsen effusion mass spectrometry // *Journal of Mass Spectrometry*. 2019. Vol. 54. P.507–519. <https://doi.org/10.1002/jms.4358>
66. Sforzini J., Antonini A., D'Ottavi C., Lega D., Lenzuni P., Licoccia S., Cipriotti S.V., Ciccioli A. Thermodynamic study of Barium Cerate (BaCeO_3)b Knudsen Effusion Mass Spectrometry // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 65, no. 5. P.787–793. <https://doi.org/10.1034/S0036023620050204>

67. Shugurov S. M., Lopatin S. I., Zhinkina O. A., Panin A. I., Panina N. S. Thermodynamics of gaseous strontium and calcium cerates studied by Knudsen effusion mass spectrometry and estimation of relative electron ionization cross-section for $\text{CeO}_2(\text{g})$ // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2024. Vol. 38, no. 21. Art. e9894.

68. Kurapova O. Yu., Shugurov S. M., Vasil'eva E. A., Konakov V. G., Lopatin S. I. Vaporization features of $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ solid solutions at high temperature // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 776. P. 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.265>

69. Лопатин С. И., Шугуров С. М., Курапова О. Ю. Парообразование и термодинамические свойства системы $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ // *Журнал общей химии*. 2021. Т. 91, № 10. С. 1568–1572. <https://doi.org/10.31857/S0044460X21100127>

70. Kurapova O. Yu., Shugurov S. M., Vasil'eva E. A., Savelev D. A., Konakov V. G., Lopatin S. I. Thermal prehistory, structure and high-temperature thermodynamic properties of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ and $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ solid solutions // *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. P. 11072–11079. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.230>

71. Симоненко Е. П., Симоненко Н. П., Севастьянов В. Г., Кузнецов Н. Т. Ультравысокотемпературные керамические материалы: современные проблемы и тенденции. М.: ИП Коняхин А. В. (Book Jet), 2020. 324 с.

72. Uyanna O., Najafi H. Thermal protection systems for space vehicles: A review on technology development, current challenges and future prospects // *Acta Astronaut.* 2020. Vol. 176. P. 341–356. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.06.047>

73. Bashford D. A review of advanced metallic and ceramic materials suitable for high temperature use in space structures // *Acta Astronautica*. 1990. Vol. 22. P. 137–144. [https://doi.org/10.1016/0094-5765\(90\)90015-D](https://doi.org/10.1016/0094-5765(90)90015-D)

74. Lespade P., Richet N., Goursat P. Oxidation resistance of $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ composites for protection of carbon-based materials // *Acta Astronautica*. 2007. Vol. 60. P. 858–864. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2006.11.007>

75. Kim K.-S., Lee S.-H., Nguyen V. Q., Yun Y., Kwon S. Ablation characteristics of rocket nozzle using HfC-SiC refractory ceramic composite // *Acta Astronautica*. 2020. Vol. 173. P. 31–44. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.03.050>

76. Wang J., Li H. P., Stevens R. Hafnia and hafnia-toughened ceramics // *Journal of Materials Science*. 1992. Vol. 27. P. 5397–5430. <https://doi.org/10.1007/BF00541601>.

77. Ibégaзène H., Alperine S., Diot C. Yttria-stabilized hafnia-zirconia thermal barrier coatings: The influence of hafnia addition on TBC structure and high-temperature behaviour, // *Journal of Materials Science*. 1995. Vol. 30. P. 938–951. <https://doi.org/10.1007/BF01178428>

78. Mikuśkiewicz M., Migas D., Moskal G. Synthesis and thermal properties of zirconate, hafnate and cerate of samarium // *Surface and Coatings Technology*. 2018. Vol. 354. P. 66–75. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.096>.

79. Bakradze M. M., Doronin O. N., Artemenko N. I., Stekhov P. A., Marakhovskii P. S., Stolyarova V. L. Physicochemical Properties of $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ Ceramics for the Development of Promising Thermal Barrier Coatings // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021. Vol. 66, no. 5. P. 789–797. <https://doi.org/10.1134/S003602362105003X> [Бакрадзе М. М., Доронин О. Н., Артеменко Н. И., Стехов П. А., Мараховский П. С., Столярова В. Л. Исследование физико-химических свойств керамики на основе системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ для разработки перспективных теплозащитных покрытий // *Журнал неорганической химии*. 2021. Т. 66, № 5. С. 695–704].

80. Doronin O. N., Artemenko N. I., Stekhov P. A., Marakhovskiy P. S., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A. Physicochemical properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ ceramics as promising thermal barrier coatings // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022. Vol. 67, no. 5. P. 732–739. <https://doi.org/10.1134/S0036023622050060> [Доронин О. Н., Артеменко Н. И., Стехов П. А., Мараховский П. С., Столярова В. Л., Ворожцов В. А. Исследование физико-химических свойств керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ для разработки перспективных теплозащитных покрытий // *Журнал неорганической химии*. 2022. Т. 67, № 5. С. 653–660. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22050063>].

81. Шульц М. М., Арчаков И. Ю., Сазонова М. В., Столярова В. Л. Процессы испарения расплавов боросиликатного стекла и стеклосилицидного покрытия // *Физика и химия стекла*. 1990. Т. 16, № 2. С. 276–285.

82. Stolyarova V. L., Archakov I. Yu., Shultz M. M., Gordeev I. Yu., Yakushin M. I. Vaporization processes of borosilicate coatings studied by high temperature mass spectrometry and using induction plasma generator // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1993. Vol. 7, no. 3. P. 127–131. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290070203>

83. Ворожцов В. А., Столярова В. Л., Стехов П. А., Доронин О. Н. Особенности процессов испарения керамики на основе системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ // Всероссийский симпозиум с международным участием «Физика и химия процессов и материалов: от идей к современной технике и технологии», посвященный 125-летию со дня рождения академика Н. Н. Семенова: сб. тез., 26–28 апреля 2021 г. Санкт-Петербург. СПб.: ЛЕМА, 2021. С. 128–131.

84. Vorozhtcov V. A. Stolyarova V. L. Semiempirical Methods for calculating liquidus temperatures in Oxide Systems // *Technical Physics*. 2021. Vol. 66, no. 6. P. 872–882 [Ворожцов В. А., Столярова В. Л. Полуэмпирические методы расчета температур ликвидуса в оксидных системах: К 125-летию со дня рождения лауреата Нобелевской премии академика Николая Николаевича Семенова // *Журнал технической физики*. 2021. Т. 91, № 6. С. 902–912. <https://doi.org/10.1010.21883/JTF.2021.06.50858.287-20>].

85. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Shugurov S. M. Samarium oxide at high temperatures: sublimation and thermodynamics // *Russian Journal of General Chemistry*. 2020. Vol. 90, no. 5. P. 874–876. <https://doi.org/10.1134/S1070363220050199> [Столярова В. Л., Ворожцов В. А., Лопатин С. И., Шугуров С. М. Оксид самария при высоких температурах. Сублимация и термодинамика // *Журнал общей химии*. 2020. Т. 90, № 5. С. 787–790. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20050194>].

86. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. М.: Всерос. науч.-исслед. ин-т авиац. мат-лов, 2012. С. 7–18.

Приложение к главе 6

УДК 544.032.(4+7): 54-31: 546.65

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОПИСАНИЕ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ*

В. Л. Столярова^{1,2}, В. А. Ворожцов^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

² Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук, Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

В работе рассмотрены актуальность изучения и области применения материалов на основе оксидов редкоземельных элементов. Представлены основные итоги изучения процессов испарения и термодинамических свойств в многокомпонентных системах, содержащих оксиды редкоземельных элементов, как методом высокотемпературной масс-спектрометрии, так и с использованием модельных подходов. Показана необходимость дальнейшего исследования высокотемпературного поведения систем, содержащих редкоземельные элементы, как экспериментальными методами высокотемпературной химии, так и в рамках модельных подходов с целью создания национальной базы данных термодинамических свойств и моделей для прогнозирования физико-химических свойств в оксидных системах и материалах.

Ключевые слова: оксидные системы, керамика, оксиды редкоземельных элементов, термодинамика, испарение.

Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ) и соединения на их основе находят широкое применение в самых разнообразных областях, таких как металлургия, производство стекла и стеклокерамики, а также разработка защитных огнеупоров и катализ [1, 2]. В стекольной промышленности диоксид церия используется для обесцвечивания стекломассы с целью получения высокопрозрачного листового стекла. Следует отметить, что стекла, содержащие ионы церия, сохраняют прозрачность при длительном облучении солнечным светом, ультрафиолетом и рентгеновскими лучами в отличие от стекол, обесцвеченных оксидами мышьяка и сурьмы. Оксиды неодима и празеодима могут применяться в стекольной промышленности в качестве красителей для изготовления светофильтров и декоративного стекла. Кроме того, смесь оксидов лантана, церия, празеодима и неодима является основой полирита — полирующего порошка для стекла [3].

Оксиды РЗЭ широко используются как катализаторы или как добавки к катализаторам в ряде технологически важных реакций, например, при синтезе углеводородов из СО и Н₂, крекинге нефтяных фракций, дегидрировании для получения непредельных

* Впервые опубликовано: Столярова В. Л., Ворожцов В. А. Высокотемпературное поведение оксидных систем, содержащих редкоземельные элементы // Химическая технология. 2021. Т. 22, № 3. С. 123–133.

Работа выполнена при поддержке проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 19-03-00721.

углеводородов, низкотемпературном окислении аммиака [3–7]. Немаловажной особенностью редкоземельных металлов являются специфические спектры излучения ионов, состоящие из узких полос в характерных спектральных участках, что позволяет разрабатывать люминофоры с заданными спектрами излучения. РЗЭ рассматриваются в качестве перспективных активаторов при получении кристаллофосфоров, преобразующих различные виды энергии в свет [3], с неисчислимым количеством практических приложений: в осветительных приборах, дисплеях электронных устройств, оптических волноводах, оптических усилителях, лазерах, а также в устройствах для медицинской диагностики и биовизуализации [8].

Отдельно следует остановиться на применении РЗЭ в ядерной промышленности и высокотемпературных технологиях. Благодаря высокой способности самария, европия и в особенности гадолиния к поглощению нейтронов, эти металлы и их оксиды весьма перспективны для разработки регулирующих стержней ядерных реакторов, а также для захоронения ядерных отходов, например, в сочетании с оксидом гафния, также обладающим высоким коэффициентом поглощения нейтронов, или с оксидом циркония [3, 9–11]. В металлургии добавки РЗЭ к черным и цветным металлам повышают жаропрочность сплавов. Введение редкоземельных металлов в железо приводит к значительному росту пластичности и предельной прочности при высоких температурах [3].

Одно из важнейших направлений применения оксидов РЗЭ — это разработка керамики высшей огнеупорности. Особенно широкое распространение в высокотемпературных технологиях получили материалы на основе стабилизированного оксидами РЗЭ оксида циркония. Стабилизация оксидами РЗЭ позволяет обеспечить фазовую стабильность материалов на основе оксида циркония при высоких температурах, например термобарьерных покрытий, необходимых для защиты деталей газотурбинных и дизельных двигателей от высокотемпературной коррозии, в циклических процессах «нагрев — охлаждение» [12, 13]. По мере роста рабочих температур газотурбинных двигателей с целью увеличения их эффективности стабилизированный оксид циркония достигает предела термической устойчивости, поэтому в авиастроении и космической технике требуются новые огнеупорные материалы, способные сохранять эксплуатационные характеристики при температуре 2000 К и выше. Перспективной основой для таких материалов рассматриваются системы на основе оксидов гафния и РЗЭ, в частности гафнатов лантаноидов со структурой пироклора [14, 15].

Однако повышение рабочих температур газотурбинных двигателей может привести к различным проблемам при синтезе и эксплуатации огнеупорной керамики на основе оксидов циркония, гафния и РЗЭ. Помимо уже отмеченных высокотемпературных фазовых переходов, приводящих к ухудшению эксплуатационных свойств или даже к разрушению изделия или покрытия, следует также отметить избирательное испарение более легколетучих компонентов керамики, следствием которого является изменение химического и фазового состава, а также физико-химических свойств огнеупорных материалов.

Таким образом, очевидна необходимость изучения высокотемпературного поведения систем, содержащих оксиды гафния, циркония и редкоземельных элементов, включая процессы испарения и термодинамические свойства. Данные о процессах испарения позволяют корректно проводить синтез керамических покрытий методами осаждения из газовой фазы, а также выявить температурные интервалы, в которых целесообразно применение материалов, содержащих оксиды РЗЭ, без значительного испарения компонентов. Значения термодинамических свойств в рассматриваемых системах могут найти применение для прогнозирования технологически важных характеристик огнеупорной керамики в рамках различных модельных подходов с целью разработки новых материалов и высокотемпературных технологий с участием оксидов РЗЭ.

Настоящая работа посвящена рассмотрению некоторых итогов изучения оксидных систем, содержащих РЗЭ, при температурах до 3000 К методом высокотемпературной

масс-спектрометрии (ВТМС) [16, 17], включая процессы испарения и термодинамические свойства, а также обсуждению полученных данных в рамках полуэмпирических подходов и статистико-термодинамической теории Баркера [18, 19].

1. Исследование редкоземельных элементов на Кольском полуострове

Россия обладает уникальными запасами минералов, на основе которых возможно получение РЗЭ [20]. Большая часть минерально-сырьевой базы редких металлов (около 70 %) расположена на Кольском полуострове, в Мурманской области. Наиболее перспективными с точки зрения количества доступных для извлечения РЗЭ считаются плутонические горные массивы Хибины и Ловозерские тундры, образовавшиеся в эпоху Палеозоя (350–400 миллионов лет назад) в результате щелочной магматической активности [20, 21]. В Хибинских горах основными минералами-источниками РЗЭ являются фторопатит и титанит, которые, несмотря на невысокое содержание РЗЭ (не превышающем 1 % по массе), присутствуют в месторождениях в значительных количествах. В щелочном массиве Ловозерские тундры проводится извлечение РЗЭ из минерала лопарит, который добывается на Ловозерском месторождении начиная с 1941 г. Ловозерское месторождение на настоящий момент является основным источником РЗЭ, титана и ниобия в России. Помимо лопарита потенциальным источником РЗЭ мог бы стать апатит, который в Ловозерском месторождении обогащен РЗЭ до 7.6 масс. %, однако его добыча не осуществляется в силу незначительного содержания апатита в залежах [20].

Таким образом, имеющиеся на Кольском полуострове запасы РЗЭ могут полностью удовлетворить внутренний спрос, а также служить предметом экспорта как в виде сырья, так и в виде редкометалльной продукции [20–22]. Неудивительно поэтому, что ресурсная база Кольского полуострова стала основой для крупного центра добычи и переработки редкометалльного сырья, а также фундаментального и прикладного изучения широкого спектра вопросов, связанных с соединениями РЗЭ: от получения высокочистых РЗЭ и их соединений, методов химического анализа содержания РЗЭ в смесях до синтеза новых материалов на основе РЗЭ и их практического применения в промышленности и энергетике. Уже в 20-е годы XX в. в тяжелейший для страны период гражданской войны и послевоенного восстановления началось последовательное освоение территорий Кольского полуострова. Сначала освоение проводилось в рамках экспедиционных исследований. Впоследствии были сформированы стационарные базы, ставшие центрами развития производственного и научного потенциала Кольского полуострова: горно-химический трест «Апатит», введенный в эксплуатацию в 1929 г., и Хибинская горная станция АН СССР, основанная в 1930 г. и превратившаяся в дальнейшем в Кольский научный центр — основное учреждение академии наук СССР и России на Кольском полуострове [23, 24]. Решающий вклад в образование Хибинской горной станции внес академик А. Е. Ферсман. Уже в первый период работы станции в начале 1930-х годов были предприняты исследования редкоземельного сырья: методов переработки сырья и определения содержания редких земель и РЗЭ в руде.

Известно [3], что определение содержания даже суммы РЗЭ химическими методами представляет значительные трудности и может быть недостоверно из-за присутствия мешающих элементов. Значительный прогресс в аналитической химии РЗЭ был достигнут в результате распространения оптических методов анализа, в частности рентгеноспектрального метода [3]. Методы выделения и технологии использования РЗЭ получили ускоренное развитие в связи с освоением атомной энергии. Этому в немалой степени послужило то, что на редкоземельные элементы приходится значительная доля осколков деления ядерного топлива. Более того, для развития атомной энергетики потребовалось создание новых материалов с заданными свойствами. Основой таких материалов могли стать малоизученные в тот период соединения РЗЭ. Не менее важным было получение

радиоактивных изотопов РЗЭ, которые использовали для контроля при процессах разделения [3]. В результате в области методов разделения в дополнение к традиционной дробной кристаллизации были разработаны методы ионообменной хроматографии, экстракции, а также электрохимические методы на ртутном катоде [25, 26], заслуга в развитии которых в немалой степени принадлежит советским ученым под руководством члена-корреспондента АН СССР Д. И. Рябчикова [27]. В настоящее время электролитический метод является основным для получения редкоземельных металлов в промышленности [28]. Следует выделить также решающий вклад советских и российских ученых под руководством академика И. В. Тананаева [29], академика В. Т. Калининкова [30], академика А. И. Холькина [31, 32] и члена-корреспондента РАН А. И. Николаева [33] в решение широкого спектра самых различных проблем, связанных с добычей, переработкой, определением и использованием РЗЭ.

2. Современные подходы для разработки высокотемпературных оксидных материалов

Возможности и перспективы разработки новых оксидных материалов высшей огнеупорности определяются в значительной степени наличием и достоверностью термодинамической информации о многокомпонентных оксидных системах. Получение термодинамических данных при высоких температурах представляет собой первый этап для разработки новых материалов, в частности для оценки стабильности физико-химических свойств оксидных систем в экстремальных условиях [34]. Для эффективного использования термодинамической информации в расчетах необходимо привлечение модельных методов экстраполяции, интерполяции и согласования различных экспериментальных данных, полученных для исследуемой системы [35]. Для этой цели наиболее часто применяется подход CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) [36, 37], являющийся основой проекта THERMOCALC [38]. THERMOCALC позволяет проводить расчеты различных свойств исследуемых систем, например равновесный выход химических реакций при заданных условиях; фазовых диаграмм, необходимых для разработки новых материалов; а также диаграмм типа «состав — свойство» или «температура — свойство» для химических соединений и растворов [35].

Подход CALPHAD предполагает представление разнообразных экспериментальных данных, известных в исследуемой системе, в форме энергии Гиббса каждой из фаз, существующих в данной системе. Для описания неидеальности термодинамического поведения фаз используются различные модели структуры, например двухподрешеточная модель ионной жидкости [39] или формализм энергии соединений [40]. Модельные параметры в выражении для энергии Гиббса определяются в результате оптимизационной процедуры, при которой предсказания модели сопоставляются с экспериментальными данными о фазовых равновесиях или термодинамических свойствах: давлениях пара, термодинамических активностях компонентов, теплоемкостях или энтальпиях образования. Фазовые равновесия при этом рассчитываются путем минимизации общей энергии Гиббса системы, а термодинамические свойства фаз и системы в целом получают вычислением производных энергии Гиббса по естественным переменным [35].

Оптимизированные параметры в выражениях для энергии Гиббса фаз хранятся в базе термодинамических данных для дальнейшего использования. При наполнении базы данных чрезвычайно важно, чтобы параметры для многокомпонентных систем были основаны на соответствующих параметрах более низкого порядка, оцененных для составляющих систем с меньшим числом компонентов. В противном случае термодинамические данные будут взаимно несогласованы, а их использование для расчета физико-химических свойств — некорректным [35]. Таким образом, для создания корректной базы термодинамических данных необходимо следовать рекурсивной методике оптимизации: сначала

проводится оптимизация известных данных в двухкомпонентных системах, затем оптимизированные параметры используются для получения выражений для энергии Гиббса в системе более высокого порядка, причем значения этих параметров могут изменяться для достижения наилучшего описания экспериментальных величин в изучаемой системе. После получения новых значений оптимизированных параметров требуется вернуться на уровень двухкомпонентных систем и уточнить полученное на первом этапе термодинамическое описание фаз в этих системах. Впоследствии новое термодинамическое описание двухкомпонентных систем применяют для переоценки параметров во всех основанных на них системах более высокого порядка [35]. В настоящее время амбициозную задачу создания и развития самосогласованной базы термодинамических данных, включающей информацию о простых веществах, химических соединениях, растворах и расплавах в системах различной природы (металлических, шлаковых, оксидных, галогенидных и т.д.), взяла на себя Европейская научная группа по термодинамическим данным (Scientific Group Thermodata Europe, SGTE) [41]. Группа проводит масштабную работу по сбору, критическому анализу экспериментальных результатов, а также по проведению оптимизации известных физико-химических свойств и разработке непротиворечивой базы термодинамических данных для широкого круга неорганических систем.

3. Возможности метода высокотемпературной масс-спектрометрии для получения термодинамических свойств оксидных систем при высоких температурах

Следует отметить, что появление новых экспериментальных значений физико-химических свойств исследуемой системы приводит к необходимости проведения новой оптимизации всего массива данных и получения уточненного набора параметров в выражении для энергии Гиббса фаз исследуемых систем. Не менее важно отметить, что использование при оптимизации в рамках подхода CALPHAD [36, 37] только данных о фазовых равновесиях без учета термодинамических свойств может приводить к получению некорректного термодинамического описания исследуемой системы. Например, в работе [42] при оптимизации фазовых равновесий в системах Gd_2O_3 - Y_2O_3 и Sm_2O_3 - Y_2O_3 с привлечением исключительно информации о фазовых соотношениях были получены положительные отклонения от идеального поведения в твердых растворах рассматриваемых систем. Однако последующее экспериментальное определение термодинамических свойств в системах Gd_2O_3 - Y_2O_3 и Sm_2O_3 - Y_2O_3 , проведенное с участием авторов настоящей работы [43, 44] при высоких температурах, свидетельствовало об отрицательных отклонениях от идеальности. Таким образом, данное противоречие подчеркивает необходимость новой оптимизации физико-химического описания систем Gd_2O_3 - Y_2O_3 и Sm_2O_3 - Y_2O_3 с учетом найденных экспериментально значений термодинамических свойств, а также иллюстрирует важность привлечения не только данных о фазовых соотношениях, но и термодинамических величин при высоких температурах для проведения расчетов в рамках подхода CALPHAD [36, 37].

Среди экспериментальных методов изучения высокотемпературных термодинамических свойств следует выделить методы термического анализа, включая высокотемпературную калориметрию растворения в расплав [45] и метод ВТМС. Вопросы взаимной согласованности результатов, полученных методами термического анализа и ВТМС при высоких температурах, подробно обсуждаются в [46]. В связи с тем, что методы термического анализа в подавляющем большинстве случаев используются при температурах, не превышающих 2000 К, в настоящем разделе рассмотрены только результаты термодинамических исследований систем, содержащих оксиды РЗЭ, методом ВТМС при температурах до 3000 К.

Возможности метода ВТМС могут способствовать решению многих фундаментальных научных проблем, связанных с высокотемпературным поведением оксидных систем и ма-

териалов. Сочетание масс-спектрометрического анализа состава пара с испарением образцов из эффузионной камеры Кнудсена позволяет идентифицировать состав газовой фазы и определять парциальные давления найденных молекулярных форм пара [16, 47]. Полученная информация дает возможность, во-первых, проанализировать относительную летучесть компонентов исследуемой системы, а во-вторых, определить потери массы материала в процессе эксплуатации. Температурные и концентрационные зависимости парциальных давлений пара и потерь массы имеют первостепенное технологическое значение как для синтеза керамики высшей огнеупорности, включая методы осаждения из газовой фазы, так и для эксплуатации высокотемпературных материалов в экстремальных условиях. Отдельно следует отметить и фундаментальное направление исследований газовой фазы над многокомпонентными системами методом ВТМС: идентификация химических форм существования компонентов в паре, включая обнаружение новых соединений, которые не наблюдаются в конденсированной фазе [16, 17].

Использование камеры Кнудсена для испарения исследуемых образцов в методе ВТМС приводит к установлению в эффузионной ячейке равновесия между конденсированной и газовой фазами, рассмотрение которого открывает широкие возможности для изучения термодинамических свойств компонентов в конденсированной фазе [16, 17, 47]. Результатами масс-спектрального термодинамического исследования могут быть активности и химические потенциалы компонентов, энергии Гиббса смешения и избыточные энергии Гиббса, а также парциальные молярные и интегральные энтальпии смешения компонентов в конденсированной фазе рассматриваемой системы. Подробное обсуждение итогов изучения процессов испарения и термодинамических свойств систем, содержащих оксиды РЗЭ, методом ВТМС может быть найдено в обзорах [34, 48, 49], а также в работе [50], в которой помимо результатов ВТМС рассмотрены исследования оксидных систем, содержащих РЗЭ, другими методами высокотемпературной химии, в частности термического анализа и рентгеноспектрального анализа. По этой причине в дальнейшем рассмотрим лишь наиболее важные результаты, а также работы, не вошедшие в указанные выше обзоры.

Процессы испарения индивидуальных оксидов РЗЭ, изученные до 2008 г., обобщены в монографии [51]. В последующие годы методом ВТМС с участием авторов настоящей работы были изучены состав пара, температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара и термодинамические свойства парообразования следующих индивидуальных оксидов РЗЭ: Y_2O_3 [52], La_2O_3 [53, 54], CeO_2 [55, 56], Nd_2O_3 [57], Sm_2O_3 [58], Gd_2O_3 [57], Yb_2O_3 [59], Lu_2O_3 [60]. Особо следует выделить исследование высокотемпературного поведения Sm_2O_3 [58], поскольку ранее в литературе не публиковались данные о составе и парциальных давлениях пара над Sm_2O_3 в широком температурном интервале. Найденное в работе [58] значение стандартной энтальпии образования газообразного SmO при температуре 298 К соответствовало рекомендуемой в литературе [61] величине в пределах, не превышающих 10 %.

В работе [44] проведено сопоставление величин избыточных энергий Гиббса при температуре 2373 К в аналогичных системах на основе оксидов гафния и РЗЭ: $La_2O_3-HfO_2$, $Nd_2O_3-HfO_2$, $Sm_2O_3-HfO_2$, $Gd_2O_3-HfO_2$ — а также в системах на основе оксида иттрия: $La_2O_3-Y_2O_3$, $ZrO_2-Y_2O_3$, $Sm_2O_3-Y_2O_3$, $Gd_2O_3-Y_2O_3$. Сделан вывод о наличии корреляции между электронным строением иона лантаноида и степенью отрицательного отклонения от идеального поведения.

Отдельное внимание уделено изучению процессов испарения и термодинамических свойств в трехкомпонентных системах на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов. Итоги изучения систем $La_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ [54], $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ [62] и $Y_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ [63] методом ВТМС при высоких температурах приведены в обзоре [46]. Следует отметить, что в указанных системах были впервые получены парциальные давления молекулярных форм пара, скорости испарения образцов, активности компонентов и из-

быточные энергии Гиббса. В системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ также были оценены концентрационные изменения в образцах вследствие избирательного испарения компонентов при температурах 2337 К и 2660 К соответственно [54, 63]. Аналогично были сопоставлены скорости испарения и изменения содержаний компонентов в образцах при изотермической выдержке в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [46]. Показано [46], что при температуре 2373 К скорости испарения образцов в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ соответствуют друг другу, а наименее летучей системой является $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, что согласуется с меньшей летучестью Gd_2O_3 по сравнению с Sm_2O_3 [51].

4. Модельные подходы для обработки и расчета термодинамических свойств многокомпонентных систем

Среди модельных подходов, применяемых для расчета термодинамических свойств многокомпонентных систем, следует выделить группу полуэмпирических методов и группу статистико-термодинамических моделей. Среди достоинств первых необходимо отметить возможность расчета термодинамических свойств в многокомпонентных системах по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах с привлечением допущения о независимом и определяющем вкладе бинарных систем в физико-химическое описание многокомпонентной системы. Полуэмпирические методы принято [64] подразделять на геометрические, в частности метод Колера [65, 66], и полиномиальные, основанные на аппроксимации концентрационных зависимостей термодинамических свойств в бинарных системах именными уравнениями, например полиномами Редлиха — Кистера [67] и Вильсона [68]. Возможности применения полуэмпирических методов для расчета избыточных энергий Гиббса в многокомпонентных оксидных системах были проиллюстрированы на примере систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ [69], $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [54], $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [70], $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [63] и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [71]. Установлено, что наилучшее соответствие рассчитанных и экспериментальных величин в указанных системах на основе HfO_2 наблюдалось в концентрационных областях, близких к бинарным системам (при содержании третьего компонента до 20 мол. %). При увеличении содержания третьего компонента более 20 мол. % полуэмпирические методы позволяют только проводить оценку значений избыточной энергии Гиббса в твердых растворах систем $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ с погрешностью, превышающей 50 %. При этом в стеклообразующей системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ среднее относительное отклонение величин, полученных методом Колера, от экспериментальных данных при температуре 950 К составило 9 %. Таким образом, очевидна необходимость дальнейшей проверки возможности применения полуэмпирических методов для расчета термодинамических свойств в многокомпонентных системах с использованием данных о соответствующих бинарных системах.

Существенным ограничением полуэмпирических методов является отсутствие возможности получить информацию о структуре растворов, для которых проводится расчет термодинамических свойств, а также невозможность учета температурной зависимости термодинамических свойств, если они отсутствуют для соответствующих бинарных систем. Статистико-термодинамические подходы, напротив, позволяют не только моделировать термодинамические свойства, но и выявлять связь между физико-химическими характеристиками и структурой [16]. Среди многообразия статистико-термодинамических подходов в наибольшей степени изучена возможность применения теории Баркера (обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов) [18, 19] для расчета термодинамических свойств трехкомпонентных систем, содержащих оксиды РЗЭ.

Теория Баркера [18, 19] позволяет моделировать не только интегральные термодинамические свойства, такие как избыточная энергия Гиббса, но и термодинамические свойства компонентов исследуемой системы (активности, парциальные давления пара ком-

понентов), а также ряд физико-химических свойств, например вязкость или молярный объем. При этом оптимизируемые величины находятся в соответствии с заранее выбранной решеточной моделью структуры. В результате оптимизации имеющихся экспериментальных данных могут быть получены относительные количества связей с учетом второй координационной сферы, а также энергии взаимобмена структурных единиц в исследуемой системе. Еще одним бесспорным достоинством теории Баркера является возможность оценки активностей всех компонентов системы по данным об активностях одного компонента, причем оцененные в результате оптимизации значения активностей компонентов являются термодинамически взаимно согласованными. Данная особенность теории представляет значительный интерес при рассмотрении результатов, полученных методом ВТМС, поскольку нередко указанным методом невозможно определить активности всех компонентов системы в изотермических условиях в силу значительно различающейся летучести компонентов. Таким образом, теория Баркера может оказаться полезной для восполнения пробелов в экспериментальных данных, обеспечения термодинамической согласованности величин, найденных методом ВТМС, и установления связи между физико-химическими свойствами и структурой.

Следует отметить, что в рамках теории Баркера возможно как проводить оптимизацию термодинамического описания на основе имеющихся экспериментальных данных, так и выполнять расчет термодинамических величин в твердых растворах многокомпонентных систем по соответствующим данным для бинарных систем. Ранее с участием авторов настоящей работы было показано, что в системах Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 , La_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 и Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 указанные независимые подходы приводят к непротиворечащим термодинамическим описаниям в пределах экспериментальной погрешности определения термодинамических свойств методом ВТМС [72–74].

Выводы

В настоящей работе рассмотрена актуальность изучения систем на основе оксидов редкоземельных элементов, перспективных в различных областях современной химической технологии и материаловедения. В обзоре представлены результаты исследований процессов испарения и термодинамических свойств в указанных системах методом высокотемпературной масс-спектрометрии, необходимые для разработки новых огнеупорных материалов и высокотемпературных технологий. Показан несомненный потенциал метода высокотемпературной масс-спектрометрии как уникального метода изучения физико-химических свойств труднолетучих веществ при высоких температурах. Очевидно, что для обработки и дальнейшего использования значительного массива получаемых указанным методом экспериментальных данных необходимо применение широкого спектра различных модельных подходов, которые позволят выполнять расчеты термодинамических свойств в многокомпонентных системах по данным о соответствующих бинарных, а также получать наборы взаимно согласованных термодинамических величин для исследуемых систем.

Привлечение экспериментальных результатов, найденных методом высокотемпературной масс-спектрометрии, является необходимым условием для создания национальной базы термодинамических свойств и моделей с целью прогнозирования:

- физико-химических, в частности термодинамических, свойств;
- процессов испарения, включая качественный и количественный состав пара; а также
- фазовых равновесий в многокомпонентных оксидных системах и материалах при высоких температурах.

При реализации указанной цели создания национальной базы данных не вызывает сомнений необходимость следующих дальнейших исследований, таких как:

- получение достоверной информации об основных закономерностях процессов испарения оксидных систем и материалов при высоких температурах;
- разработка подходов для прогнозирования процессов испарения, летучести и потерь массы оксидных материалов в различных высокотемпературных технологиях;
- разработка подходов для расчета термодинамических свойств оксидных систем и для установления связи между физико-химическими свойствами и структурой.

Литература

1. Reisfeld R. Industrial applications of rare earths in fiber optics, luminescent solar concentrators and lasers // *Inorganica Chimica Acta*. 1987. Vol. 140. P. 345–350. [http://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)81119-6](http://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)81119-6)
2. Guanming Q., Xikum L., Tai Q., Haitao Z., Honghao Y., Ruiting M. Application of rare earths in advanced ceramic materials // *Journal of Rare Earths*. 2007. Vol. 25. Suppl. 2. P. 281–286. [http://doi.org/10.1016/S1002-0721\(07\)60489-X](http://doi.org/10.1016/S1002-0721(07)60489-X)
3. Редкоземельные элементы (получение, анализ, применение) / под ред. Д. И. Рябчикова. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1958. 331 с.
4. Hopkins B. S., Taebel W. A. The rare earths as catalysts // *Transactions of the Electrochemical Society*. 1937. Vol. 71, no. 1. P. 397–404. <http://doi.org/10.1149/1.3498297>
5. Johnstone H. F., Houvouras E. T., Schowalter W. R. Low temperature catalytic oxidation of ammonia // *Industrial & Engineering Chemistry*. 1954. Vol. 46, no. 4. P. 702–708. <http://doi.org/10.1021/ie50532a031>
6. Редкоземельные элементы / под ред. Д. И. Рябчикова. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1963. 391 с.
7. Akah A. Application of rare earths in fluid catalytic cracking: A review // *Journal of Rare Earths*. 2017. Vol. 35, no. 10. P. 941–956. [http://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60998-0](http://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60998-0)
8. Bünzli J. C. G., Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions // *Chemical Society Reviews*. 2005. Vol. 34, no. 12. P. 1048–1077. <http://doi.org/10.1039/b406082m>
9. Curtis C. E., Johnson J. R. Ceramic properties of samarium oxide and gadolinium oxide; X-Ray studies of other rare-earth oxides and some compounds // *Journal of the American Ceramic Society*. 1957. Vol. 40, no. 1. P. 15–19. <http://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1957.tb12541.x>
10. Sickafus K. E., Minervini L., Grimes R. W., Valdez J. A., Ishimaru M., Li F., McClellan K. J., Hartmann T. Radiation tolerance of complex oxides // *Science*. 2000. Vol. 289, no. 5480. P. 748–751. <http://doi.org/10.1126/science.289.5480.748>
11. Ewing R. C., Weber W. J., Lian J. Nuclear waste disposal-pyrochlore ($A_2B_2O_7$): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides // *Journal of Applied Physics*. 2004. Vol. 95, no. 11 I. P. 5949–5971. <http://doi.org/10.1063/1.1707213>
12. Yonushonis T. M. Overview of thermal barrier coatings in diesel engines // *Journal of Thermal Spray Technology*. 1997. Vol. 6, no. 1. P. 50–56. <http://doi.org/10.1007/BF02646312>
13. Chen L. B. Ytria-stabilized zirconia thermal barrier coatings — A review // *Surface Review and Letters*. 2006. Vol. 13, no. 5. P. 535–544. <http://doi.org/10.1142/S0218625X06008670>
14. Wang J., Li H. P., Stevens R. Hafnia and hafnia-toughened ceramics // *Journal of Materials Science*. 1992. Vol. 27, no. 20. P. 5397–5430. <http://doi.org/10.1007/BF00541601>
15. Miller R. A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions // *Journal of Thermal Spray Technology*. 1997. Vol. 6, no. 1. P. 35–42. <http://doi.org/10.1007/BF02646310>
16. Семенов Г. А., Столярова В. Л. Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем / под ред. А. В. Суворова. Л.: Наука, 1990. 300 с.
17. Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D. High-temperature mass spectrometry: Instrumental techniques, ionization cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. 2005. Vol. 77, no. 4. P. 683–737. <http://doi.org/10.1351/pac200577040683>
18. Barker J. A. Cooperative orientation effects in solutions // *Journal of Chemical Physics*. 1952. Vol. 20, no. 10. P. 1526–1532. <http://doi.org/10.1063/1.1700209>
19. Barker J. A., Smith F. Statistical thermodynamics of associated solutions // *Journal of Chemical Physics*. 1954. Vol. 22, no. 3. P. 375–380. <http://doi.org/10.1063/1.1740077>

20. Kalashnikov A. O., Konopleva N. G., Pakhomovsky Y. A., Ivanyuk G. Y. Rare earth deposits of the Murmansk Region, Russia — A review // *Economic Geology*. 2016. Vol. 111, no. 7. P. 1529–1559.
21. Быховский Л. З., Пикалова В. С. Минерально-сырьевая база редких металлов Северо-Запада России-основа создания центра редкометалльной промышленности страны // *Разведка и охрана недр*. 2015. № 1. С. 3–7.
22. Гилярова А. А. Редкоземельные металлы: применение в Hi-Tech и потенциал Кольского полуострова // *Экономика и бизнес теория и практика*. 2018. № 3. С. 40–45.
23. Петров В. П., Токарев А. Д. К истории академической науки на Кольском полуострове: капитальное строительство // *Вестник Кольского научного центра РАН*. 2014. Т. 19, № 4. С. 11–21.
24. Kompanchenko A. A., Sidorov M. Y. Museum of Geology and Mineralogy of I. V. Bel'kov (Geological Institute of the KSC RAS): On the threshold of the 90th anniversary // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019. Vol. 302, no. 012044. P. 1–5. <http://doi.org/10.1088/1755-1315/302/1/012044>
25. Yntema L. F. The separation of europium by electrolytic reduction. Observations on the rare earths. XXXV // *Journal of the American Chemical Society*. 1930. Vol. 52, no. 7. P. 2782–2784. <http://doi.org/10.1021/ja01370a030>
26. Ball R. W., Yntema L. F. The separation of ytterbium by electrolytic reduction. Observations on the rare earths. XXXVI // *Journal of the American Chemical Society*. 1930. Vol. 52, no. 11. P. 4264–4268. <http://doi.org/10.1021/ja01374a011>
27. Kolesov G. M., Pankratova L. N. Separation of rare earth elements by electrolysis at a mercury cathode // *Russian Chemical Reviews*. 1968. Vol. 37, no. 9. P. 701–710. <http://doi.org/10.1070/rc1968v-037n09abeh001694>
28. Gupta G. K., Krishnamurthy N. Extractive metallurgy of rare earths // *International Materials Reviews*. 1992. Vol. 37, no. 1. P. 197–248. <http://doi.org/10.1179/imr.1992.37.1.197>
29. Химические свойства соединений редкоземельных элементов / под ред. И. В. Тананаева. М.: Наука, 1973. 118 с.
30. Калинин В. Т., Николаев А. И. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева: шаги в будущее // *Вестник Кольского научного центра РАН*. 2009. № 1. С. 104–109.
31. Kholkin A. I., Belova V. V., Pashkov G. L., Fleitlikh I. Y., Sergeev V. V. Solvent binary extraction // *Journal of Molecular Liquids*. 1999. Vol. 82, no. 1–2. P. 131–146. [http://doi.org/10.1016/s0167-7322\(99\)00047-1](http://doi.org/10.1016/s0167-7322(99)00047-1)
32. Белова В. В., Костанян А. Е., Заходяева Ю. А., Холькин А. И. Новые бинарные экстрагенты и перспективы их применения // *Химическая технология*. 2015. Т. 16, № 4. С. 213–218.
33. Николаев А. И., Калинин В. Т. Попутное производство редкоземельных металлов при переработке перовскитового концентрата Африканского месторождения // *Цветные металлы*. 2013. № 3. С. 64–69.
34. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Shilov A. L., Sokolova T. V. Thermodynamic approach for prediction of oxide materials properties at high temperatures // *Pure and Applied Chemistry*. 2020. Vol. 92, no. 8. P. 1259–1264. <http://doi.org/10.1515/pac-2019-1217>
35. Jansson B., Jönsson B., Sundman B., Ågren J. The Thermo Calc project // *Thermochimica Acta*. 1993. Vol. 214, no. 1. P. 93–96. [http://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80042-9](http://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80042-9)
36. Saunders N., Miodownik A. P. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide. Vol. 1 / ed. by Cahn R. W. Oxford: Pergamon Materials Series, 1998. 478 p.
37. Lukas H. L., Fries S. G., Sundman B. Computational thermodynamics: The Calphad method. Vol. 131. Cambridge: Cambridge University Press. 2007. <http://doi.org/10.1017/CBO9780511804137>
38. Sundman B., Jansson B., Andersson J. O. The Thermo-Calc databank system // *Calphad*. 1985. Vol. 9, no. 2. P. 153–190. [http://doi.org/10.1016/0364-5916\(85\)90021-5](http://doi.org/10.1016/0364-5916(85)90021-5)
39. Hillert M., Jansson B., Sundman B., Ågren J. A two-sublattice model for molten solutions with different tendency for ionization // *Metallurgical Transactions A*. 1985. Vol. 16, no. 2. P. 261–266. <http://doi.org/10.1007/BF02816052>
40. Barry T. I., Dinsdale A. T., Gisby J. A., Hallstedt B., Hillert M., Jansson B., Jonsson S., Sundman B., Taylor J. R. The compound energy model for ionic solutions with applications to solid oxides // *Journal Phase Equilibria*. 1992. Vol. 13, no. 5. P. 459–475. <http://doi.org/10.1007/BF02665760>

41. Ansara I. Aims and Achievements of the Scientific Group Thermodata Europe // *Thermodynamic Modeling and Materials Data Engineering* / ed. by J. P. Caliste et al. Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 1998. P.33–38.
42. Zinkevich M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides // *Progress in Materials Science*. 2007. Vol. 52, no. 4. P.597–647. <http://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2006.09.002>
43. Kablov E. N., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Vorozhtcov V. A., Karachevtsev F. N., Folomeikin Y. I. Mass spectrometric study of thermodynamic properties in the Gd_2O_3 - Y_2O_3 system at high temperatures // *Rapid Communication in Mass Spectrometry*. 2017. Vol. 31, no. 6. P. 538–546. <http://doi.org/10.1002/rcm.7809>
44. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Shilov A. L., Lopatin S. I., Shugurov S. M. Ceramics based on the Sm_2O_3 - Y_2O_3 and Sm_2O_3 - HfO_2 systems at high temperatures: Thermodynamics and modeling // *Materials Chemistry and Physics*. 2020. Vol. 252. Art. 123240. <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123240>
45. Ushakov S. V., Navrotsky A. Experimental approaches to the thermodynamics of ceramics above 1500 °C // *Journal of American Ceramic Society*. 2012. Vol. 95, no. 5. P. 1463–1482. <http://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05102.x>
46. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A. High temperature study of oxide systems: thermal analysis and Knudsen effusion mass spectrometry // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020. Vol. 94, no. 13. P. 17–24. <http://doi.org/10.1134/S0036024420130257>
47. Семенов Г. А., Николаев Е. Н., Францева К. Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия; Ленингр. отд-ние, 1976. 151 с.
48. Stolyarova V. L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials // *Russian Chemical Reviews*. 2016. Vol. 85, no. 1. P. 60–80. <http://doi.org/10.1070/RCR4549>
49. Stolyarova V. L. Review KEMS 2012 till 2017 // *Calphad*. 2019. Vol. 64. P. 258–266. <http://doi.org/10.1016/J.CALPHAD.2018.12.013>
50. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I. Peculiarities of thermodynamic description of systems based on hafnia and rare earth oxides at high temperatures // *Transaction Kola Science Centre*. 2018. Vol. 9, no. 2–1. P. 104–109. <http://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.104-109>
51. Казенас Е. К., Цветков Ю. В. Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ, 2008. 480 с.
52. Kablov E. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Karachevtsev F. N. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the Y_2O_3 - ZrO_2 system studied by KEMS // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 794. P. 606–614. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.208>
53. Vorozhtcov V. A., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Simonenko E. P., Simonenko N. P., Sakharov K. A., Sevastyanov V. G., Kuznetsov N. T. Vaporization and thermodynamic properties of lanthanum hafnate // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 735. P. 2348–2355. <http://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.11.319>
54. Kablov E. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Fabrichnaya O. B., Ilatovskaya M. O., Karachevtsev F. N. Vaporization and thermodynamics of ceramics based on the La_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 system studied by the high-temperature mass spectrometric method // *Rapid Communication in Mass Spectrometry*. 2018. Vol. 32, no. 9. P. 686–694. <http://doi.org/10.1002/rcm.8081>
55. Lopatin S. I., Shugurov S. M., Panin A. I. Thermodynamics of gaseous barium cerate studied by Knudsen effusion mass spectrometry // *Rapid Communication in Mass Spectrometry*. 2016. Vol. 30, no. 18. P. 2027–2032. <http://doi.org/10.1002/rcm.7677>
56. Lopatin S. I., Shugurov S. M., Fedorova A. V., Utina A. V., Panin A. I. Mass spectrometric study of thermodynamic properties of BaO - CeO_2 . The formation enthalpy of $BaCeO_3$ (solid) // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 693. P. 1028–1034. <http://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2016.09.211>
57. Sevastyanov V. G., Simonenko E. P., Simonenko N. P., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Kuznetsov N. T. Synthesis, vaporization and thermodynamic properties of superfine $Nd_2Hf_2O_7$ and $Gd_2Hf_2O_7$ // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2013. Vol. 2013, no. 26. P. 4636–4644. <http://doi.org/10.1002/ejic.201300253>
58. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Shugurov S. M. Samarium oxide at high temperatures: sublimation and thermodynamics // *Russian Journal of General Chemistry*. 2020. Vol. 90, no. 5. P. 874–876. <http://doi.org/10.1134/S1070363220050199>
59. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Fabrichnaya O. B., Shugurov S. M. Mass spectrometric study of thermodynamic properties in the Yb_2O_3 - ZrO_2 system at high temperatures // *Rapid Communication in Mass Spectrometry*. 2014. Vol. 28, no. 1. P. 109–114. <http://doi.org/10.1002/rcm.6764>

60. Lopatin S.I., Shugurov S.M. Thermodynamic properties of the $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ solid solutions by Knudsen effusion mass spectrometry at high temperature // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2014. Vol. 72. P. 85–88. <http://doi.org/10.1016/J.JCT.2014.01.014>

61. Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A., Manara D., Sedmidubský D., Gorokhov L., Iorish V.S., Yungman V., Shenyavskaya E., Osina E. The thermodynamic properties of the f-elements and their compounds. Part 2. The lanthanide and actinide oxides // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2014. Vol. 43, no. 1. Art. 013101. <http://doi.org/10.1063/1.4825256>

62. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A., Karachevtsev F.N., Folomeikin Y.I. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties in the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system // *Rapid Communication in Mass Spectrometry*. 2017. Vol. 31, no. 13. P. 1137–1146. <http://doi.org/10.1002/rcm.7892>

63. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Karachevtsev F.N. Vaporization and thermodynamics of ceramics in the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system // *Rapid Communication in Mass Spectrometry*. 2019. Vol. 33, no. 19. P. 1537–1546. <http://doi.org/10.1002/rcm.8501>

64. Morachevskii A.G., Kolosova E.Y., Tsemekhman L.S., Tymbulov L.B. Application of Wilson's method to the calculation of thermodynamic properties of liquid ternary metallic systems from the data on boundary binary systems // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2007. Vol. 80, no. 7. P. 1040–1044. <http://doi.org/10.1134/S107042720707004X>

65. Kohler F. Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen // *Monatshefte für Chemie*. 1960. Vol. 91, no. 4. P. 738–740. <http://doi.org/10.1007/BF00899814>

66. Chartrand P., Pelton A.D. On the choice of “geometric” thermodynamic models // *Journal Phase Equilibria*. 2000. Vol. 21, no. 2. P. 141–147. <http://doi.org/10.1361/105497100770340192>

67. Redlich O., Kister A.T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions // *Industrial & Engineering Chemistry*. 1948. Vol. 40, no. 2. P. 345–348. <http://doi.org/10.1021/ie50458a036>

68. Wilson G.M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing // *Journal of American Chemical Society*. 1964. Vol. 86, no. 2. P. 127–130. <http://doi.org/10.1021/ja01056a002>

69. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Sapega V.F. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties of samples in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ system // *Rapid Communication in Mass Spectrometry*. 2017. Vol. 31, no. 1. P. 111–120. <http://doi.org/10.1002/rcm.7764>

70. Vorozhtcov V.A., Shilov A.L., Stolyarova V.L. Features of thermodynamic description of properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ based ceramics // *Russian Journal of General Chemistry*. 2019. Vol. 89, no. 3. P. 475–479. <http://doi.org/10.1134/S1070363219030186>

71. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Karachevtsev F.N., Medvedev P.N. Vaporization and thermodynamics of ceramics in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system // *Rapid Communication in Mass Spectrometry*. 2019. Vol. 34, no. 8. Art. e8693. <http://doi.org/10.1002/rcm.8693>

72. Shilov A.L., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I. Thermodynamic description of the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ and $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ systems at high temperatures // *Calphad*. 2019. Vol. 65. P. 165–170. <http://doi.org/10.1016/J.CALPHAD.2019.03.001>

73. Shilov A.L., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A. Thermodynamic properties of the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system studied by high temperature Knudsen effusion mass spectrometry and optimized using the Barker lattice theory // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 791. P. 1207–1212. <http://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.03.182>

74. Shilov A.L., Stolyarova V.L., Vorozhtsov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Optimization of the thermodynamic properties of the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system at high temperatures by the Barker method // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 65, no. 5. P. 773–780. <http://doi.org/10.1134/S0036023620050216>

Глава 7

Моделирование термодинамических свойств стекол, керамики на основе твердых растворов и расплавов

7.1. Полуэмпирические подходы

Развитие современного материаловедения в настоящее время трудно представить без стремительно развивающихся методов моделирования физико-химических свойств и фазовых равновесий в неорганических системах при высоких температурах, которые в последние десятилетия успешно реализуются в рамках подхода CALPHAD (CALculation of PHAse Diagrams) [1–5]. Однако, несмотря на значительный объем экспериментальных исследований о фазовых равновесиях, например, в силикатных системах [6, 7], на первых этапах разработки этого подхода в неорганических системах при высоких температурах [2] информация именно о высокотемпературном термодинамическом описании неорганических систем была весьма немногочисленна и ограничивалась преимущественно системами, наиболее значимыми при рассмотрении протекания металлургических процессов. Развитие экспериментальных методов изучения термодинамических свойств неорганических систем при высоких температурах, среди которых важнейшую роль продолжает играть высокотемпературная масс-спектрометрия [5, 8–10], позволило более широко применять статистико-термодинамические и полуэмпирические подходы [11–17] для корректного расчета термодинамических свойств и фазовых равновесий в неорганических системах при высоких температурах [18–26].

Проиллюстрируем результаты тестирования различных модельных подходов и полуэмпирических методов для расчета и описания бинарных и многокомпонентных оксидных систем, которые были впервые изучены методом высокотемпературной масс-спектрометрии, и рассмотрению которых было уделено внимание в главах 4 и 5. Выявление достоинств и недостатков модельных подходов, которые будут обсуждаться далее, может позволить в дальнейшем выбрать оптимальные подходы для расчета термодинамических свойств многокомпонентных оксидных систем для включения в базы данных для расчета фазовых равновесий при высоких температурах.

Значения термодинамических функций в стеклах, твердых растворах, расплавах бинарных и многокомпонентных оксидных систем, определенные высокотемпературным масс-спектрометрическим методом, которые обсуждались в главах 4 и 5, были использованы для моделирования на основе полуэмпирических подходов Колера [1–3, 6, 27, 28, 48; см. табл. 1], Редлиха — Кистера [29], Тупа [30] и Вильсона [1, 3, 4, 6, 31–33, 48; см. табл. 1], а также на основе статистических

термодинамических методов, таких как обобщенная решеточная теория ассоциированных растворов (ОРТАР) [1, 8–10, 33, 34, 49, 50] и ее частный случай теория идеальных ассоциированных растворов [8, 10–15, 20, 25, 26]. Эти подходы, с одной стороны, позволили проиллюстрировать возможность прогнозирования термодинамических свойств оксидных стекол, твердых растворов и расплавов с целью получения новых материалов с заданными свойствами, а с другой стороны, позволили найти корреляцию между термодинамическими свойствами этих систем и особенностями их структурного описания [1, 8–10, 33, 49, 50].

Если в теории идеальных ассоциированных растворов можно получить информацию о количестве ассоциатов данного типа, образующихся в указанном интервале концентраций рассматриваемой системы, то обобщенная решеточная теория ассоциированных растворов позволяет рассчитать относительное количество связей, образующихся в конденсированной фазе исследуемой системы и выявить связь между значениями термодинамических функций и структурой рассматриваемой системы [15].

В табл. 7.1 приведены термодинамические свойства многокомпонентных оксидных систем, рассчитанные полуэмпирическими методами Колера [27, 28], Редлиха — Кистера [29], Тула [30] и Вильсона [31–33], а также методами расчета температур ликвидуса [35, 36] по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах [37–66], где μ_i , a_i , γ_i — химический потенциал, активность, коэффициент активности i -компонента соответственно; ΔG^E — избыточная энергия Гиббса; T_{liq} — температура ликвидуса.

Следует отметить, что в таблице 7.1 приведены рассчитанные термодинамические данные при высоких температурах для стекол, твердых растворов и расплавов оксидных систем, для которых была проиллюстрирована корректность применения указанных полуэмпирических методов при сопоставлении с результатами, полученными методом высокотемпературной масс-спектрометрии [37–66]. К достоинствам перечисленных полуэмпирических методов Колера [27, 28], Редлиха — Кистера [29], Тула [30] и Вильсона [31–33], а также расчета температур ликвидуса [35, 36] следует отнести возможность расчета термодинамических свойств многокомпонентных систем по данным о соответствующих бинарных системах.

Перечисленные полуэмпирические методы расчета термодинамических свойств в многокомпонентных системах [27–33] были разработаны ранее для описания в основном растворов органических соединений [11–17]. Необходимо отметить, что метод Тула [30] одним из первых нашел применение для расчета термодинамических свойств оксидных расплавов [67]. Подход Редлиха — Кистера [29] в настоящее время оказался также незаменим для оптимального представления экспериментальных данных о термодинамических свойствах исследуемых систем при включении в значительное число баз термодинамических данных для расчета фазовых равновесий при высоких температурах в рамках подхода Calphad [1]. Возможность применения метода Колера [27, 28] для расчета термодинамических свойств оксидных расплавов на примере системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ была впервые проиллюстрирована в работах [37–40]. Корректность расчетов значений энтальпии смешения, выполненных методом Колера, во фторидных расплавах, содержащих оксиды калия, лития и натрия,

была также показана при сопоставлении с результатами, полученными экспериментально методом калориметрии и с привлечением расчетных величин, найденных методом Редлиха — Кистера и на основе ионной модели ближнего порядка [24]. Как следует из табл. 7.1, в настоящее время при сопоставлении с результатами определения значений термодинамических свойств при высоких температурах в оксидных системах, определенных методом высокотемпературной масс-спектрометрии, достоинства метода Колера неоднократно выявлены при расчете термодинамических функций в многокомпонентных стеклах, стеклообразующих и шлаковых расплавах, а также твердых растворах на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов.

Значение избыточной энергии Гиббса (ΔG^E) в многокомпонентной системе согласно методу Колера [27] и его модификации, выполненной Сусаревым М. П. с коллегами [28], может быть рассчитаны из соотношения:

$$\Delta G^E = \sum_{i=1, i < j}^4 \left[\Delta G_{ij}^E \right]_{x_i/x_j} (x_i + x_j)^2, \quad (7.1)$$

где $\left[\Delta G_{ij}^E \right]_{x_i/x_j}$ — значение избыточной энергии Гиббса в бинарной системе i – j ; x_i и x_j — мольные доли компонентов i и j .

Избыточный химический потенциал i -компонента ($\Delta \mu_i^E$), например, в четырехкомпонентной системе может быть найден из соотношения [28]:

$$\begin{aligned} \Delta \mu_i^E = RT \ln \frac{a_i}{x_i} = & (x_i + x_j) \left(x_k + x_l \right) \left[\Delta G_{ij}^E \right]_{\frac{x_i}{x_j}} + (x_i + x_k) \left(x_j + x_l \right) \left[\Delta G_{ik}^E \right]_{\frac{x_i}{x_k}} + \\ & + (x_i + x_l) \left(x_j + x_k \right) \left[\Delta G_{il}^E \right]_{\frac{x_i}{x_l}} - \left(x_j + x_k \right)^2 \left[\Delta G_{jk}^E \right]_{\frac{x_j}{x_k}} - \left(x_j + x_l \right)^2 \left[\Delta G_{jl}^E \right]_{\frac{x_j}{x_l}} - \\ & - \left(x_k + x_l \right)^2 \left[\Delta G_{kl}^E \right]_{\frac{x_k}{x_l}} + RT \left(x_i + x_j \right) \left[\ln \frac{a_i}{x_i} \right]_{\frac{x_i}{x_j}} + RT \left(x_i + x_k \right) \left[\ln \frac{a_i}{x_i} \right]_{\frac{x_i}{x_k}} + \\ & + RT \left(x_i + x_l \right) \left[\ln \frac{a_i}{x_i} \right]_{\frac{x_i}{x_l}}, \end{aligned} \quad (7.2)$$

где $\left[\ln \frac{a_i}{x_i} \right]_{\frac{x_i}{x_j}}^{ij}$ — натуральный логарифм отношения активности компонента i и

мольной доли x_i в бинарной системе i – j с таким же соотношением молярных долей, как и в четырехкомпонентной системе; $i \neq j$; x_i и x_j — мольные доли компонентов i и j в четырехкомпонентной системе.

Как и в методе Колера при расчетах термодинамических свойств многокомпонентных систем по методу Редлиха — Кистера [29] предполагается

Таблица 7.1. Термодинамические свойства многокомпонентных оксидных систем, рассчитанные полуэмпирическими методами Колера [27, 28], Редлиха — Кистера [29], Тупа [30] и Вильсона [31–33], а также методами расчета температур ликвидуса [35, 36] по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах [37–65], где μ_i , a_i , γ_i — химический потенциал, активность, коэффициент активности i -компонента; ΔG^E — избыточная энергия Гиббса; T_{liq} — температура ликвидуса

Система	Температура, К	Метод	Рассчитанные термодинамические свойства	Литература
$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$	1373	Метод Колера	$a(\text{Na}_2\text{O}), \Delta G^E$	[37–40]
$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	1473	Метод Колера, метод Вильсона	$\Delta\mu(\text{Na}_2\text{O}), \Delta G^E$	[41–43]
$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{FeO}$	1933	Метод Колера	ΔG^E	[44]
$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{P}_2\text{O}_5$	1833	Метод Колера	ΔG^E	[44]
$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	1933	Метод Колера, метод Вильсона	ΔG^E	[44, 45]
$\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$	950, 1273	Метод Колера	$\gamma(\text{Bi}_2\text{O}_3), \Delta G^E$	[46]
$\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{HfO}_2$	2500	Метод Колера, метод Колинэ, метод Тупа, метод Редлиха — Кистера	ΔG^E	[47, 48]
$\text{La}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{HfO}_2$	2337	Метод Колера	ΔG^E	[49]
$\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{HfO}_2$	2660	Метод Колера, метод Редлиха — Кистера, метод Вильсона	ΔG^E	[50, 51]
$\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{HfO}_2$	2373	Метод Колера, метод Редлиха — Кистера, метод Вильсона	ΔG^E	[51, 52]
$\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{HfO}_2$	2373, 2423	Метод Колера, метод Тупа, метод Редлиха — Кистера, метод Вильсона	ΔG^E	[51, 53, 54]
$\text{La}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{HfO}_2$	2373	Метод Колера, метод Редлиха — Кистера, метод Вильсона	$\Delta G^E, a(\text{La}_2\text{O}_3)$	[55, 56]
$\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{HfO}_2$			$\Delta G^E, a(\text{Sm}_2\text{O}_3)$	
$\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$	2550–3050	Геометрический и полиномиальный методы расчета температур ликвидуса	T_{liq}	[35]
$\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$				[36]
$\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	1650–2000			
$\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$	2373, 2000–2500	Метод Колера, метод Тупа, метод Редлиха — Кистера, метод Вильсона, геометрический метод расчета температур ликвидуса	$\Delta G^E, T_{\text{liq}}$	[57]

Система	Температура, К	Метод	Рассчитанные термодинамические свойства	Литература
TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂	2373, 1800–2250	Метод Колера, метод Тупа, метод Редлиха — Кистера, метод Вильсона, геометрический метод расчета температур ликвидуса	ΔG^E , T_{liq}	[58, 59]
	1973	Метод Колера, метод Муггиану, метод Тупа, метод Редлиха — Кистера, метод Вильсона	ΔG^E , $a(\text{SiO}_2)$	[59]
La ₂ O ₃ -Sm ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃ -HfO ₂	2330	Метод Колера, метод Редлиха — Кистера, метод Вильсона	ΔG^E , $a(\text{La}_2\text{O}_3)$, $a(\text{Sm}_2\text{O}_3)$	[60, 61]
La ₂ O ₃ -Sm ₂ O ₃ -ZrO ₂ -HfO ₂				
SrO-TiO ₂ -ZrO ₂	2100	Метод Колера, метод Тупа, метод Редлиха — Кистера, метод Вильсона	ΔG^E , $a(\text{SrO})$, $a(\text{TiO}_2)$	[62]
	2223–2923	Геометрический метод расчета температур ликвидуса	T_{liq}	[63]
La ₂ O ₃ -SrO-TiO ₂ -ZrO ₂ -Fe ₂ O ₃	2123–2673			
SrO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	2000	Метод Колера	ΔG^E , $a(\text{SrO})$	[64]
Cs ₂ O-SrO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	1200, 1330	Метод Колера	ΔG^E , $a(\text{Cs}_2\text{O})$, $a(\text{SrO})$, $a(\text{Al}_2\text{O}_3)$, $a(\text{SiO}_2)$	[65]
FeO-TiO ₂	1760	Метод Редлиха — Кистера, метод Вильсона	ΔG^E , ΔH^E , $a(\text{FeO})$, $a(\text{TiO}_2)$	[66]

симметричный вклад в значения избыточной энергии Гиббса исследуемой системы каждой из соответствующих бинарных систем:

$$\Delta G^E = \Delta G_{12}^E + \Delta G_{13}^E + \Delta G_{23}^E, \quad (7.3)$$

причем избыточная энергия Гиббса в каждой из бинарных систем обычно представлена в виде полинома Редлиха — Кистера [29]:

$$\Delta G_{ij}^E = RTx_i x_j \left[B_{ij} + C_{ij}(x_i - x_j) + D_{ij}(x_i - x_j)^2 \right], \quad (7.4)$$

где B_{ij} , C_{ij} , и D_{ij} коэффициенты полинома (6.4).

Полуэмпирический геометрический метод Тупа [30] в отличие от методов Колера и Редлиха — Кистера для расчета термодинамических свойств многокомпонентных систем по равновесиям в бинарных является несимметричным, учитывая предпочтительные химические взаимодействия одной из бинарных систем, согласно соотношению:

$$\Delta G^E = x_2(1 - x_1) - 1\Delta G_{12}^E + x_3(1 - x_1) - 1\Delta G_{13}^E + (1 - x_1)2\Delta G_{23}^E, \quad (7.5)$$

где ΔG_{ij}^E — избыточная энергия Гиббса в бинарных системах, x_1, x_2, x_3 — мольные доли компонентов 1, 2 и 3.

Отличительной особенностью метода Вильсона [31–33], который впервые нашел применение для расчета избыточной энергии Гиббса в шлаковых и стеклообразующих расплавах систем $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [41, 44, 45], в отличие от трех предыдущих методов является учет взаимодействия компонентов исследуемой системы в рамках модели локального состава. Суть классического метода Вильсона [31] состоит в аппроксимации концентрационной зависимости избыточной энергии Гиббса в бинарной системе полиномом Вильсона, вид которого впоследствии был модифицирован [32] следующим образом:

$$\Delta G_{12}^E = RT(-x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_1 \Lambda_{21} + x_2)), \quad (7.6)$$

где ΔG_{12}^E — избыточная энергия Гиббса в бинарной системе, x_1, x_2 — мольные доли компонентов 1 и 2, Λ_{12} и Λ_{21} — безразмерные аппроксимационные коэффициенты, T — абсолютная температура, R — универсальная газовая постоянная.

К основным достоинствам метода Вильсона необходимо отнести следующие. Во-первых, то, что коэффициенты уравнения (7.6) являются «эмпирическими» [31], характеризующие взаимодействия компонентов. Во-вторых, рассматриваемый метод позволяет выполнять расчет избыточных энергий Гиббса в многокомпонентных системах с использованием данных только для соответствующих бинарных систем [32]. Коэффициент Λ_{12} в уравнении (7.6) одновременно учитывает геометрические различия компонентов в растворе и энергетические параметры их взаимодействия согласно уравнению (7.7):

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right), \quad (7.7)$$

где v_1 и v_2 — молярные объемы индивидуальных компонентов 1 и 2; λ_{12} и λ_{11} — параметры, пропорциональные энергиям взаимодействия компонентов 1 и 2, а также 1 и 1 соответственно.

Следовательно, коэффициент Λ_{12} учитывает как стерические различия компонентов за счет соотношения их молярных объемов, так и энергетический фактор взаимодействия компонентов в изучаемом растворе. Необходимо подчеркнуть, что коэффициент Λ_{12} показывает, насколько энергия взаимодействия первого компонента со вторым (λ_{12}) в исследуемом растворе отличается от энергии взаимодействия первого компонента с самим собой (λ_{11}). При этом коэффициент Λ_{21} пропорционален разности энергии взаимодействия второго компонента с первым (λ_{12}) и энергии взаимодействия второго компонента с самим собой (λ_{22}). Очевидно, что коэффициенты Λ_{12} и Λ_{21} не равны друг другу за исключением случая идеального раствора, для которого $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$. Как отмечалось ранее [33], метод Вильсона относится к классу полиномиальных моделей, в которых прово-

дятся аппроксимация значений избыточной энергии Гиббса в бинарных системах и дальнейшее использование результатов аппроксимации для расчета термодинамических свойств многокомпонентных систем. Величина избыточной энергии Гиббса (ΔG_{123}^E) в трехкомпонентной системе при расчете по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах по методу Вильсона равна:

$$\Delta G_{123}^E = RT(-x_1 \ln(x_1 + x_2 A_{12} + x_3 A_{13}) - x_2 \ln(x_1 A_{21} + x_2 + x_3 A_{23}) - x_3 \ln(x_1 A_{31} + x_2 A_{32} + x_3)), \quad (7.8)$$

где коэффициенты A_{12} и A_{21} получены в результате аппроксимации значений избыточной энергии Гиббса в бинарной системе 12, A_{13} и A_{31} — в бинарной системе 13, а A_{23} и A_{32} — в бинарной системе 23.

Впервые показано [51], что метод Вильсона позволяет получить успешные результаты при расчете термодинамических свойств образцов керамики на основе твердых растворов, содержащих оксиды редкоземельных элементов, циркония и гафния. При расчете значений избыточных энергий Гиббса в системах Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 [47, 48], La_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 [49], Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 [50, 51], Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 и Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 [51, 53, 54], La_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 и Sm_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 [55, 56] с привлечением как полиномиального подхода Редлиха — Кистера [29], так и геометрического метода Колера [27, 28] установлено, что указанные методы наиболее успешно позволяют рассчитать термодинамические свойства, в частности, трехкомпонентных систем в концентрационных областях вблизи соответствующих бинарных систем при мольной доле третьего компонента менее 0.3. Однако увеличение содержания третьего компонента в исследуемой системе приводит к значительным расхождениям между расчетными и экспериментальными величинами избыточной энергии Гиббса. По этой причине рассмотрение потенциальных возможностей еще одного полумпирического подхода, как метод Вильсона для расчета термодинамических свойств многокомпонентных систем по данным о равновесиях в соответствующих бинарных, выполненное в работах [50–56], весьма актуально.

По аналогии с подходами Колера и Редлиха — Кистера в работах [35, 36, 67] впервые были предложены геометрический и полиномиальный методы расчета температур ликвидуса, в которых были не только рассчитаны температуры ликвидуса в следующих многокомпонентных системах Gd_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 , Sm_2O_3 - Gd_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 [35], K_2O - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2 [36], TiO_2 - SiO_2 - ZrO_2 [57], TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 [58, 59] и La_2O_3 - SrO - TiO_2 - ZrO_2 - Fe_2O_3 [63], но и проиллюстрирована корректность рассчитанных значений при определении температур плавления методом визуального политермического анализа [68].

Согласно полиномиальному методу, предложенному по аналогии с методом Редлиха — Кистера [35], температура плавления исследуемого образца трехкомпонентной системы T_{123} может быть рассчитана из соотношения:

$$T_{123} = 0.5 T_{12} + 0.5 T_{13} + 0.5 T_{23}, \quad (7.9)$$

где $T_{i,j}$ ($i, j = 1, 2, 3, i < j$) соответствуют аппроксимационным уравнениям для соответствующих бинарных систем 1-2, 1-3 и 2-3.

В геометрическом подходе, по аналогии с методом Колера [35], температура плавления исследуемого образца трехкомпонентной системы T_{123} может быть найдена из соотношения:

$$T_{123} = 0.5[T_{12}]_{\frac{x_1}{x_2}}(x_1 + x_2) + 0.5[T_{13}]_{\frac{x_1}{x_3}}(x_1 + x_3) + 0.5[T_{23}]_{\frac{x_2}{x_3}}(x_2 + x_3), \quad (7.10)$$

где x_i — мольная доля компонента i .

На рис. 7.1 и 7.3 приведены результаты расчета температур ликвидуса в концентрационных сечениях систем $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ соответственно рассчитанные по уравнениям (7.9) и (7.10) [57–59], при сопоставлении с экспериментальными данными [69, 70], представленными также на рис. 7.2 и 7.4 соответственно.

Отметим, что среднее отклонение между значениями температур, рассчитанными и имеющимися в литературе [70], для концентрационного сечения $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-SiO}_2$ в системе $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ не превышало 155 К (8%) при расчете по уравнению (7.10) и 130 К (6%) при расчете по уравнению (7.9). Следовательно, принимая во внимание указанные погрешности, предложенный подход может быть использован для оценки положения линии ликвидуса в многокомпонентных оксидных системах как, например, в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [68].

Проиллюстрируем далее некоторыми примерами возможности полуэмпирических методов Колера, Редлиха — Кистера, Тупа и Вильсона для расчета термодинамических свойств многокомпонентных систем по данным о соответствующих бинарных, которые приведены в табл. 7.1 и изучены методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Сопоставление и обсуждение результатов, полученных при расчете термодинамических свойств рассмотренными полуэмпирическими методами, проведено в указанных работах на примере систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [49]; $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [51]; $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [55, 56].

Неоднократно показано, что термодинамические свойства оксидных систем, в частности на основе оксидов редкоземельных элементов, циркония и гафния, могут быть описаны уравнениями Редлиха — Кистера, как, например,

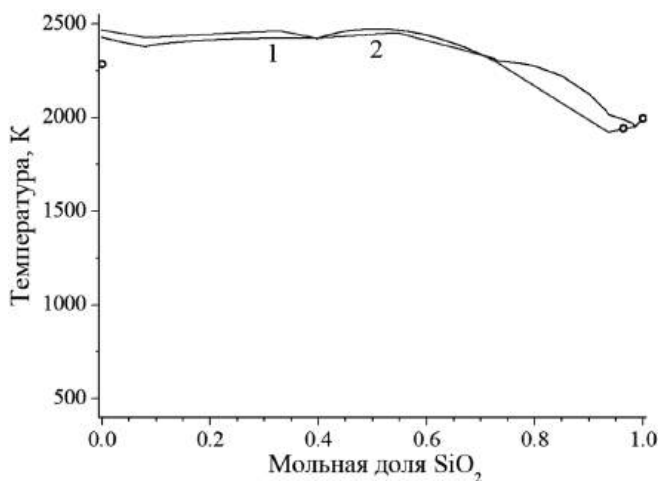


Рис. 7.1. Температуры ликвидуса в системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ на сечении при постоянном соотношении мольных долей $x_{\text{TiO}_2}:x_{\text{ZrO}_2} = 1$, рассчитанные по соответствующим данным в бинарных системах по уравнению (7.10) — 1; по уравнению (7.9) — 2 [35, 57], а также определенные экспериментально в работе [69] — $\circ$

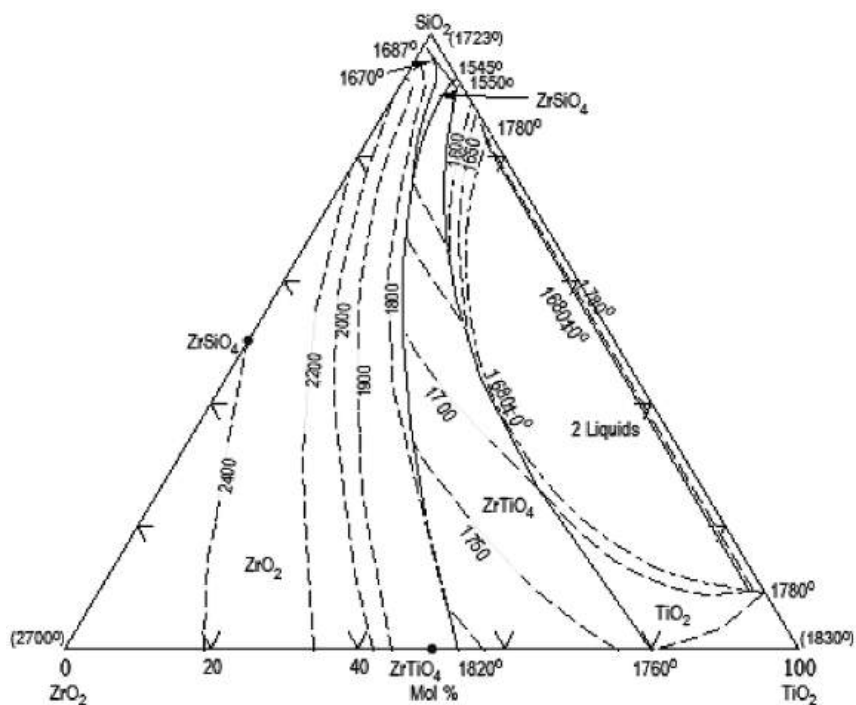


Рис. 7.2. Проекция поверхности ликвидуса в системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$, полученные экспериментально в работе [69]

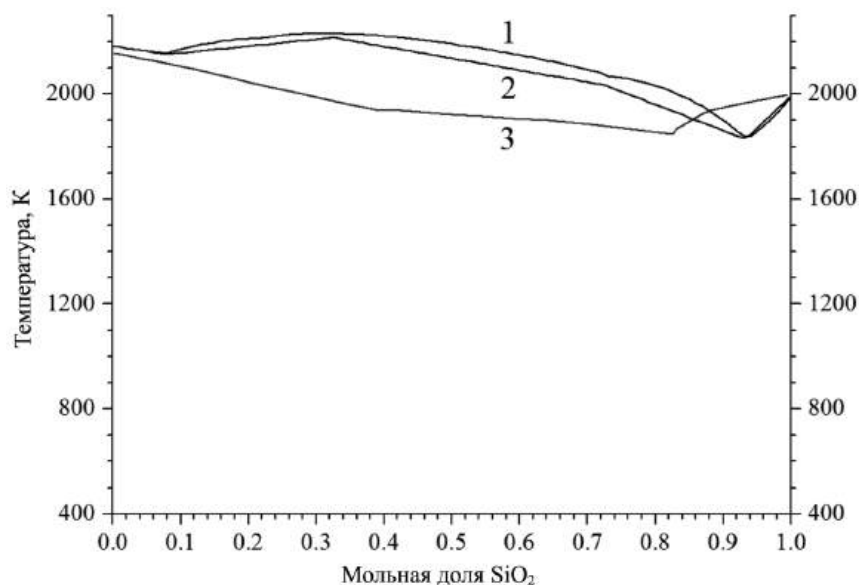


Рис. 7.3. Температуры ликвидуса в системе $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ на концентрационном сечении $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-SiO}_2$, рассчитанные по соответствующим данным в бинарных системах по уравнению (7.10) — 1; по уравнению (7.9) — 2 [35, 58, 59], а также определенные экспериментально в работе [70] — 3

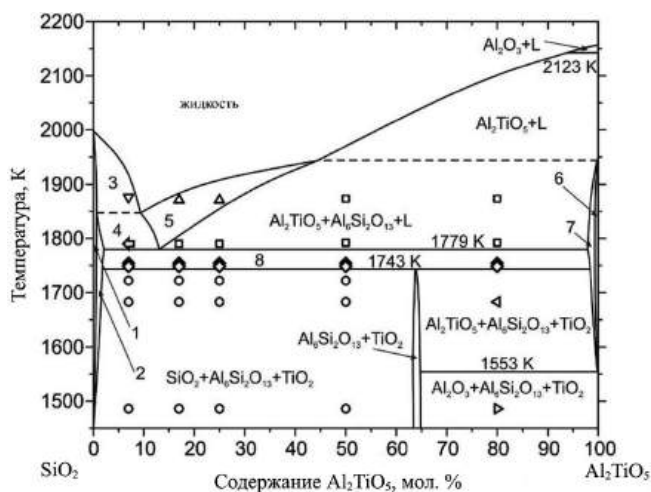


Рис. 7.4. Фазовые соотношения в системе $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ для концентрационного сечения $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-SiO}_2$, оптимизированные в работе [70]

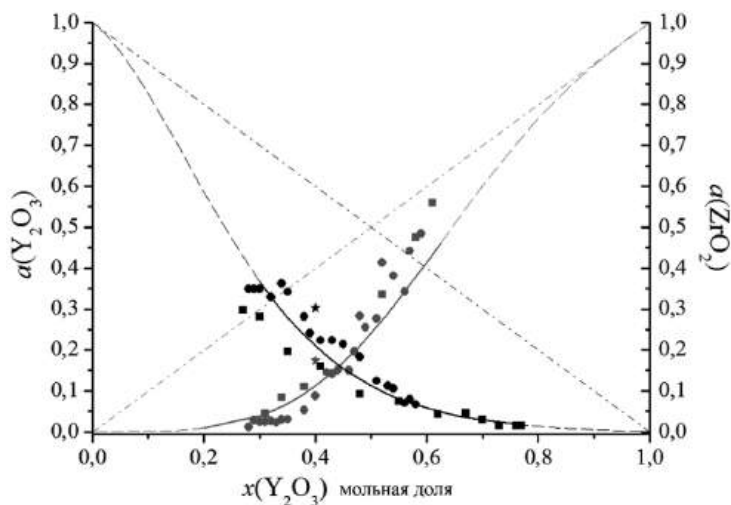
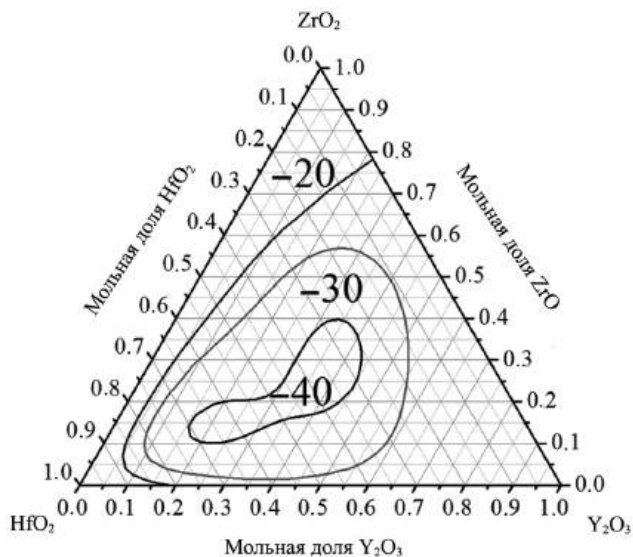


Рис. 7.5. Значения активностей Y_2O_3 и ZrO_2 (a_i) системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, определенные методом высокотемпературной масс-спектрометрии при температуре 2660 K [50] и аппроксимированные уравнением Редлиха — Кистера (7.11) и (7.12). Точками обозначены экспериментальные значения, пунктиром — результаты аппроксимации по сравнению с идеальным описанием исследуемой системы

в системах $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [50], рис. 7.5, для значений активностей Y_2O_3 и ZrO_2 (a_i), найденных методом высокотемпературной масс-спектрометрии при температуре 2660 K:

$$a_{\text{Y}_2\text{O}_3} = x_{\text{Y}_2\text{O}_3} \exp \left(x_{\text{ZrO}_2}^2 \left[-4.4 + 1.5(4x_{\text{Y}_2\text{O}_3} - 1) \right] \right), \quad (7.11)$$

Рис. 7.6. Значения избыточной энергии Гиббса в системе Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 , определенные методом высокотемпературной масс-спектрометрии при температуре 2660 К [51] и аппроксимированные согласно уравнению Редлиха — Кистера (7.13). Цифры у кривых соответствуют постоянным значениям избыточной энергии Гиббса, выраженным в кДж/моль



$$a_{ZrO_2} = x_{ZrO_2} \exp \left(x_{Y_2O_3}^2 \left[-4.4 + 1.5(4x_{Y_2O_3} - 3) \right] \right). \quad (7.12)$$

На рис. 7.6 приведены значения избыточной энергии Гиббса в системе Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 , определенные методом высокотемпературной масс-спектрометрии при температуре 2660 К [50] и аппроксимированные согласно уравнению Редлиха — Кистера с погрешностью, не превышающей 2 кДж/моль, или в среднем 13 %.

$$\begin{aligned} \Delta G_{YZH}^E = & \Delta G_{YZ}^E + \Delta G_{YH}^E + RTx_{Y_2O_3}x_{ZrO_2}x_{HfO_2} [D_0 + \\ & + D_1(x_{ZrO_2} - x_{HfO_2})^3 + D_2(x_{Y_2O_3} - x_{HfO_2})^3]. \end{aligned} \quad (7.13)$$

На рис. 7.7 и рис. 5.12 (глава 5) на примере результатов изучения термодинамических свойств расплавов системы FeO - TiO_2 при температуре 1760 К сопоставлены результаты, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при испарении образцов, содержащих 25 (■), 35 (○) и 45 (▲) мол. % Fe_2O_3 , а также рассчитанные при использовании полиномов Редлиха — Кистера, Вильсона и при моделировании на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [66].

В табл. 7.2 проведено сравнение значений активностей компонентов (a_i) и величины избыточной энергии Гиббса (ΔG^E) в твердом растворе системы La_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 при температуре 2337 К, полученных методом высокотемпературной масс-спектрометрии (I) и рассчитанных с привлечением методов Колера (II), Тупа (III), Редлиха — Кистера (IV) и Вильсона (V) по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах [49]. Как следует из приведенных результатов, наблюдается соответствие величин ΔG^E , полученных различными

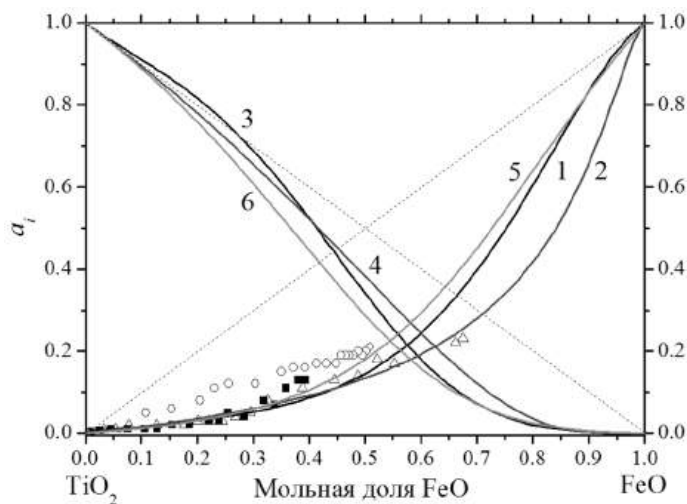


Рис. 7.7. Активности компонентов в расплавах системы FeO-TiO₂ при температуре 1760 К, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при испарении образцов, содержащих 25 (■), 35 (○) и 45 (▲) мол. % Fe₂O₃, а также представленные как полиномы Редлиха — Кистера, Вильсона и при моделировании на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [66]

Сплошные линии: активности FeO (1, 2 и 5) и TiO₂ (3, 4 и 6), которые представлены согласно 1, 3 — полиномам Редлиха — Кистера; 2, 4 — полиномам Вильсона, а также 5, 6 — на основе подхода ОРТАР. Штрихпунктирные линии отвечают идеальному поведению расплава

Таблица 7.2. Значения активностей компонентов (a_i) и величины ΔG^E в твердом растворе со структурой пироклора в системе La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ при температуре 2337 К, определенные методом высокотемпературной масс-спектрометрии (I) и рассчитанные методами Колера (II), Тупа (III), Редлиха — Кистера (IV) и Вильсона (V) по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах [49]

Содержание оксидов в образцах, мол. %			$a_{\text{La}_2\text{O}_3} \pm 20\%$	$a_{\text{Y}_2\text{O}_3} \pm 50\%$	$a_{\text{HfO}_2} \pm 40\%$	$-\Delta G^E$, кДж/моль					$ I-V $, кДж/моль	$ I-V / I \times 100$, %
La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂				I	II	III	IV	V		
31.7	5.0	63.3	2.4×10^{-2}	2.0×10^{-1}	1.2×10^{-1}	33 ± 4	41	40	40	39	5	16
30.0	10.0	60.0	1.1×10^{-1}	5.8×10^{-1}	6.2×10^{-2}	30 ± 4	40	39	40	39	9	30
28.3	15.0	56.7	4.6×10^{-2}	3.8×10^{-1}	1.2×10^{-1}	27 ± 4	40	38	39	38	11	39
26.7	20.0	53.3	2.7×10^{-2}	3.5×10^{-2}	2.4×10^{-1}	27 ± 8	39	37	38	37	11	40
Среднее:											9	31

полуэмпирическими методами в пределах, не превышающих 2 кДж/моль, или 4 %. Необходимо подчеркнуть, что наилучшее соответствие между экспериментальными и расчетными значениями ΔG^E наблюдалось при расчете по методу Вильсона, при этом среднее отклонение между рассчитанными и экспериментальными величинами не превышало 9 кДж/моль, или 31 %. Таким образом, проиллюстрирована корректность применения метода Вильсона для оценки ΔG^E в твердом растворе системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ со структурой пирохлора при содержании оксида иттрия ($x_{\text{Y}_2\text{O}_3}$) < 20 мол. %.

На рис. 7.8 и 7.9 сопоставлены значения избыточной энергии Гиббса (ΔG^E , кДж/моль) в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2660 К, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии соответственно в работах [72] и [50], а также рассчитанные методами Вильсона, Редлиха — Кистера и Колера [50].

Как следует из анализа данных, представленных на рис. 7.8 и 7.9, в рассмотренных трехкомпонентных системах применение метода Вильсона для расчета термодинамических свойств позволяет получить наилучшее соответствие с экспериментальными данными преимущественно в области концентраций при максимально близких содержаниях всех компонентов исследуемых систем. Однако применение для расчета методов Редлиха — Кистера и Колера оказалось более предпочтительным для областей концентраций трехкомпонентных систем, наиболее близких к соответствующим бинарным [50].

В табл. 7.3 сопоставлены значения активностей оксида лантаноида (a_i) в образцах керамики на основе систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К, определенные методом высокотемпературной масс-спектрометрии (I) и рассчитанные методами Колера (II), Редлиха — Кистера (III), Вильсона (IV) по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах, а также с привлечением обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (V) [55, 56]. Из табл. 7.3 следует, что полуэмпирические подходы Колера, Редлиха — Кистера и Вильсона позволяют рассчитать активность оксида лантаноида в рассматриваемых четырехкомпонентных системах с точностью до порядка определяемой величины, а отличие от потенциальных возможностей обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов, где это возможно с точностью до порядка.

Наряду с рассмотрением потенциальных возможностей полуэмпирических методов для расчета термодинамических свойств многокомпонентных систем, образованных одним основным и несколькими кислотными оксидами или только кислотными оксидами, как в случае упомянутых выше систем, проанализируем также результаты расчета активностей компонентов и избыточной энергии Гиббса в системе $\text{SrO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$, образованной двумя основными и одним кислотным оксидами, табл. 7.4 и рис. 7.10 [62].

Как следует из табл. 7.4, активности SrO и TiO_2 в системе $\text{SrO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ при температуре 2100 К, рассчитанные методами Редлиха — Кистера (II) и Вильсона (III), [62], с точностью до порядка определяемой величины за исключением одного из значений достаточно успешно позволяют рассчитать даже парциальное термодинамическое свойство исследуемой системы при высокой температуре,

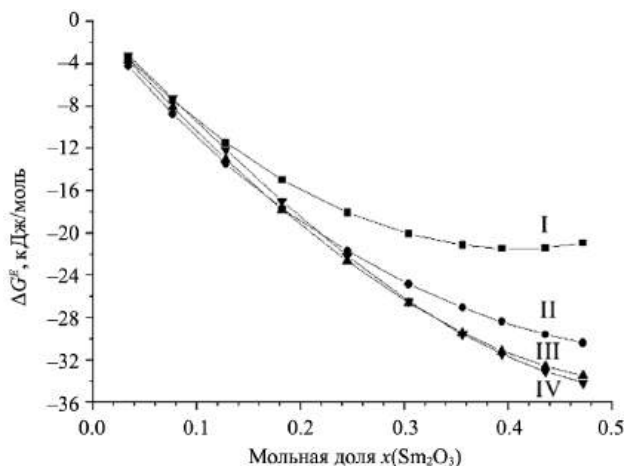


Рис. 7.8. Значения избыточной энергии Гиббса (ΔG^E , кДж/моль) в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К и соотношении содержаний мольных долей ZrO_2 и HfO_2 , равном 1:

I — значения ΔG^E , полученные по экспериментальным данным работы [39], II, III и IV — значения ΔG^E , рассчитанные по данным для соответствующих бинарных систем полуэмпирическими методами Вильсона, Редлиха — Кистера и Колера соответственно [50]

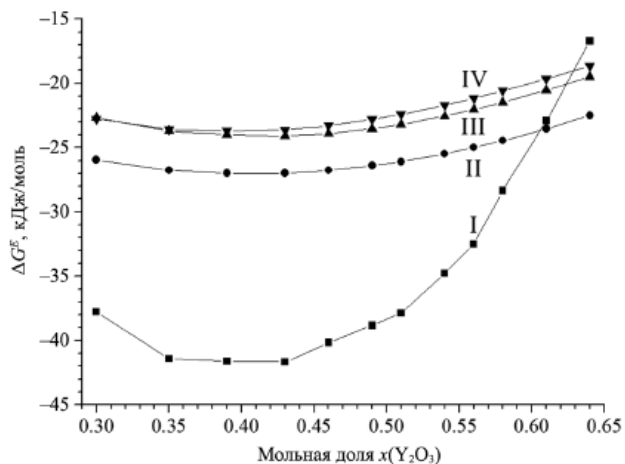


Рис. 7.9. Избыточная энергия Гиббса (ΔG^E , кДж/моль) в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2660 К и постоянной мольной доле ZrO_2 , равной 0.21:

I — значения ΔG^E , полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии в работе [13], II, III и IV — значения ΔG^E , рассчитанные по данным для соответствующих бинарных систем полуэмпирическими методами Вильсона, Редлиха — Кистера и Колера соответственно [50]

Таблица 7.3. Значения активностей оксида лантаноида (a_l) в образцах керамики на основе систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К, определенные методом высокотемпературной масс-спектрометрии (I) и рассчитанные методами Колера (II), Редлиха — Кистера (III), Вильсона (IV) по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах, а также с привлечением обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (V) [55, 56]

№ образца	x_i , мольные доли, по анализу					$a_{\text{Ln}_2\text{O}_3}$				
	La_2O_3	Sm_2O_3	Y_2O_3	ZrO_2	HfO_2	I	II	III	IV	V
16-L	0.12	–	0.20	0.43	0.25	$(9 \pm 2) \times 10^{-3}$	1.6×10^{-3}	1.2×10^{-3}	3.1×10^{-3}	3.0×10^{-2}
17-L	0.20	–	0.09	0.43	0.27	$(5.2 \pm 1.6) \times 10^{-2}$	1.1×10^{-3}	1.2×10^{-3}	4.2×10^{-3}	5.1×10^{-2}
21-S	–	0.13	0.20	0.43	0.25	$(4.1 \pm 1.3) \times 10^{-2}$	1.8×10^{-3}	1.8×10^{-3}	6.7×10^{-3}	2.1×10^{-2}
22-S	–	0.19	0.09	0.44	0.28	$(7 \pm 2) \times 10^{-2}$	3.5×10^{-3}	3.8×10^{-3}	1.0×10^{-2}	3.2×10^{-2}

Таблица 7.4. Активности SrO и TiO_2 в системе $\text{SrO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ при температуре 2100 К

Система	Активности		
	I	II	III
SrO	$(5 \pm 2) \times 10^{-6}$	3.8×10^{-3}	1.8×10^{-5}
Расчет/эксп.		750	3.6
TiO₂	0.09 ± 0.03	0.30	0.23
Расчет/эксп.		3.3	2.6

Примечание: Активности получены методом высокотемпературной масс-спектрометрии (I), а также рассчитаны методами Редлиха — Кистера (II) и Вильсона (III) [62]; *расчет/эксп.* — отношение рассчитанных значений активностей компонентов к экспериментально определенным значениям

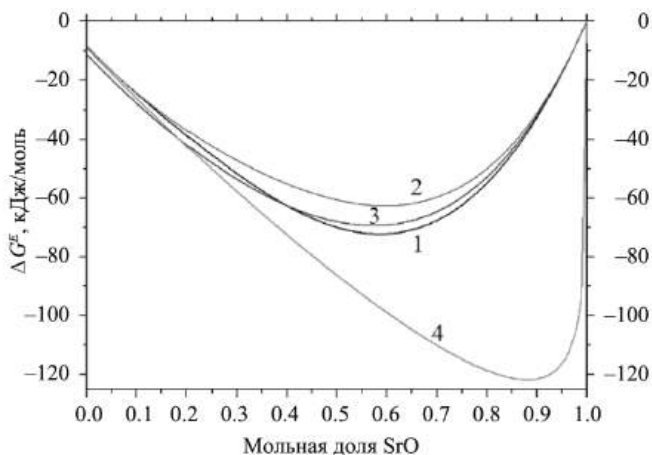


Рис. 7.10. Избыточные энергии Гиббса в системе $\text{SrO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ при температуре 2100 К, рассчитанные при соотношении $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2 = 1\text{:}1$, молярных долей, полуэмпирическими методами: 1 — Колера; 2 — Тупа; 3 — Редлиха—Кистера; 4 — Вильсона [62]

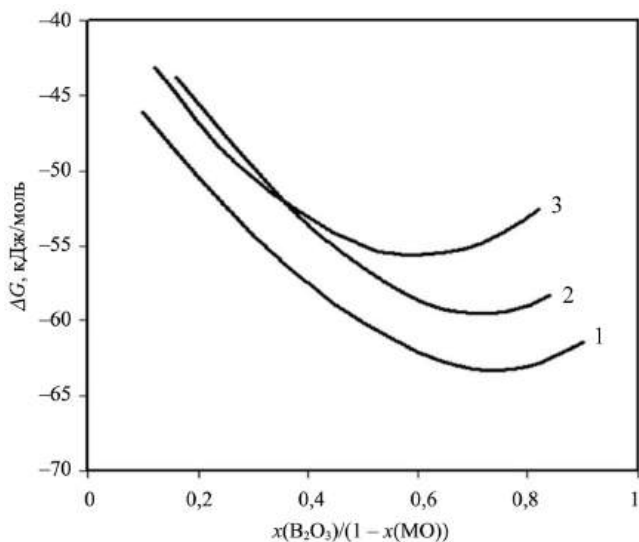


Рис. 7.11. Значения энергий Гиббса в расплавах систем $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (1), $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (2) и $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (3) в интервале температур 1650–1800 К, рассчитанные с привлечением обобщенной решеточной модели ассоциированных растворов [90] при молярной доле SiO_2 , равной 0.50

что позволяет в принципе рекомендовать методы Редлиха — Кистера и Вильсона для проведения дальнейших оценок термодинамических свойств в трехкомпонентных оксидных системах с двумя оксидами-модификаторами. Однако, как показано на рис. 7.11, проведение оценок по методу Вильсона может значительно отличаться от взаимосогласованных результатов расчетов, полученных методами Колера, Тупа и Редлиха — Кистера. По-видимому, одной из основных причин такого различия может быть более корректный учет физико-химических особенностей описания исследуемой системы методом Вильсона [51].

Именно по этой причине дальнейшей рассмотрение потенциальных возможностей расчета термодинамических свойств многокомпонентных оксидных систем будет выполнено на основе статистико-термодинамического подхода в рамках обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов, принимающей во внимание более детальное физико-химическое описание исследуемой системы.

7.2. Статистико-термодинамические подходы

Моделирование термодинамических свойств оксидных систем при высоких температурах на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [34] при высоких температурах было впервые проведено при рассмотрении стекол и стеклообразующих расплавов в системах B_2O_3 - SiO_2 [73, 74, 114], B_2O_3 - GeO_2 [74, 114], GeO_2 - SiO_2 [75] и B_2O_3 - GeO_2 - SiO_2 [76]. В настоящее время, используя этот подход, выполнены расчеты термодинамических свойств многокомпонентных оксидных систем — стекол, стеклообразующих и шлаковых расплавов, а также керамики на основе твердых растворов оксидов гафния и редкоземельных элементов, табл. 7.5.

Рассмотрены следующие стеклообразующие и шлаковые системы: CaO - SiO_2 [77]; CaO - Al_2O_3 - SiO_2 [78–80]; CaO - TiO_2 - SiO_2 и BaO - TiO_2 - SiO_2 [78, 80]; MgO - Al_2O_3 - SiO_2 и Cs_2O - B_2O_3 - SiO_2 [80]; Na_2O - SiO_2 и B_2O_3 - SiO_2 [81]; Cs_2O - B_2O_3 [82]; CaO - Al_2O_3 - SiO_2 , CaO - TiO_2 - SiO_2 и BaO - TiO_2 - SiO_2 [83, 84]; Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 [85]; Cs_2O - B_2O_3 - SiO_2 [86, 87]; Cs_2O - Al_2O_3 - SiO_2 [112]; Cs_2O - Al_2O_3 [113]; CaO - B_2O_3 [88]; MgO - B_2O_3 [89]; SrO - B_2O_3 - SiO_2 , BaO - B_2O_3 - SiO_2 и CaO - B_2O_3 - SiO_2 [90]; PbO - B_2O_3 [91–93]; PbO - SiO_2 [92]; PbO - B_2O_3 - SiO_2 [94, 95]; Bi_2O_3 - B_2O_3 и Bi_2O_3 - SiO_2 [96]; Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 , и Bi_2O_3 - GeO_2 - SiO_2 [97]; Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 [101]; TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 [59]; TiO_2 - SiO_2 - ZrO_2 [111]; Al_2O_3 - ZrO_2 и SiO_2 - ZrO_2 [107]; Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 [108]; Fe_2O_3 - TiO_2 [66]; La_2O_3 - TiO_2 [63]; SrO - Al_2O_3 [110]. Проанализированы потенциальные возможности моделирования на основе рассматриваемого подхода следующих систем, содержащих оксиды гафния и редкоземельных элементов: Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 [98–100]; La_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 [98]; Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 [52, 102]; Sm_2O_3 - Y_2O_3 и Sm_2O_3 - HfO_2 [103]; гафнатов иттрия, скандия, неодима, гадолиния и лантана [104]; Y_2O_3 - ZrO_2 , Gd_2O_3 - Y_2O_3 и La_2O_3 - Y_2O_3 [104]; Sm_2O_3 - HfO_2 , Sm_2O_3 - Y_2O_3 , Sm_2O_3 - ZrO_2 [105]; Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 [53, 54]; Gd_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 [106]; La_2O_3 - Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 и La_2O_3 - Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 [109].

Следует отметить, что расчеты термодинамических свойств в настоящее время проведены для трехкомпонентных систем с одним оксидом-модификатором и одним стеклообразующим оксидом, таких как системы CaO - Al_2O_3 - SiO_2 , CaO - TiO_2 - SiO_2 и BaO - TiO_2 - SiO_2 [78, 80] и с одним оксидом-модификатором и двумя стеклообразующими оксидами, такими как Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 [85]; Cs_2O - B_2O_3 - SiO_2 [86, 87]; PbO - B_2O_3 - SiO_2 [94, 95]; Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 [101]; Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 и Bi_2O_3 - GeO_2 - SiO_2 [97]. Особенности высокотемпературного термодинамического описания на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов были рассмотрены для бинарных, трехкомпонентных и четырехкомпонентных систем, содержащих оксиды гафния, а также одного и двух редкоземельных элементов, в частности Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 [98–100] и La_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 [98], а также La_2O_3 - Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 и La_2O_3 - Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 [109]. Для большего числа оксидных систем, представленных в табл. 6.5, был выполнен расчет относительного числа связей различных типов, образующихся в конденсированной фазе с учетом второй координационной сферы, что позволило сопоставить особенности термодинамического описания рассматриваемых систем при высоких температурах на основе подхода, разработанного Баркером [34].

Таблица 7.5. Оксидные системы, для которых проведено моделирование на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [34]

Система	Температура, К	Рассчитанные величины	Методические особенности проведенного моделирования	Литература
$B_2O_3-SiO_2$	1390–1590	$\Delta\mu_i, \Delta H, N_i$	Расчет η_i по экспериментальным данным; сравнение рассчитанных N_i с величинами, определенными методом ИК-спектроскопии	[73]
$B_2O_3-GeO_2, B_2O_3-SiO_2$	1473, 1583	$\Delta G^E, \Delta H^E, N_i$	Расчет η_i по экспериментальным данным	[74]
GeO_2-SiO_2	1373–1453	$\Delta\mu_i, \Delta G^E, N_i$	Расчет η_i по методу Малликена; сравнение рассчитанных N_i с величинами, определенными методом ИК-спектроскопии	[75]
$B_2O_3-GeO_2-SiO_2$	1453	$\Delta\mu_i, \Delta G^E, N_i$	Расчет $a(SiO_2)$ по уравнению Гиббса — Дюгема; расчет η_i по методу Малликена	[76]
$CaO-SiO_2$	1933	ΔG^E	Расчет η_i по экспериментальным данным	[77]
$CaO-Al_2O_3-SiO_2, CaO-TiO_2-SiO_2, BaO-TiO_2-SiO_2$	1900–1980, 1900	$a(SiO_2), \Delta H, N_i$	Вакансионная модель	[78]
$CaO-Al_2O_3-SiO_2$	1900–1980	$a(SiO_2)$	Вакансионная модель	[79]
$MgO-Al_2O_3-SiO_2$	1890	ΔG	Вакансионная модель	[80]
$CaO-Al_2O_3-SiO_2, CaO-TiO_2-SiO_2, BaO-TiO_2-SiO_2$	1900–1980, 1900	$a(SiO_2), N_i$	Вакансионная модель	
$Cs_2O-B_2O_3-SiO_2$	1020	$a(Cs_2O), a(SiO_2), N_i$	Вакансионная модель	
$Na_2O-SiO_2, B_2O_3-SiO_2$	1425 1548	$\Delta\mu_i, a_i, \Delta G, \Delta H, N_i$	Сравнение результатов расчета η_i по экспериментальным данным с соответствующими данными, полученными при расчете η_i по методу Сандерсона; сопоставление результатов расчета термодинамических функций при расчете без учета вакансий и с введением вакансий в рассматриваемую модель	[81]

$\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$	1020	$a_i, \Delta G, N_i$	$a(\text{B}_2\text{O}_3)$ рассчитана по уравнению Гиббса — Дюгема; вакансионная модель	[82]
$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2, \text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2, \text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$	1933	a_i, N_i	Вакансионная модель	[83]
$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2, \text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2, \text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$	1933	a_i, N_i	Вакансионная модель	[84]
$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	1200, 1273, 1350	$a_i, \Delta G, N_i$	Вакансионная модель, $a(\text{B}_2\text{O}_3)$ и $a(\text{SiO}_2)$ рассчитаны по уравнению Гиббса — Дюгема	[85]
$\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	1020, 1200	$a_i, \Delta G, N_i$	Вакансионная модель	[86]
$\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	1020	$a_i, \Delta G$	Вакансионная модель, $a(\text{B}_2\text{O}_3)$ и $a(\text{SiO}_2)$ рассчитаны по уравнению Гиббса — Дюгема	[87]
$\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$	1600	$a_i, \Delta\mu_b, \Delta G, N_i$	Вакансионная модель, $a(\text{CaO})$ рассчитана по уравнению Гиббса — Дюгема	[88]
$\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3$	1640	$\Delta\mu_b, \Delta G, N_i$	Расчет μ_i по экспериментальным данным	[89]
$\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2, \text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2, \text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	1720, 1650, 1800	$\Delta\mu_b, \Delta G$	Запись задачи в компактном виде	[90]
$\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$	1372	$\Delta\mu_b$	Учет B_2O_3 при построении модели как суммы BO и VO_2	[91]
$\text{PbO}-\text{SiO}_2, \text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$	1273, 1373	$\Delta\mu_b, \Delta G, N_i$	Рассмотрение B_2O_3 при построении модели как суммы $(\text{BO}+\text{VO}_2+\text{VO}_2')$ с целью выявления изменения координации бора при изменении концентрации системы	[92]
$\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$	1100	$a_i, \Delta G, N_i$	Рассмотрение структурных единиц расплава PbO , B_2O_3 при построении модели; проведение сопоставления результатов с данными, рассчитанными методом Колера	[93]
$\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	1100	$a_i, \Delta G, \Delta\mu_i$	Значения ΔG^E рассчитаны по уравнению Гиббса — Дюгема; $\Delta\mu_i^E$ найдены при дифференцировании ΔG^E	[94, 95]

Система	Температура, К	Рассчитанные величины	Методические особенности проведенного моделирования	Литература
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	1200	$\Delta\mu_b, \Delta G, N_i$	Рассмотрение $\text{B}_2\text{O}_3 = \text{BO} + \text{BO}_2 + \text{VO}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3 = \text{BiO} + \text{BiO}_2$ при построении модели для учета 3-х и 4-х координированных бора и висмута	[96]
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$	1200	$a_i, \Delta G,$	Расчет η_i по экспериментальным данным	[97]
$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2, \text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2500	$\Delta\mu_b, \Delta G$	Сравнение результатов расчета ΔG^F с данными, полученными по уравнению Редлиха — Кистера	[98]
$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2500	ΔG	Сравнение результатов расчета ΔG с данными, полученными по уравнению Редлиха — Кистера	[99]
$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2500	$\Delta G, N_i$	Расчет свойств трехкомпонентной системы по соответствующим бинарным; приведены значения параметров модели η_i	[100]
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	621–760	Вязкость $\eta(T), \eta(x\text{Bi}_2\text{O}_3)$, T_g, N_i	Расчет η_i по экспериментальным данным	[101]
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2500	$a_i, \Delta G, N_i$	Сопоставление результатов расчета термодинамических свойств с величинами, рассчитанными по уравнению Гиббса — Дюгема	[52]
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2500	$a_i, \Delta\mu_b, \Delta G$	Расчет свойств трехкомпонентной системы по соответствующим бинарным; приведены значения параметров модели η_i	[102]
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3, \text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	2373	ΔG	Приведены значения параметров модели η_i для гафатов La, Nd, Sm, Gd, Y, Zr; проведено сопоставление с данными, рассчитанными методом Редлиха — Кистера	[103]
Гафнаты Y, Sc, Nd, Gd, La $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2, \text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$			Обзор термодинамических свойств	[104]
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2, \text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3, \text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	2373	$\Delta G, N_i$	Приведены значения параметров модели η_i	[105]

$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$	2373	$\Delta G, N_i$	Проведено сопоставление с результатами, полученными полуэмпирическими методами	[53]
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$	2373	$\Delta G, N_i$	Проведено сопоставление с результатами, полученными полуэмпирическими методами	[54]
$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$	2500	$a_i, \Delta G, N_i$	Проведено сопоставление с результатами, полученными полуэмпирическими методами	[106]
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	1973, 2373	$a_i, \Delta G, N_i$	Проведено сопоставление с результатами, полученными полуэмпирическими методами	[59]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$	2500	ΔG	Расчет η_i по экспериментальным данным	[107]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$	2500	$a_i, \Delta G, N_i$	Сопоставление расчетов, выполненных по данным для соответствующих бинарных систем, а также по экспериментальным данным для трехкомпонентной системы	[108]
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$	2330	$a_i, \Delta G$	Проведено сопоставление с результатами, полученными полуэмпирическими методами	[109]
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	1760	$\Delta G, N_i$	Проведено сопоставление с данными, рассчитанными методом Редлиха — Кистера	[66]
$\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$	2550	$a_i, \Delta G, N_i$	Проведено сопоставление с данными, рассчитанными методом Редлиха — Кистера	[110]
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$	2373	$a_i, \Delta G, N_i$	Расчет η_i по экспериментальным данным	[111]
$\text{Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	1200	$a_i, \Delta G, N_i$	Расчет η_i по экспериментальным данным	[112]
$\text{Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$	1220	$a_i, \Delta G, N_i$	Расчет η_i по экспериментальным данным	[113]
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	2290, 2475	$\Delta G, N_i$	Проведено сопоставление с данными, рассчитанными методом Редлиха — Кистера	[63]
$\text{B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	1473, 1583	ΔG^E	Расчет η_i по методу Малликена	[114]
$\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CdO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	1023–1250	$\Delta H, N_i$	Расчет η_i по экспериментальным данным	[132]

Примечания: $\Delta\mu_i$ и a_i — химический потенциал и активность компонента; ΔG — энергия Гиббса образования; ΔG^E — избыточная энергия Гиббса; ΔH — энтальпия образования системы из оксидов; N_i — число связей, образующихся в конденсированной фазе исследуемой системы; η_i — параметры модели; $\eta(T)$ — вязкость.

Это позволило выявить причины различной степени отклонений от идеальности в близких по физико-химическим свойствам оксидных системах. Необходимо подчеркнуть, что на примере стекол и расплавов системы $B_2O_3-SiO_2$ было показано [73], что рассчитанные значения относительного числа связей, образующиеся в конденсированной фазе, находились в удовлетворительном соответствии с аналогичными результатами, найденными методом ИК-спектроскопии.

Как хорошо известно, для расчета термодинамических свойств системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ неоднократно использованы различные подходы, такие как метод Монте-Карло [115–117], модель подрешетки с использованием базы термодинамических данных Thermocalc [118], термодинамическая модель Бермана и Брауна [119], полимерная модель [120, 121], модель «центральных атомов» [122], квазихимическая модель с некоторыми модификациями [123], квазихимическая модель с использованием базы термодинамических данных FACT [124, 125] и модель молекулярного регулярного раствора [126]. По сравнению с указанными моделями рассматриваемый подход имеет следующие отличительные особенности.

В решеточных теориях структурные элементы расположены в узлах гипотетической решетки расплава, близких к кристаллу. Описание особенностей расплава с точки зрения координационного числа и геометрии решетки позволяет учитывать сильные взаимодействия компонентов или структурных элементов. В этом случае учитываются размер и форма молекул, а также возможность образования ассоциатов. Введение для каждой пары различных групп из трех энергетических параметров взаимодействия в расплаве (или твердом растворе) позволяет использовать для описания решеточных моделей квазихимическое приближение, основанное на статистических подходах. В основе теории, предложенной Баркером [34], — квазихимическое приближение, позволяющее рассмотреть различные типы взаимодействий в равновесной системе. Для построения модели принимается во внимание имеющаяся информация о структуре расплава или твердого раствора, то есть проводится выбор решеточной модели для решетки с соответствующим координационным числом z и структурными единицами A , B , соответствующими компонентам системы, которые рассматриваются как молекулы, занимающие узлы $r_A, r_B, \dots$ решетки. Поверхность этих «молекул» делится на точки контакта $c_A, c_B, \dots$ в соответствии с количеством соседних участков:

$$c_A = r_A z - 2r_A + 2. \quad (7.14)$$

Согласно теории [34], выбирается система уравнений для набора вспомогательных неизвестных переменных $X_{\mu A}$:

$$X_{\mu}^A \sum \eta_{\mu\nu}^{AB} X_{\nu}^B = Q_{\mu}^A x_A / 2, \quad (7.15)$$

где x_A — мольная доля компонента A , Q_{μ}^A — число контактных точек μ -типа компонента A , $\eta_{\mu\nu}^{AB}$ — энергетические параметры модели, относящиеся к свободной энергии обмена $U_{\mu\nu}^{AB}$ точек контакта μ - и ν -типа структурных единиц A и B , представленные согласно выражению:

$$\eta_{\mu\nu}^{AB} = \exp(-U_{\mu\nu}^{AB} / kT).$$

Число неизвестных X_μ^A равно числу различных типов точек контакта и, следовательно, числу уравнений (7.15). Для конкретного состава расплава или твердого раствора и выбранного набора энергетических параметров $\eta_{\mu\nu}^{AB}$ может быть решена система (7.15) и найдены значения X_μ^A . Подстановка этих значений в уравнение (7.16):

$$N_{\mu\nu}^{AB} = 2 X_\mu^A X_\nu^B \eta_{\mu\nu}^{AB} N, [^A] \neq [^B], \quad (7.16)$$

где $N_{\mu\nu}^{AB}$ — число контактных точек μ - и ν -типа структурных единиц A и B соответственно, а N — общее число частиц в системе, позволяет рассчитать относительное число связей различных типов с учетом второй координационной сферы.

Энергетические параметры $\eta_{\mu\nu}^{AB}$ могут быть определены методом наилучшего соответствия с использованием соответствующих экспериментальных данных. Значения избыточного химического потенциала компонентов, полученные в рамках рассматриваемой модели в исследуемой системе, равны

$$\Delta\mu_A^E = RT \left[\sum Q_\mu^A \ln(X_\mu^A / X_\mu^{Ap} / x_A) + r_A (z/2 - 1) \ln(\sum r_i x_i / r_A) \right], \quad (7.17)$$

где X_μ^{Ap} — решение системы (7.15) для чистого компонента A . Оптимальный набор энергетических параметров может быть выбран путем многократной подстановки тестируемых значений в (7.17) и сравнения полученной величины $\Delta\mu_\mu^E(x)$ с экспериментальными данными.

Как следует из табл. 7.5, при расчетах термодинамических свойств рассматриваемых оксидных систем, помимо описанной процедуры, в ряде работ проводилась модификация рассматриваемой модели, например, при введении вакансий [78–88] или различных элементов структуры при введении оксида бора в исследуемую систему [91–93, 96].

Отметим, что корректность структурной интерпретации поведения расплавов в системе $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [90] была подтверждена и результатами прямых экспериментальных исследований стекол в этой системе методом рассеяния рентгеновских лучей под большими углами [127].

Целесообразно подчеркнуть, что энергии взаимообмена $\eta_{\mu\nu}^{AB}$ могут быть рассчитаны как энергии связей с учетом второй координационной сферы, образующиеся в конденсированной фазе, на основе метода Малликена [76, 114, 128] или Сандерсона [129–131].

Как показано в работе [101], применение обобщенной решеточной модели оказалось вполне возможным также и для расчета вязкости в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в интервале температур 620–780 К.

Проиллюстрируем некоторыми примерами результаты расчета термодинамических свойств в стеклах, стеклообразующих и шлаковых расплавах, а также в твердых растворах некоторых из оксидных систем, приведенных в табл. 7.5, а также возможности, которые дает обобщенная решеточная теория ассоциированных растворов для выявления взаимосвязи между высокотемпературным термодинамическим описанием исследуемой системы и особенностями структуры конденсированной фазы.

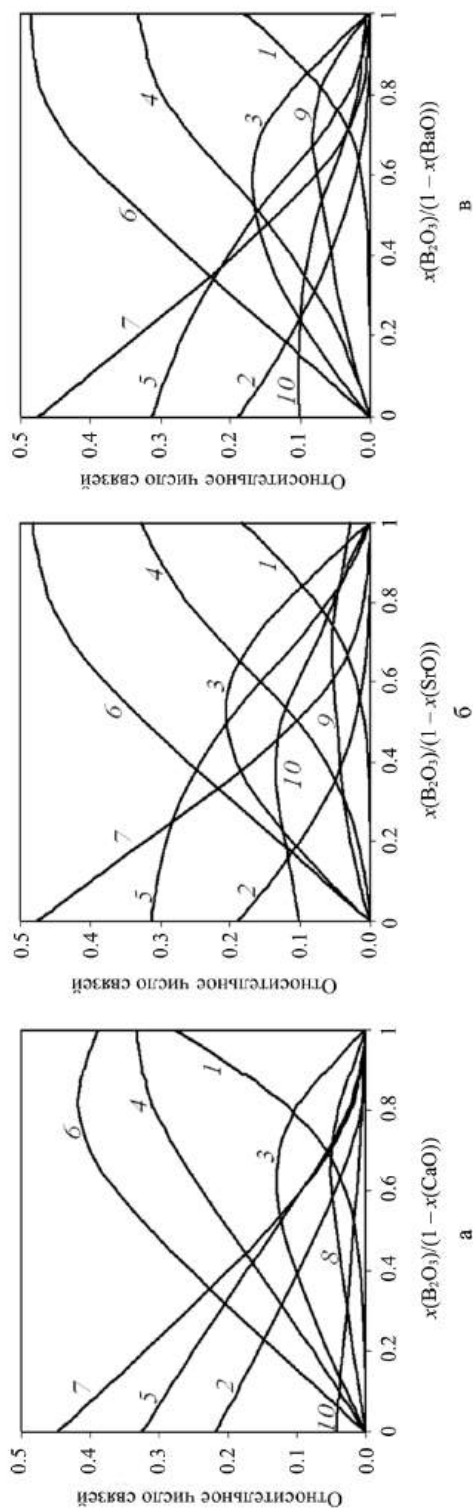


Рис. 7.12. (а) Изменения относительного количества связей различного типа в расплавах системы $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: 1 — B-O[B] , 2 — Si-O[Si] , 3 — B-O[Si] , 4 — B-O[M] , 5 — Si-O[Si] , 6 — M-O[B] , 7 — M-O[B] ($\times 5$), 9 — Si-O[B] ($\times 5$), 10 — M-O[M] ($\times 5$) в интервале температур 1650–1800 К, рассчитанные с учетом второй координационной сферы на основе обобщенной теории ассоциированных растворов [90] при мольной доле SiO_2 , равной 0.50; (б) изменения относительного количества связей различного типа в расплавах системы $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: 1 — B-O[B] , 2 — Si-O[Si] , 3 — B-O[Si] , 4 — B-O[M] , 5 — Si-O[Si] , 6 — M-O[B] , 7 — M-O[B] ($\times 5$), 9 — Si-O[B] ($\times 5$), 10 — M-O[M] ($\times 5$) в интервале температур 1650–1800 К, рассчитанные с учетом второй координационной сферы на основе обобщенной теории ассоциированных растворов [90] при мольной доле SiO_2 , равной 0.50; (в) изменения относительного числа связей различного типа в расплавах системы $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: 1 — B-O[B] , 2 — Si-O[Si] , 3 — B-O[Si] , 4 — B-O[M] , 5 — Si-O[Si] , 6 — M-O[B] , 7 — M-O[B] ($\times 5$), 9 — Si-O[B] ($\times 5$), 10 — M-O[M] ($\times 5$) в интервале температур 1650–1800 К, рассчитанные с учетом второй координационной сферы на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [90] при мольной доле SiO_2 , равной 0.50

Несмотря на то, что термодинамические свойства боросиликатных систем, содержащих оксиды кальция, стронция и бария, при высоких температурах различаются незначительно, как показали результаты масс-спектральных термодинамических исследований [90], рис. 7.11, расчет относительного числа связей, образующихся в расплавах этих систем с учетом второй координационной сферы, при температуре 1800 К позволяет выявить наиболее значимые связи, которые обуславливают различия рассматриваемых систем, рис. 7.12а–в.

Соответствие экспериментальных и рассчитанных значений активностей SiO_2 , рис. 7.13а, и активностей B_2O_3 , рис. 7.13б, в расплавах системы $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температуре 1720 К проиллюстрировано в работе [90] при сопоставлении результатов, полученных методом высокотемпературной масс-спектрометрии и найденных с привлечением обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов. Необходимо отметить, что именно благодаря разработанному подходу для моделирования многокомпонентных боросиликатных систем, содержащих оксид стронция, были предложены оптимальные составы керамики для материала ловушки активной зоны атомного реактора [133–135].

На рис. 7.14 приведены энергия Гиббса образования (ΔG) в расплавах системы $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температуре 1100 К, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии, которые сопоставлены с результатами моделирования на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [94, 95].

Как следует из рис. 7.15, на котором сопоставлены изменения энергии Гиббса и относительные числа связей различного типа в расплавах системы $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, определяющая роль в изменениях величин энергии Гиббса при изменении концентрации исследуемой системы связана с наиболее значимыми изменениями количества связей Pb-O-B . Данный вывод полностью соответствует основным положениям кислотно-основной концепции строения оксидных расплавов, обсуждение которых было проведено в предыдущих главах.

Как следует из сопоставления химических потенциалов оксидов-модификаторов в расплавах систем $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (синий), $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (красный), $\text{CdO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (зеленый) в концентрационном сечении $x(\text{MeO})/(x(\text{MeO})+x(\text{B}_2\text{O}_3)) = 0.67$, молярных долей, в интервале температур 1023–1250 К в зависимости от содержания SiO_2 , полученных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [132], рис. 7.16, и относительного числа связей различного типа в расплавах указанных систем, рассчитанные на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов, рис. 7.17, именно образование связей $\text{MeO}[\text{Si}]$ в расплавах системы $\text{CdO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ обуславливает максимальные отрицательные отклонения химического потенциала CdO в ряду рассмотренных систем.

Вопрос о переходе в газовую фазу свинца, цинка и кадмия, а также их соединений, в различных высокотемпературных технологических процессах представляет значительную угрозу экологии. Найденные закономерности процессов испарения и изменения термодинамических свойств в расплавах систем $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{CdO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ позволяют разработать экологически безопасные подходы для переработки сырья и эксплуатации материалов при высоких температурах с участием перечисленных компонентов.

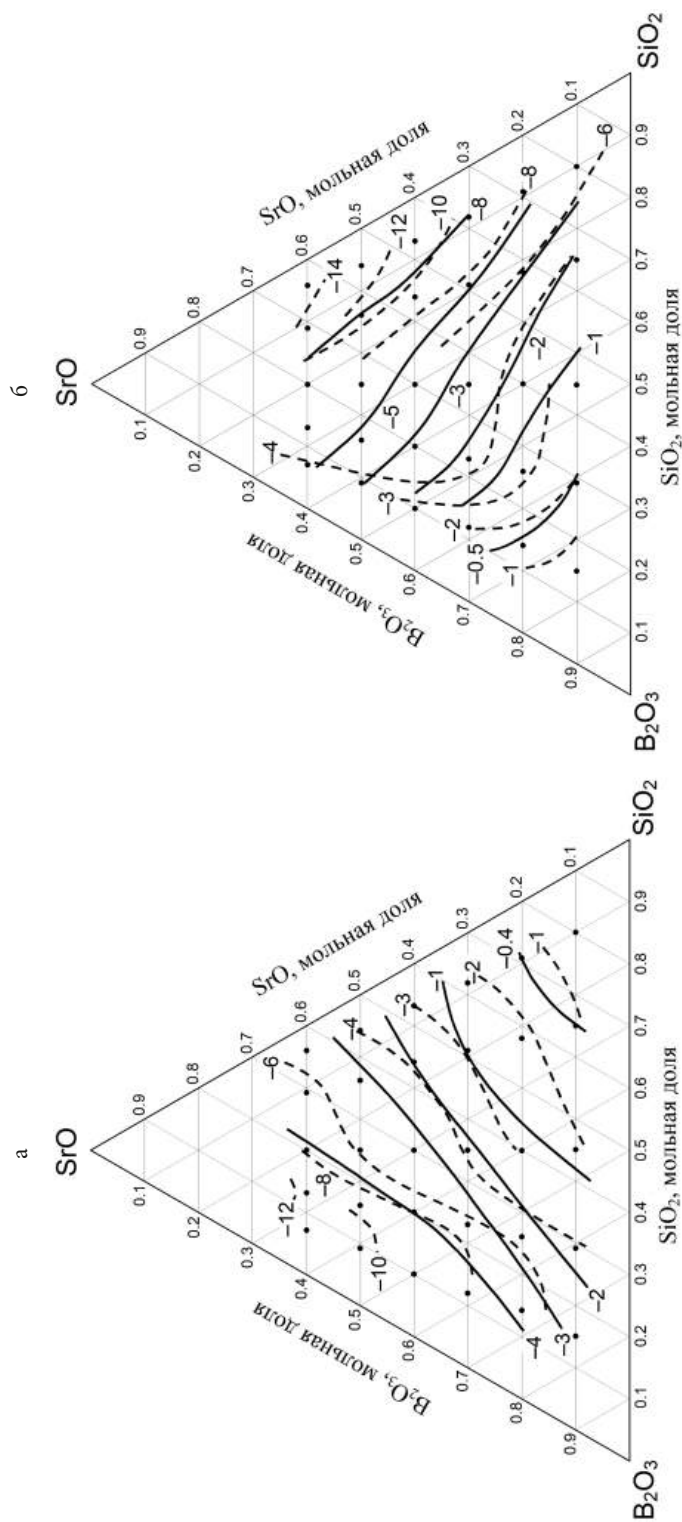


Рис. 7.13. Экспериментальные и рассчитанные значения активностей SiO_2 (а) и активностей B_2O_3 (б) в расплавах системы $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при температуре 1720 К, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии (пунктирные линии) и найденные на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных (сплошные линии) [90]

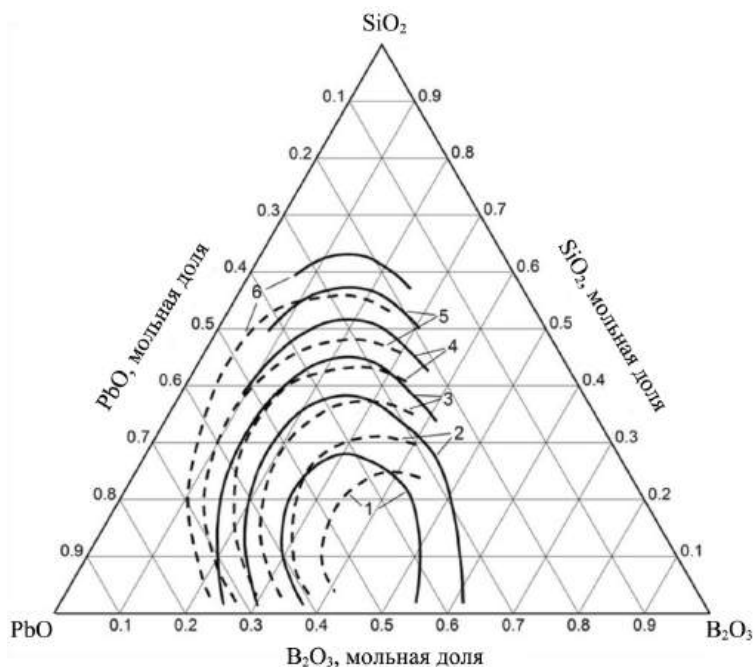


Рис. 7.14. Энергия Гиббса образования, ΔG , в расплавах системы $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температуре 1100 К $-\Delta G$ (кДж/моль):

1 — 28, 2 — 26, 3 — 24, 4 — 22, 5 — 20, 6 — 18. Сплошные кривые — результаты, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии; пунктирные кривые — результаты моделирования на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [94, 95]

Потенциальные возможности для моделирования оксидных систем, образованных двумя стеклообразователями, при наличии кислотного оксида висмута на примере расплавов систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ при температуре 1200 К проиллюстрированы в работе [97], рис. 7.18.

Рассмотрена концентрационная динамика изменения характера связей, образующихся в расплавах рассматриваемых систем с учетом второй координационной сферы, рис. 7.19, позволяющая выбрать оптимальные концентрационные области исследуемых систем для предотвращения попадания соединений висмута в окружающую среду в высокотемпературных технологических процессах, а также для эксплуатации материалов на основе указанных систем при высоких температурах, например, в волоконно-оптических линиях связи.

Используя экспериментальные данные о термодинамическом описании системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ при температуре 2500 К, а также составляющих ее соответствующих бинарных систем $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, определенных методом высокотемпературной масс-спектрометрии [107, 108], проведено сопоставление результатов оптимизации значений активности SiO_2 (a_i) и избыточной энергии Гиббса, выполненной на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов, рис. 7.20а, б.

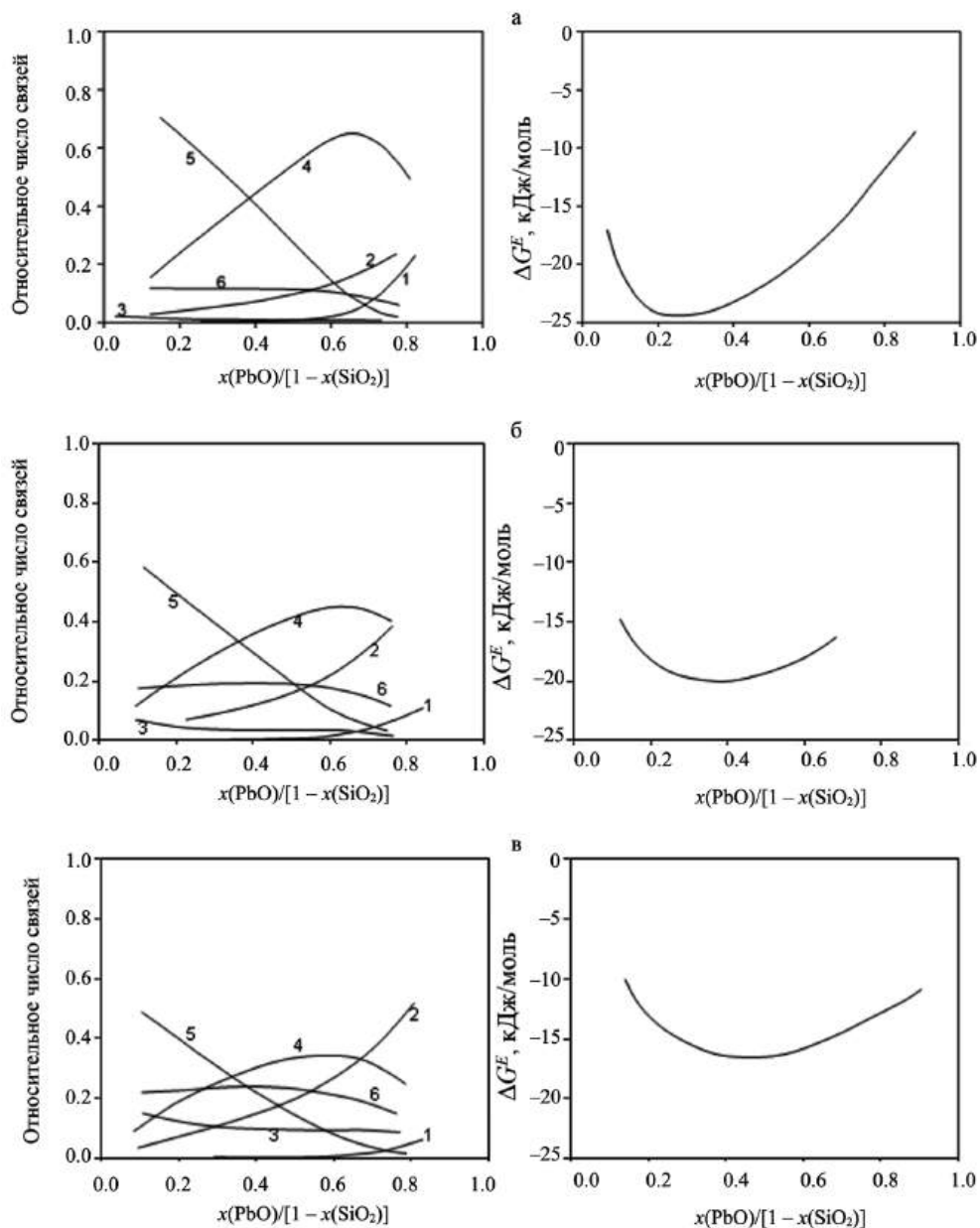


Рис. 7.15. Относительные числа связей различного типа в расплавах системы $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и энергии Гиббса образования при температуре 1100 К и содержании SiO_2 , мол. дол., равном соответственно:

а — 0.1, б — 0.2, в — 0.3, г — 0.4, д — 0.5, е — 0.6, рассчитанные на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов. Числа у кривых соответствуют следующим связям: 1 — Pb-O-Pb , 2 — Pb-O-Si , 3 — Si-O-Si , 4 — Pb-O-B , 5 — B-O-B , 6 — B-O-Si [94, 95]

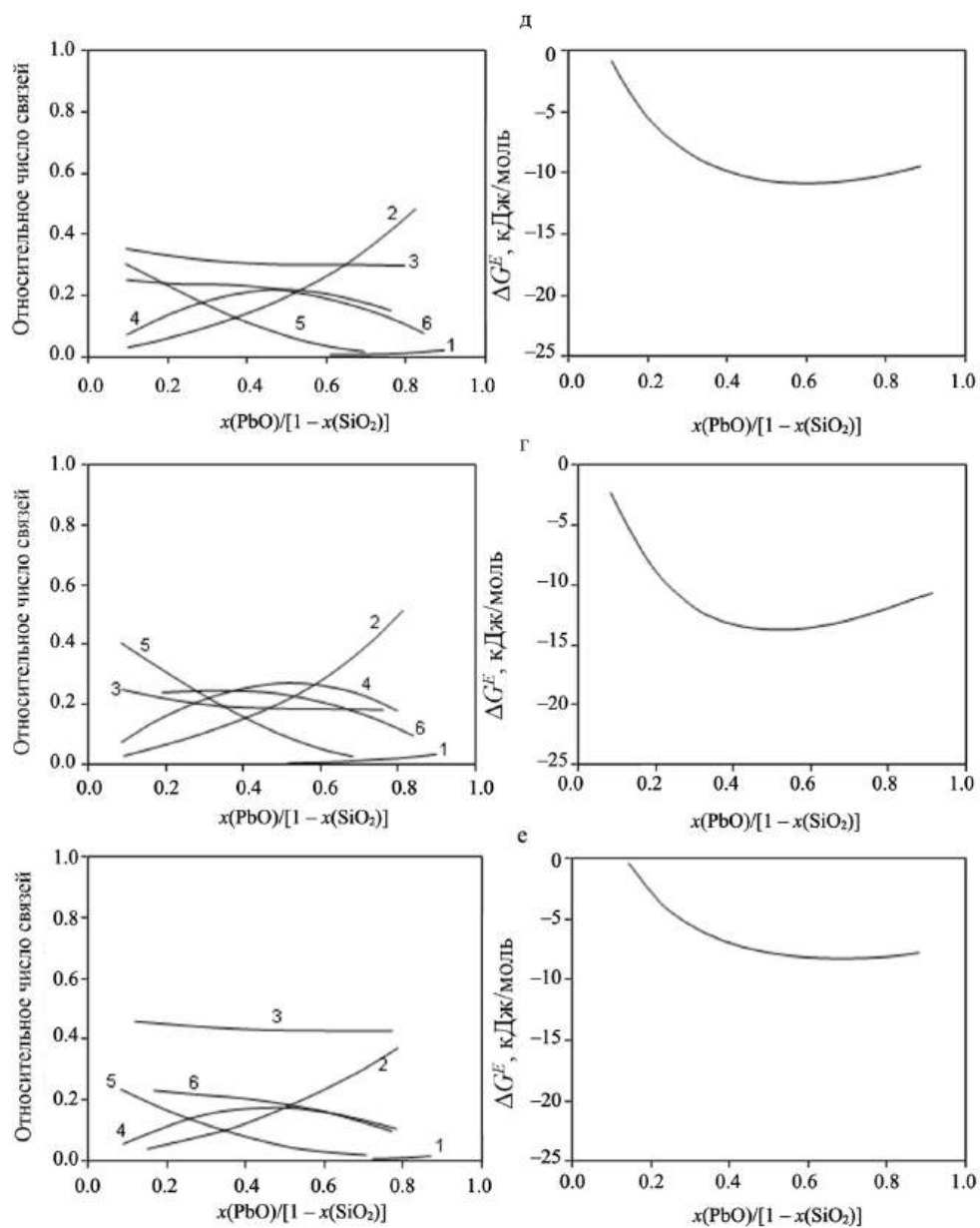


Рис. 7.15. Продолжение

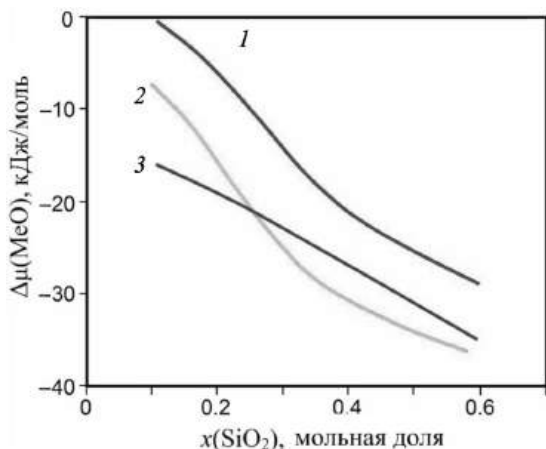


Рис. 7.16. Сопоставление химических потенциалов оксидов-модификаторов в расплавах систем PbO-B₂O₃-SiO₂ (3), ZnO-B₂O₃-SiO₂ (1), CdO-B₂O₃-SiO₂ (2) в концентрационном сечении $x(\text{MeO})/(x(\text{MeO}) + x(\text{B}_2\text{O}_3)) = 0.67$, молярных долей, в интервале температур 1023–1250 К в зависимости от содержания SiO₂, полученных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [132]

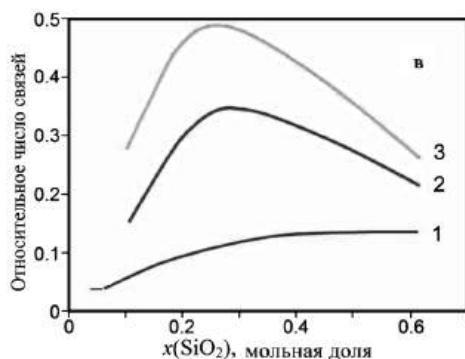
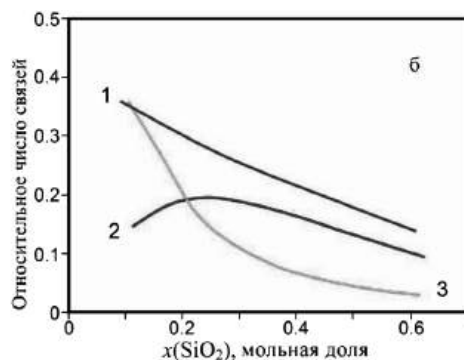
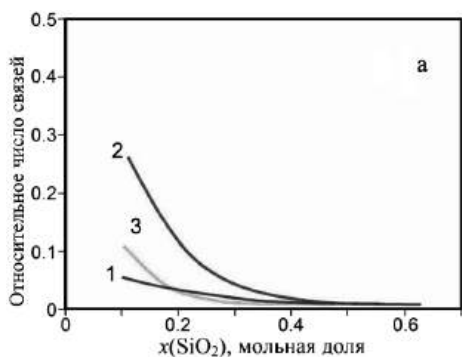


Рис. 7.17. Относительное число связей различного типа в расплавах систем MeO-B₂O₃-SiO₂, где PbO-B₂O₃-SiO₂ (1); ZnO-B₂O₃-SiO₂ (2); CdO-B₂O₃-SiO₂ (3), в концентрационном сечении $x(\text{MeO})/(x(\text{MeO}) + x(\text{B}_2\text{O}_3)) = 0.67$, молярных долей, в интервале температур 1023–1250 К в зависимости от содержания SiO₂: а — Me-O[Me], б — Me-O[B], в — Me-O[Si] связи, где Me = Zn, Cd и Pb, рассчитанные на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [132]

Это позволило наиболее достоверно рассчитать на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов относительное число связей различных типов М-О[Me] с учетом второй координационной сферы, образующихся между структурными элементами системы Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ [108], рис. 7.21а–в, в следующих концентрационных сечениях: (а) — $x(\text{Al}_2\text{O}_3):x(\text{SiO}_2) = 3:1$; (б) — $x(\text{Al}_2\text{O}_3):x(\text{SiO}_2) = 1:1$ и (в) — $x(\text{Al}_2\text{O}_3):x(\text{SiO}_2) = 1:3$, где x_i — молярная доля соответствующего оксида. Отмечена корреляция между относительным

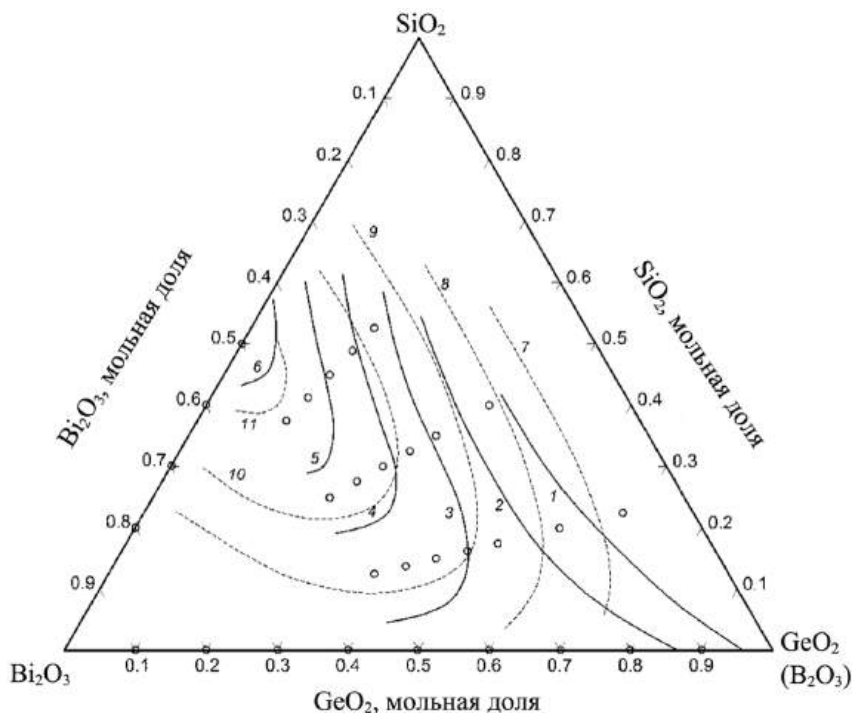


Рис. 7.18. Сопоставление значений избыточной энергии Гиббса, ΔG^E , в расплавах систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (пунктирные линии) и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ (сплошные линии) при температуре 1200 К, рассчитанные на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов.

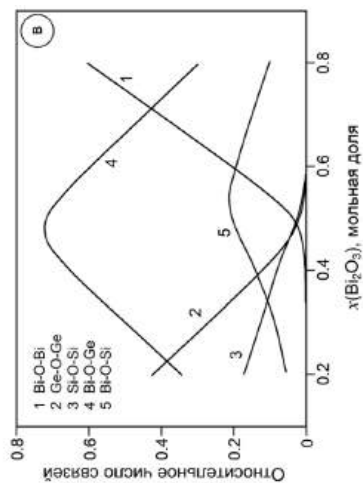
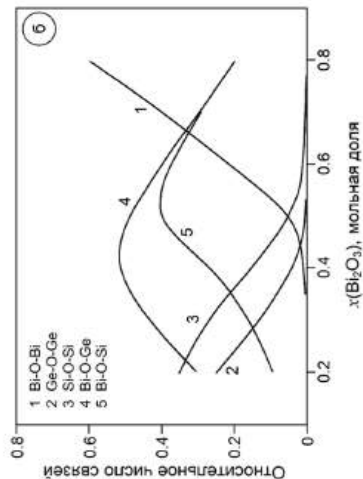
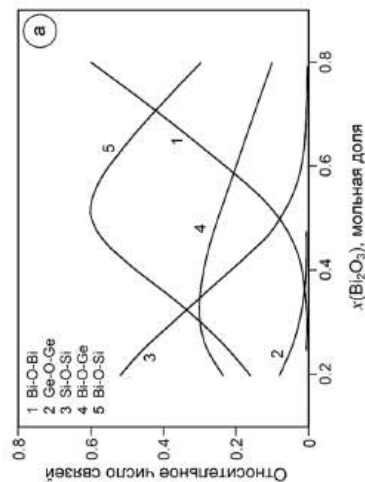
Числа у кривых указывают соответствующие значения $(-\Delta G^E)$, кДж/моль: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 15, 4 — 20, 5 — 25, 6 — 30, 7 — 15, 8 — 20, 9 — 25, 10 — 30, 11 — 35 [97]

количеством связей $\text{Al-O}[\text{Zr}]$ и степенью отклонения от идеальности термодинамических свойств в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ [108].

На рис. 7.22а, б и 7.23а, б сопоставлены значения активностей SiO_2 (a_{SiO_2}) и избыточной энергии Гиббса, ΔG^E , (кДж/моль) в системах $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температуре 1973 К, оптимизированные на основе экспериментальных данных о величинах a_{SiO_2} , определенных методом высокотемпературной масс-спектрометрии, и с использованием основных положений обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [59, 111]. Приведенные значения термодинамических свойств в системах $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температуре 1973 К однозначно свидетельствуют о важнейшей роли кислотно-основных взаимодействий при сопоставлении термодинамического описания оксидных систем при высоких температурах.

Избыточные энергии Гиббса в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (1), $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (2), $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (3), $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (4) при температуре 2373 К, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии и в результате моделирования на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов с ис-

(I)



(II)

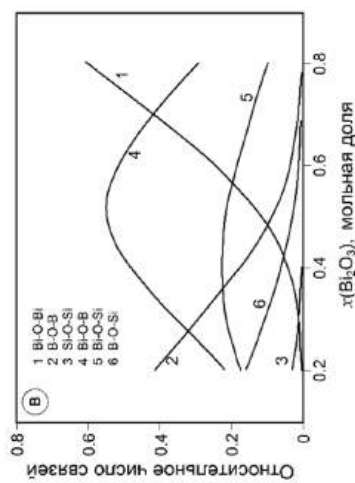
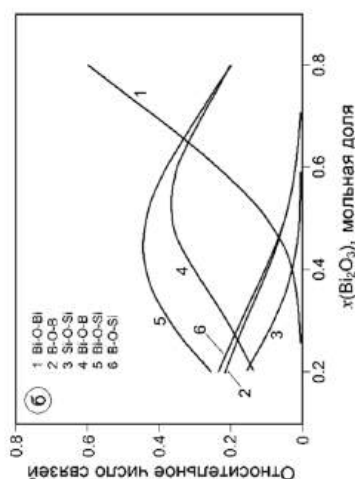
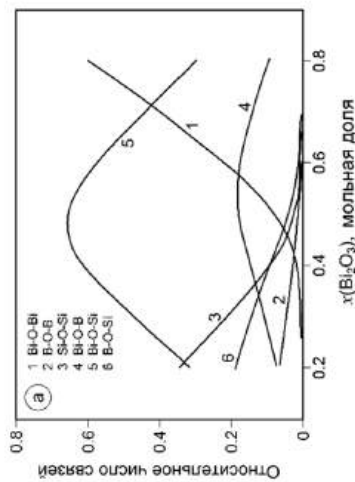


Рис. 7.19. Относительные числа связей в расплавах систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ при температуре 1200 К при мольном соотношении оксидов: $\text{B}_2\text{O}_3(\text{GeO}_2) : \text{SiO}_2$ равным соответственно: а — 0.33, б — 1.00, в — 3.00, где приведены следующие связи: Bi-O-Si, Bi-O-B, B-O-Si (I) — в расплавах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, а также Bi-O-Si, Bi-O-Ge (II) — в расплавах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ [97]

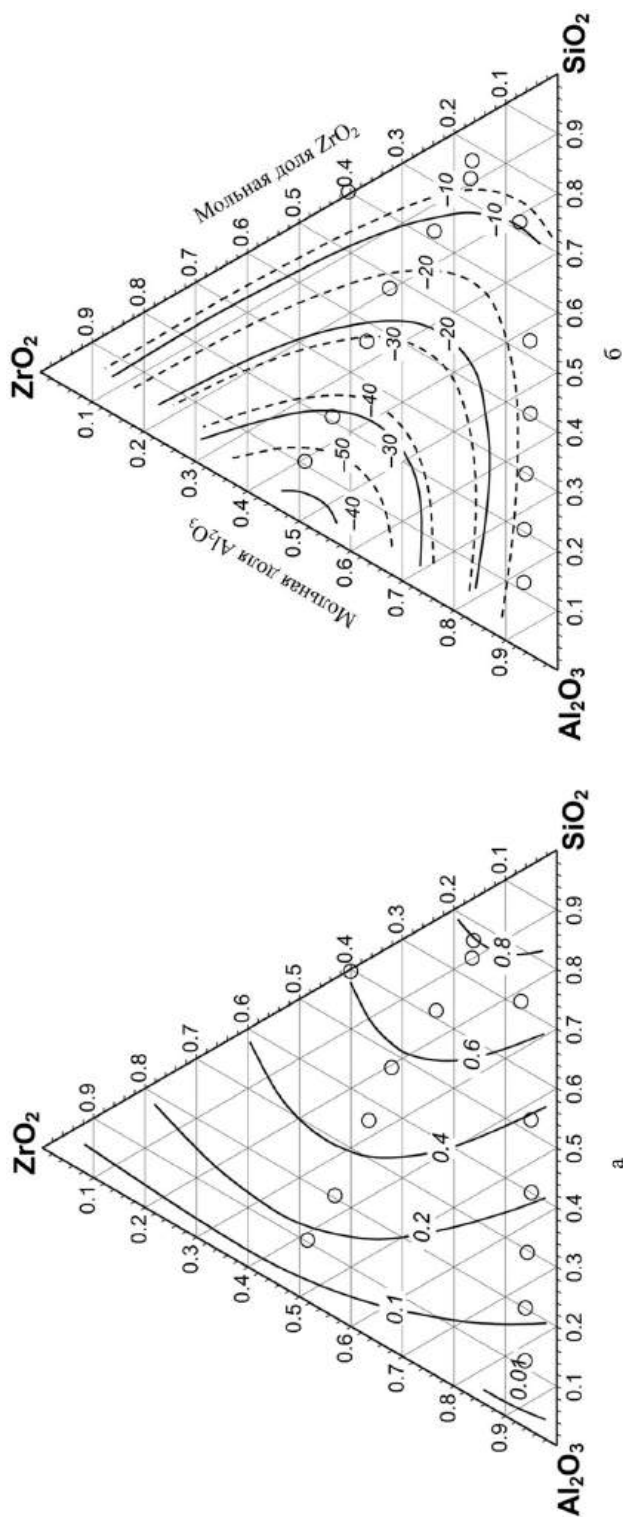


Рис. 7.20. Линии изохватностей SiO_2 (a_i) и постоянных значений избыточной энергии Гиббса, ΔG^E , кДж/моль, (б) в системе Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 при температуре 2500 К, оптимизированные по экспериментальным значениям a_i на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [108]

Пунктир — оптимизация по экспериментальным данным, полученным методом высокотемпературной масс-спектрометрии в бинарных системах SiO_2 - ZrO_2 , Al_2O_3 - SiO_2 и Al_2O_3 - ZrO_2 [107]. Сплошная линия — оптимизация по экспериментальным данным, полученным методом высокотемпературной масс-спектрометрии в системе Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 [108]

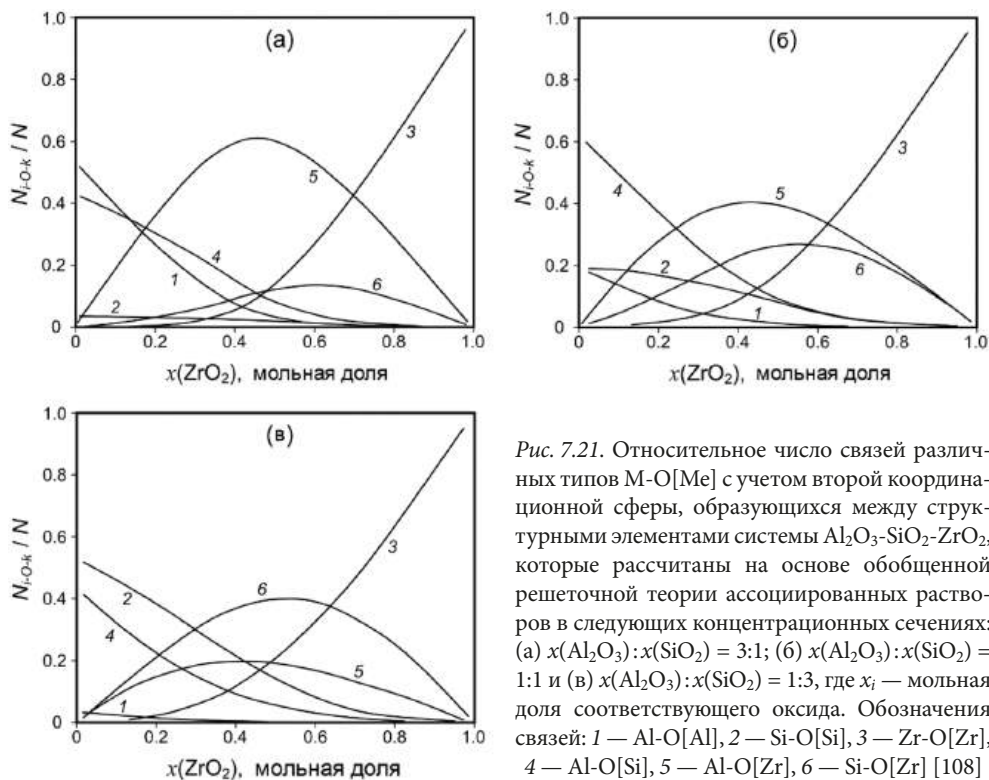


Рис. 7.21. Относительное число связей различных типов М-О[Ме] с учетом второй координационной сферы, образующихся между структурными элементами системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$, которые рассчитаны на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов в следующих концентрационных сечениях: (а) $x(\text{Al}_2\text{O}_3):x(\text{SiO}_2) = 3:1$; (б) $x(\text{Al}_2\text{O}_3):x(\text{SiO}_2) = 1:1$ и (в) $x(\text{Al}_2\text{O}_3):x(\text{SiO}_2) = 1:3$, где x_i — мольная доля соответствующего оксида. Обозначения связей: 1 — Al-O[Al] , 2 — Si-O[Si] , 3 — Zr-O[Zr] , 4 — Al-O[Si] , 5 — Al-O[Zr] , 6 — Si-O[Zr] [108]

пользованием самосогласованного набора энергетических параметров модели [103–105], а также относительные числа связей, образующиеся в этих системах с учетом второй координационной сферы, которые рассчитаны на основе рассматриваемой в данной главе теории, приведены на рис. 7.24а, б [103–105]. Показана возможность моделирования термодинамических свойств бинарных и трехкомпонентных оксидных систем на основе оксидов иттрия и редкоземельных элементов при высоких температурах с использованием предложенных энергетических параметров модели в рамках обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [103–105]. Продемонстрирована корреляция значений избыточных энергий Гиббса в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и образующихся относительных чисел связей с учетом второй координационной сферы в указанных бинарных системах при температуре 2373 К.

На рис. 7.25 сопоставлены значения избыточной энергии Гиббса в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2500 К, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии и рассчитанные в результате моделирования на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [52, 102]. Эти данные свидетельствуют о корректности проведенного моделирования в рассмотренной системе, принимая во внимание также рассчитанные относительные числа связей с учетом второй координационной сферы Sm-O-[Hf]

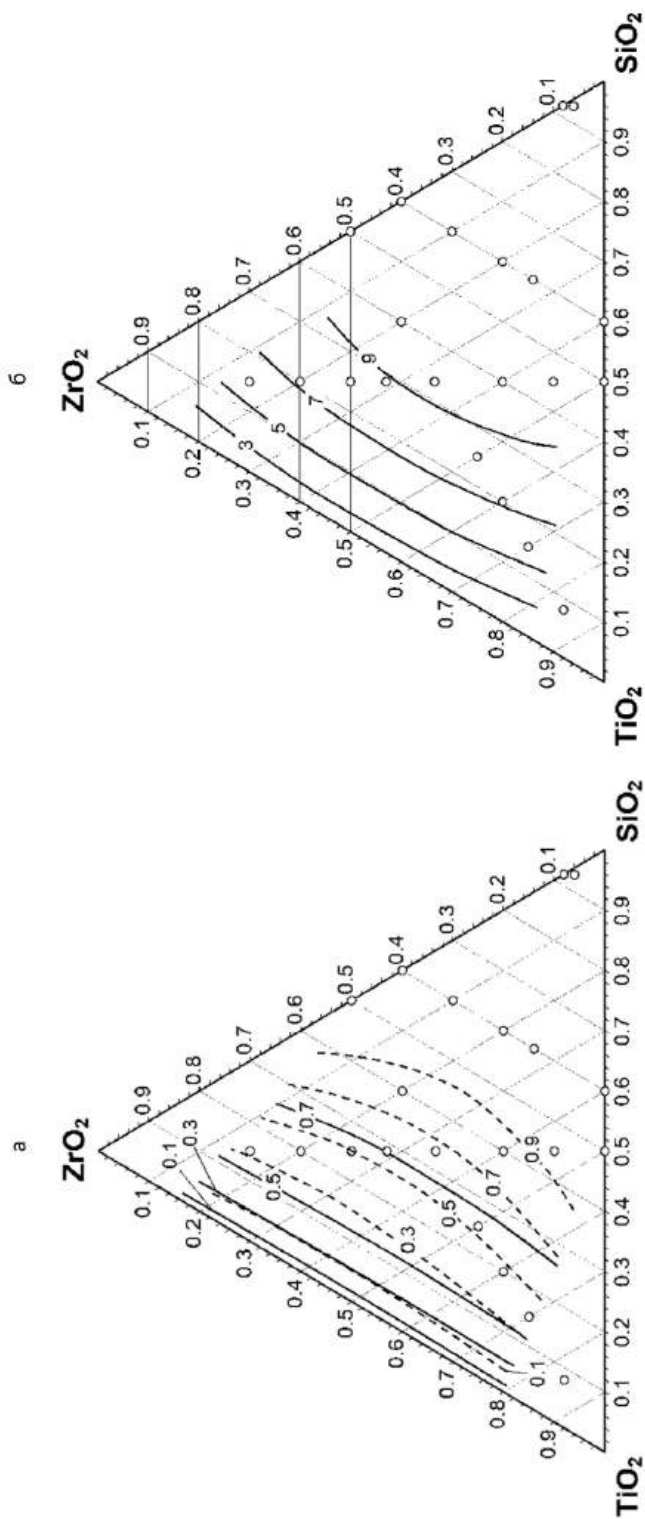


Рис. 7.22. Линии постоянных значений активностей SiO_2 (a_{SiO_2}) и избыточной энергии Гиббса, ΔG^F (кДж/моль), (б) в системе TiO_2 - SiO_2 - ZrO_2 при температуре 1973 К, оптимизированные на основе экспериментальных данных об a_{SiO_2} , определенных методом высокотемпературной масс-спектрометрии, и с использованием основных положений обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [111]

Пунктир — интерполяция экспериментальных данных, сплошная линия — результаты оптимизации

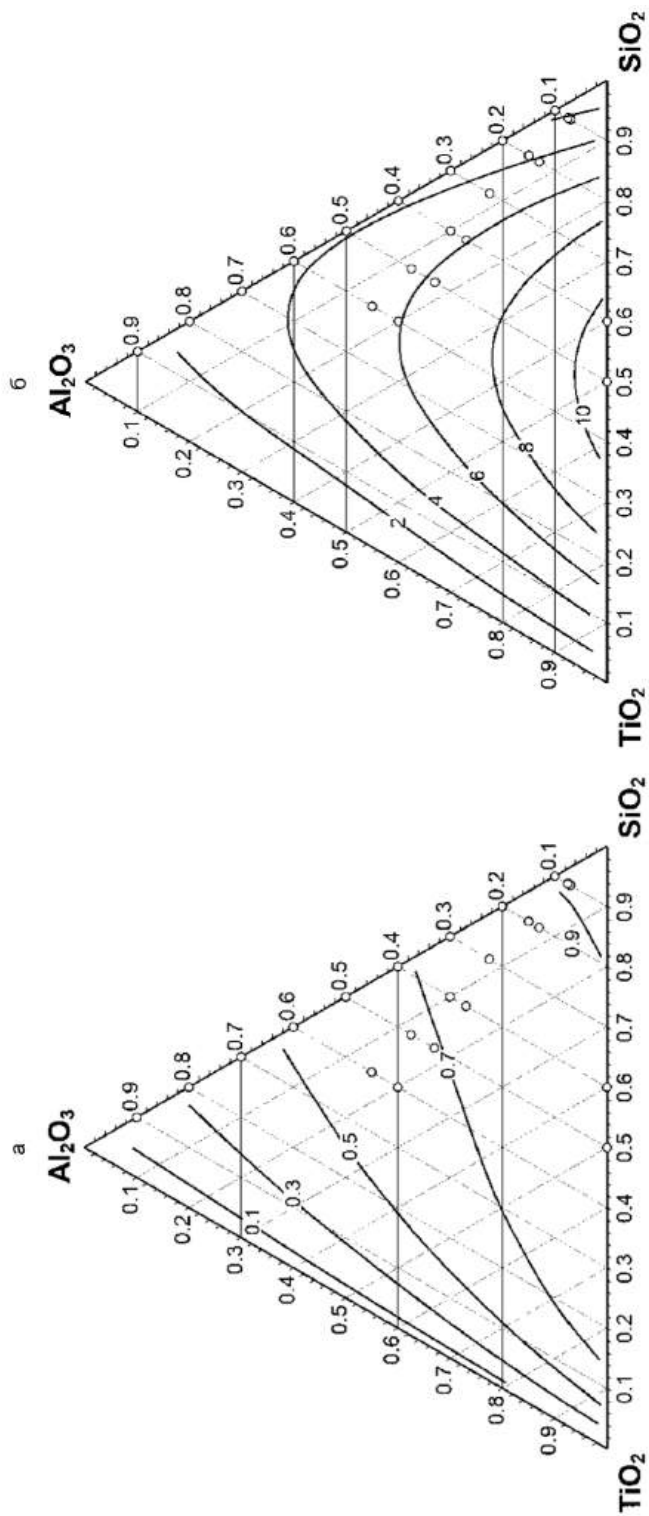


Рис. 7.23. Линии постоянных значений активностей SiO_2 (a_{SiO_2}) и избыточной энергии Гиббса, ΔG^E (кДж/моль), (б) в системе TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 при температуре 1973 К, оптимизированные на основе экспериментальных данных об a_{SiO_2} , определенных методом высокотемпературной масс-спектрометрии, и с использованием основных положений обобщенной теории ассоциированных растворов [59]

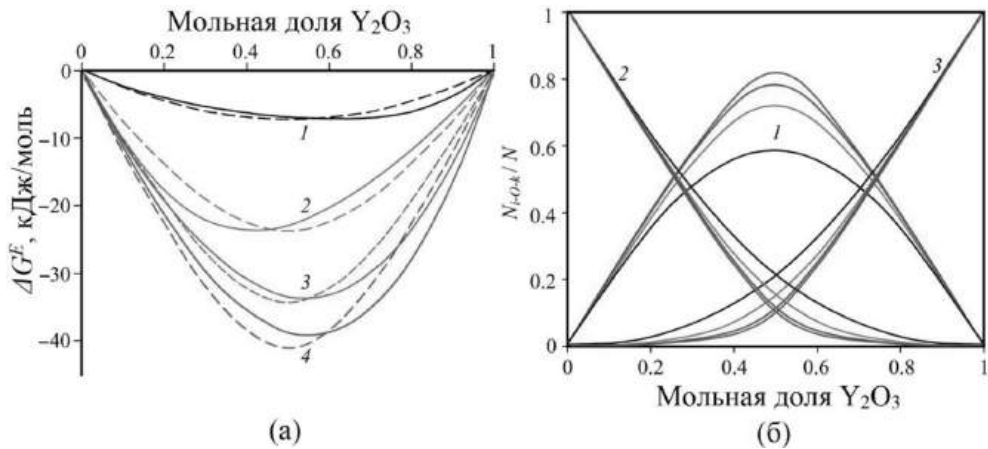


Рис. 7.24. (а) Избыточные энергии Гиббса в системах La_2O_3 - Y_2O_3 (1), Gd_2O_3 - Y_2O_3 (2), ZrO_2 - Y_2O_3 (3), Sm_2O_3 - Y_2O_3 (4) при температуре 2373 К, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии и в результате моделирования на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов на основе самосогласованного набора энергетических параметров модели [103–105]; (б) относительные числа связей, образующиеся в системах La_2O_3 - Y_2O_3 (1), Gd_2O_3 - Y_2O_3 (2), ZrO_2 - Y_2O_3 (3), Sm_2O_3 - Y_2O_3 (4) при температуре 2373 К с учетом второй координационной сферы, которые рассчитаны на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов, где цифры соответствуют следующим связям: 1 — M-O-[Y]; 2 — M-O-[M]; 3 — Y-O-[Y] [103–105]

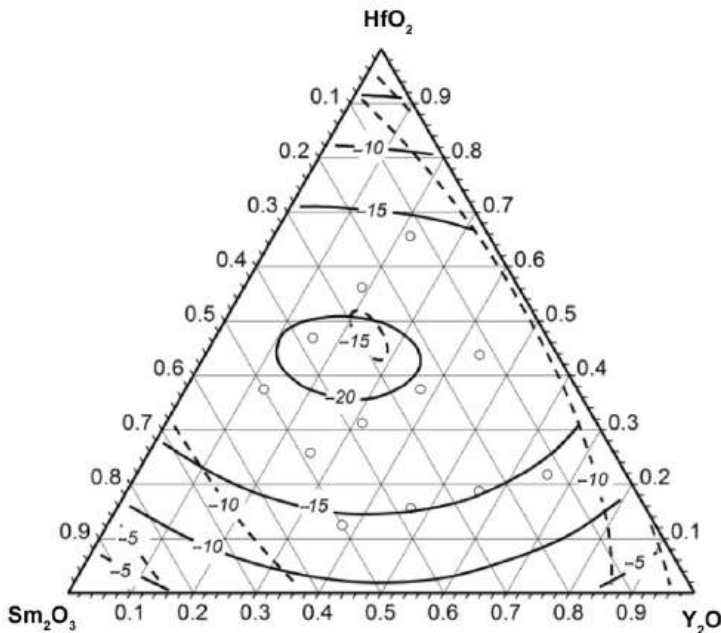
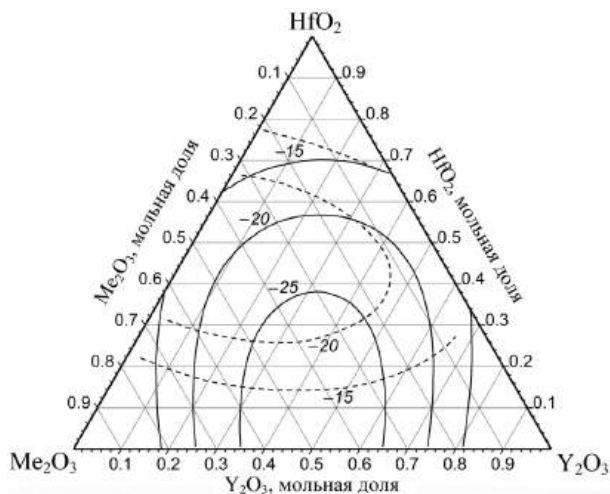
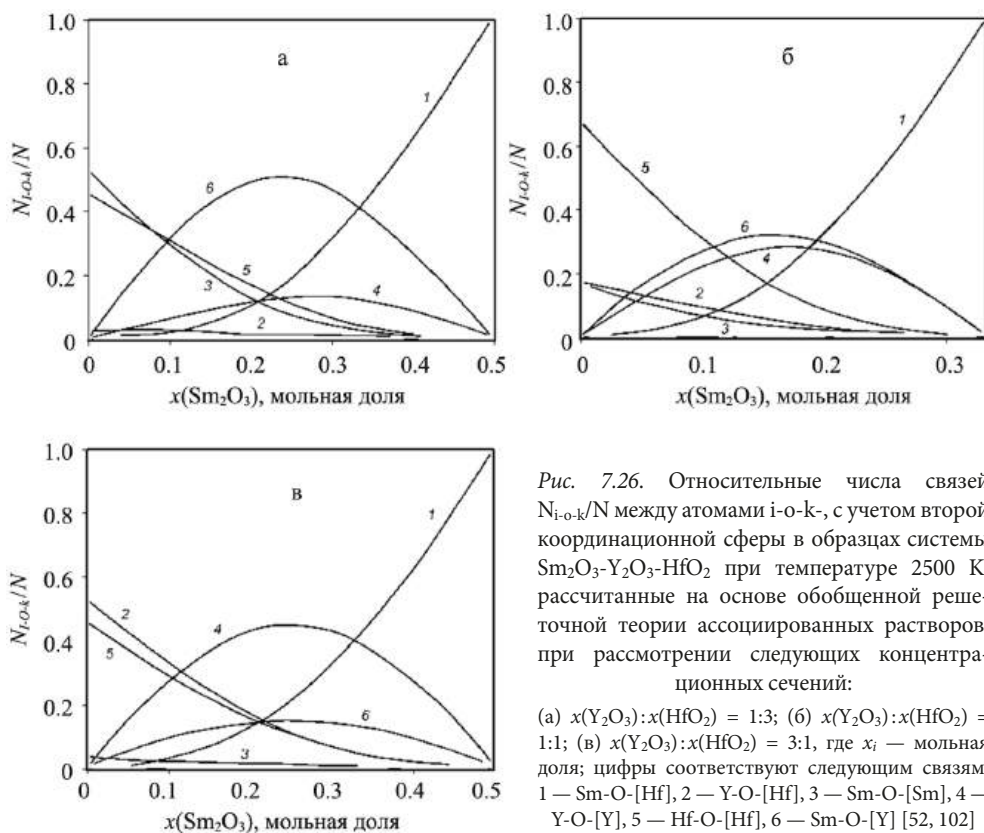


Рис. 7.25. Линии постоянных значений избыточной энергии Гиббса в системе Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 , кДж/моль, при температуре 2500 К

Сплошные линии — результаты моделирования на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов; пунктирные линии — результаты, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии [52, 102]



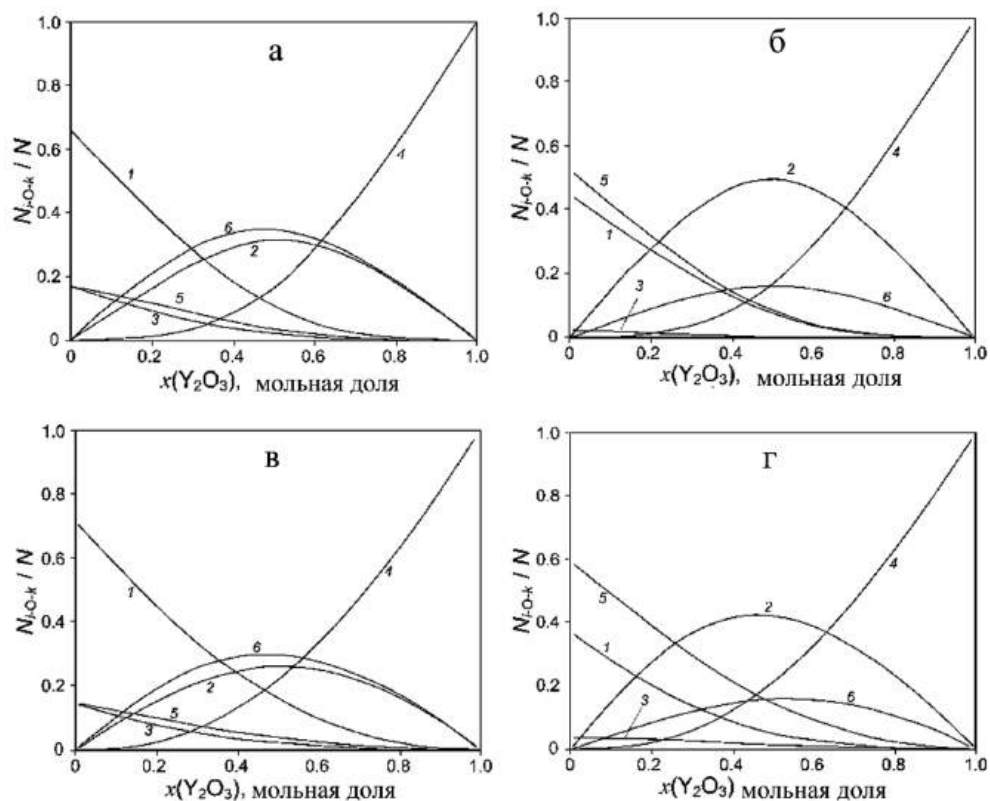


Рис. 7.28. Относительные числа связей N_{i-o-k}/N между атомами i - o - k -, с учетом второй координационной сферы в образцах систем Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 (а, б) и La_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 (в, г) при температуре 2500 К, рассчитанные на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов, при рассмотрении следующих концентрационных сечений:

(а, в) $x(Me_2O_3):x(HfO_2) = 1$; (б, д) $x(Me_2O_3):x(HfO_2) = 1:2$; где x_i — мольная доля; цифры соответствуют следующим связям: 1 — Me-O-[Hf], 2 — Y-O-[Hf], 3 — Me-O-[Me], 4 — Y-O-[Y], 5 — Hf-O-[Hf], 6 — Me-O-[Y] [99, 100]

Y-O-[Hf], Sm-O-[Sm], Y-O-[Y], Hf-O-[Hf], и Sm-O-[Y] в образцах системы Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 , рис. 6.26а-в, [52, 102].

Значения избыточной энергии Гиббса в системах La_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 и Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 при температуре 2500 К, полученные при оптимизации экспериментальных данных, найденных методом высокотемпературной масс-спектрометрии на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [99, 100], приведены на рис. 7.27. Рассчитанные значения относительных чисел связей Me-O-[Hf], Y-O-[Hf], Me-O-[Me], Y-O-[Y], Hf-O-[Hf], Me-O-[Y], где Me — атомы лантана или гадолиния, позволили выявить связи, отвечающие за основные наблюдаемые энергетические характеристики рассмотренных систем, рис. 7.28а-г [99, 100]. Аналогичное рассмотрение проведено на рис. 7.29а, б и 7.31а-ж для систем Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 и Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 при температуре 2373 К [52-54, 102].

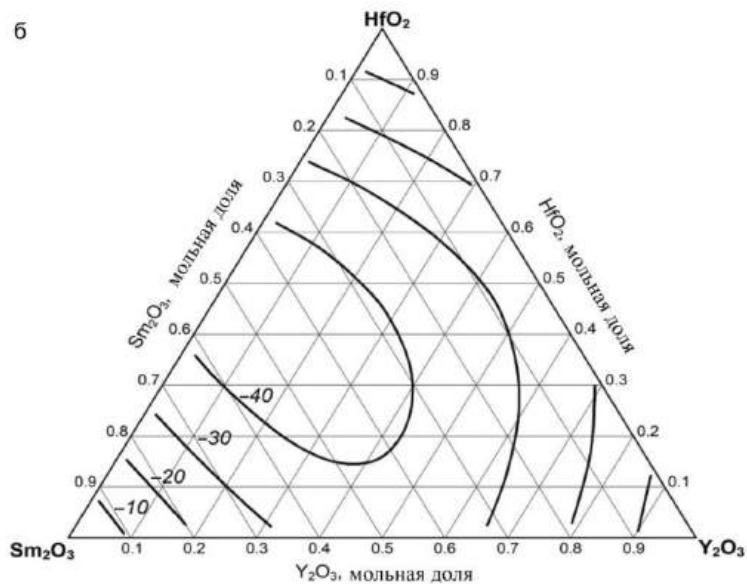
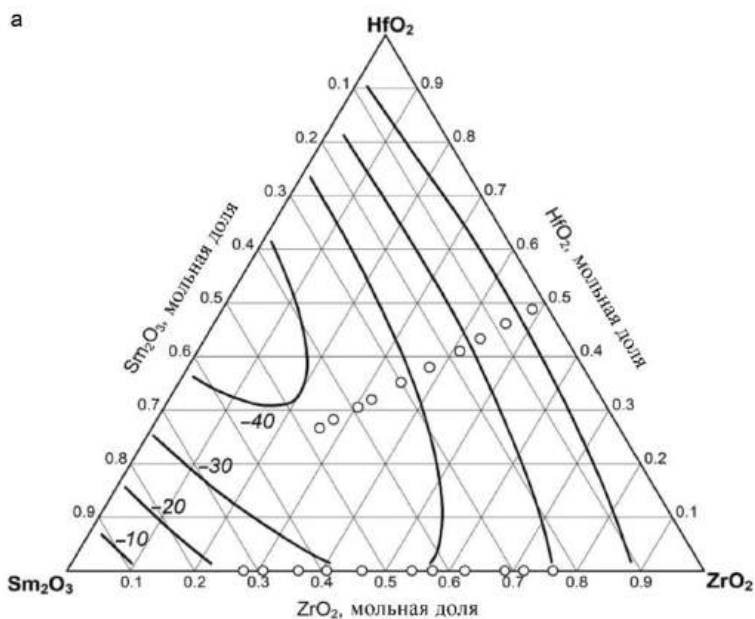


Рис. 7.29. Линии постоянных значений избыточной энергии Гиббса, ΔG^E , кДж/моль, в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ (а) и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ (б), при температуре 2373 К, полученные при оптимизации экспериментальных данных, найденных методом высокотемпературной масс-спектрометрии на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [52–54, 102]

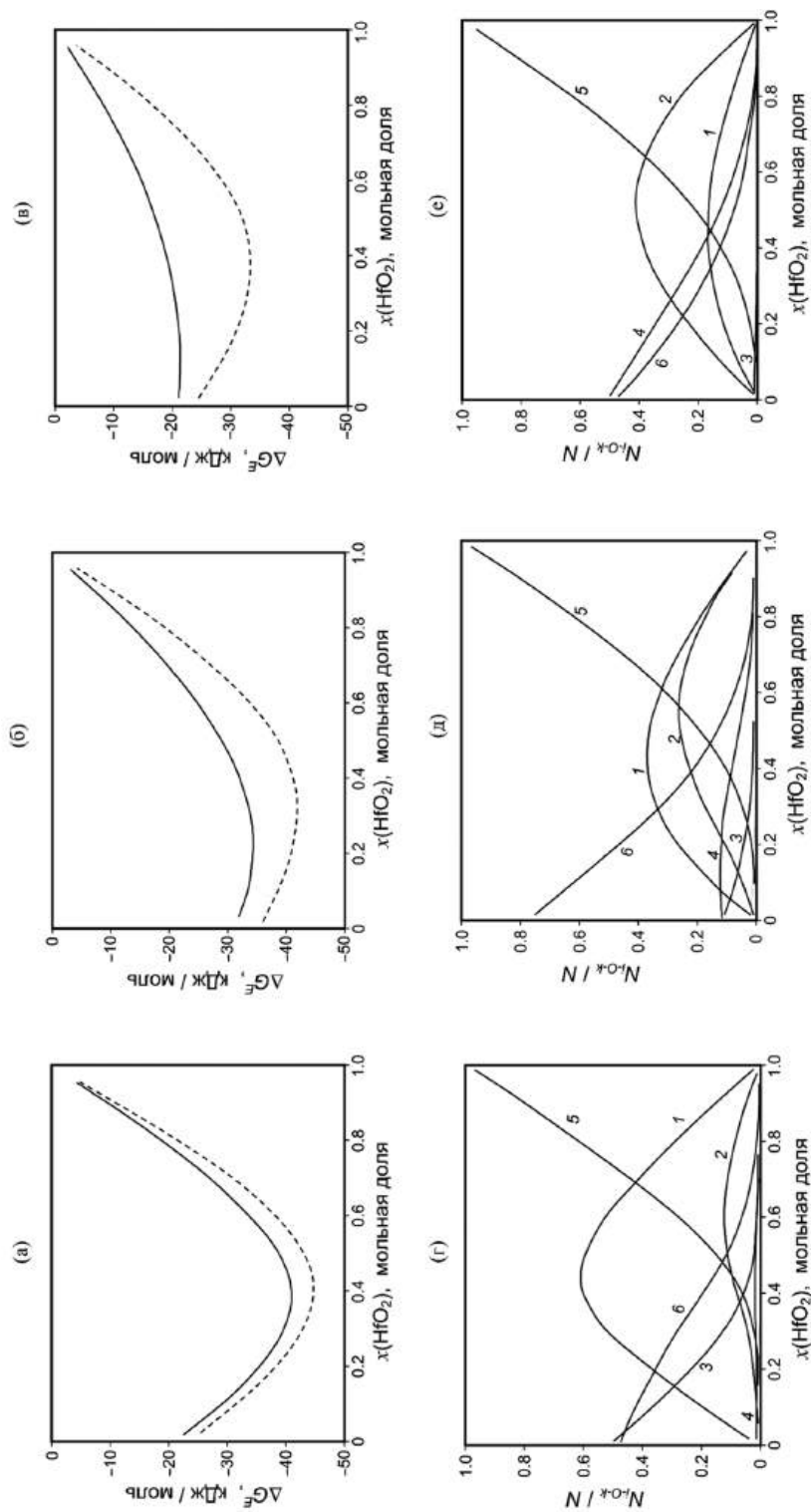


Рис. 7.30. Избыточная энергия Гиббса, ΔG^E , при температуре 2373 К, рассчитанные на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов, при рассмотрении трех концентрационных сечений систем $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ (сплошные линии) и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ (пунктирные линии), при соотношении молярных долей $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$:

а, б, в — 3:1; г, д, е — 1:1; ж, з, и — 1:3, а также соответствующие относительные числа связей, образующиеся в конденсированной фазе рассматриваемых систем: 1 — $\text{Sm-O}[\text{Hf}]$, 2 — $\text{Zr-O}[\text{Hf}]$ ($\text{Y-O}[\text{Hf}]$), 3 — $\text{Sm-O}[\text{Sm}]$, 4 — $\text{Zr-O}[\text{Zr}]$ ($\text{Y-O}[\text{Y}]$), 5 — $\text{Hf-O}[\text{Hf}]$, 6 — $\text{Sm-O}[\text{Y}]$ [$\text{Sm-O}[\text{Y}]$] [52–54, 102]

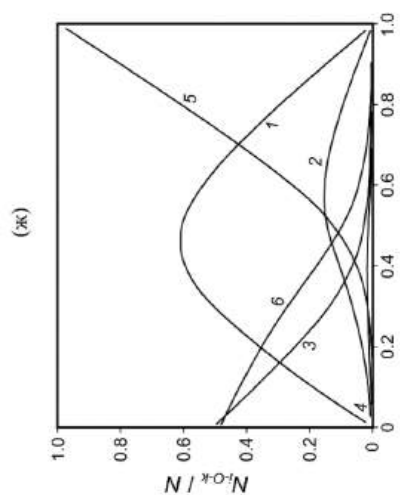
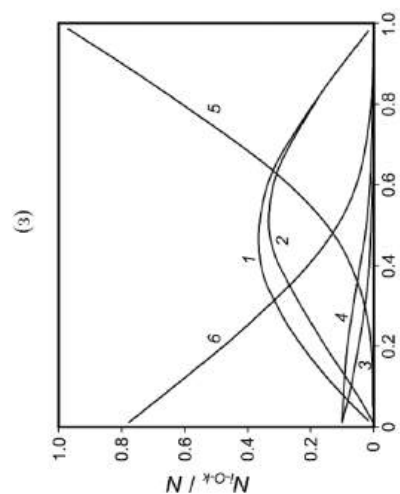
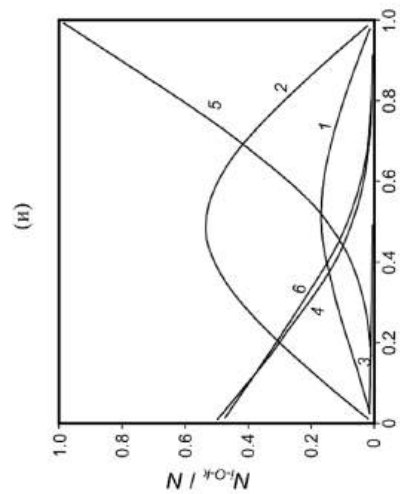


Рис. 7.30. Окончание

Неоднократно показано соответствие значений термодинамических свойств в многокомпонентных оксидных системах, рассчитанных при высоких температурах с привлечением полуэмпирических подходов, которые были рассмотрены выше, с результатами моделирования на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов. Например, это соответствия с результатами расчетов термодинамических свойств при высоких температурах по методу Редлиха — Кистера в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [98, 99] или $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [103] с соответствующими данными, полученными при моделировании на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов. Следует отметить, что в основном наблюдаемые расхождения в полученных при этом значениях не превышают погрешностей определения парциальных давлений молекулярных форм пара, принятых в высокотемпературных масс-спектральных термодинамических исследованиях.

В заключение данной главы целесообразно обратить внимание, что подходы для расчета и моделирования термодинамических свойств оксидных систем и материалов на их основе по данным высокотемпературной масс-спектрометрии безусловно не ограничиваются рассмотренными выше методами и моделями. Особенно, если принять во внимание, что, как уже отмечалось ранее, теория идеальных ассоциированных растворов является частным случаем обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [13] и достаточно широко применяется для моделирования термодинамических свойств оксидных систем [26]. Теория идеальных ассоциированных растворов также неоднократно использовалась в наших исследованиях для моделирования термодинамических свойств стекол и стеклообразующих расплавов, в частности для разработки оптимальных составов боросиликатных стекол для захоронения радиоактивных отходов [5].

Литература к главе 7

1. Белов Г. В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. М.: Научный мир, 2002. 184 с.
2. Kaufman L., Bernstein H. Computer calculation of phase diagram. Cambridge, MA; New York; London: Academic Press, 1970 [Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ / пер. с англ. А. Л. Удовского, Г. И. Хохловой, Д. В. Чернова. М.: МИР, 1972. 328 с].
3. Saunders N., Miodownik A. P. CALPHAD. Calculation of Phase Diagrams. A Comprehensive Guide. Oxford: Elsevier, 1998. 497 p.
4. Lukas H. L., Fries S. G., Sundman B. Computational Thermodynamics. The Calphad Method. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 323 p.
5. Stolyarova V. L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials // Russian Chemical Reviews. 2016. Vol. 85, no. 1. P. 60–80. <https://doi.org/10.1070/RCR4549> [Столярова В. Л. Масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 1. С. 60–80].
6. Торопов Н. А., Барзаковский В. Л., Лапин В. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Двойные системы. Выпуск первый. Л.: Наука, 1969. 372 с.
7. Торопов Н. А., Барзаковский В. Л., Лапин В. В., Курцева Н. Н., Бойкова А. И. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Тройные системы. Л.: Наука, 1972. 448 с.
8. Jacobson N. S., Colle J.-Y., Stolyarova V. L., Markus T., Nuta I. Knudsen Effusion Mass Spectrometry: Current and Future Approaches // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2024. Vol. 38, no. 14. Art. e9744. <https://doi.org/10.1002/rcm.9744>

9. Stolyarova V. L. Review KEMS 2012 till 2017 // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2019. Vol. 64. P. 258–266. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.12.013>
10. Stolyarova V. L., Semenov G. A. Mass spectrometric study of the vaporization of oxide systems / ed. by J. H. Beynon. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 434 p.
11. Шахпаронов М. И. Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Науч.-техн. лит., 1956. 507 с.
12. Дуров В. А., Агеев Е. П. Термодинамическая теория растворов: учеб. пособие. М.: Едиториал УРСС, 2003. 248 с.
13. Смирнова Н. А. Статистические теории ассоциированных растворов (обзор). Химия и термодинамика растворов. Вып. 2. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1968. С. 3–43.
14. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии: учеб. пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1982. 455 с.
15. Смирнова Н. А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
16. Морачевский А. Г., Смирнова Н. А., Алексеева М. В., Балашова И. М., Викторов А. И., Куранов Г. Л., Пиотровская Е. М., Пукинский И. Б. Термодинамика равновесия жидкость-пар / под ред. А. Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989. 344 с.
17. Коган В. Б. Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968. 432 с.
18. Люпис К. Химическая термодинамика материалов / пер. с англ.; под ред. Н. А. Ватолина, А. Я. Стомахина. М.: Металлургия, 1989. 503 с.
19. Ватолин Н. А., Моисеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
20. Ansara I. Thermodynamic modeling of solution phases and phase diagram calculations // Materials Chemistry at High Temperatures. Vol. 1. Characterization / ed. by J. W. Hastie. Clifton, NJ: Humana Press, 1990. P. 215–230.
21. Pelton A. D., Thompson W. T., Bale C. W., Eriksson G. F*A*C*T Thermochemical Data base for Calculations in materials Chemistry at High Temperatures // Materials Chemistry at High Temperatures. Vol. 1. Characterization / ed. by J. W. Hastie. Clifton, NJ: Humana Press, 1990. P. 231–250.
22. Davies R. H., Dinsdale A. T., Chart T. G., Barry T. I., Rand M. H. Application of MTDATA for the modeling of multicomponent equilibria // Materials Chemistry at High Temperatures. Vol. 1. Characterization / ed. by J. W. Hastie. Clifton, NJ: Humana Press, 1990. P. 251–262.
23. Jonsson B., Sundman B. Thermochemical Applications of Thermo-Calc // Materials Chemistry at High Temperatures. Vol. 1. Characterization / ed. by J. W. Hastie. Clifton, NJ: Humana Press, 1990. P. 263–274.
24. Gaune-Escard M., Hatem G. Thermodynamic modeling of high temperature melts and phase diagram calculations // Materials Chemistry at High Temperatures. Vol. 1. Characterization / ed. by J. W. Hastie. Clifton, NJ: Humana Press, 1990. P. 275–294.
25. Bonnell D. W., Hastie J. W. A predictive thermodynamic model for complex high temperature solution phases XI // Materials Chemistry at High Temperatures. Vol. 1. Characterization / ed. by J. W. Hastie. Clifton, NJ: Humana Press, 1990. P. 313–332.
26. Анфилов В. Н., Быков В. Н., Осипов А. А. Силикатные расплавы / Ин-т минералогии Урал. отд-ния РАН. М.: Наука, 2005. 357 с.
27. Kohler F. Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen // Monatshefte für Chemie. 1960. Vol. 91, no. 4. P. 738–740. <https://doi.org/10.1007/BF00899814>
28. Vinichenko I. G., Marinichev A. N., Susarev M. P. Calculation of the isothermal liquid-vapor equilibrium in the quaternary system ethanol-chloroform-acetone-hexane // Russian Journal of Applied Chemistry. 1968. Vol. 41. P. 839–849.
29. Redlich O., Kister A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions // Industrial and Engineering Chemistry. 1948. Vol. 40, no. 2. P. 345–348. <https://doi.org/10.1021/ie50458a036>
30. Toop G. W. Predicting ternary activities using binary data // Transaction: Metallurgical Society of AIME. 1965. Vol. 233, no. 5. P. 850–855.
31. Wilson G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing // Journal of American Chemical Society. 1964. Vol. 86, no. 2. P. 127–130. <https://doi.org/10.1021/ja01056a002>

32. Orye R. V., Prausnitz J. M. Multicomponent equilibria: the Wilson equation // *Industrial & Engineering Chemistry*. 1965. Vol. 57, no. 5. P. 18–26. <https://doi.org/10.1021/ie50665a005>
33. Morachevskii A. G., Kolosova E. Y., Tsemekhman L. S., Tsymbulov L. B. Application of Wilson's method to the calculation of thermodynamic properties of liquid ternary metallic systems from the data on boundary binary systems // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2007. Vol. 80, no. 7. P. 1040–1044. <https://doi.org/10.1134/S107042720707004X>
34. Barker J. A. Cooperative Orientation Effects in Solutions // *Journal of Chemical Physics*. 1952. Vol. 20. P. 1526–1532.
35. Vorozhtcov V. A., Stolyarova V. L. Semi-empirical Methods for calculating liquidus temperatures in Oxide Systems // *Technical Physics*. 2021. Vol. 66, no. 6. P. 872–882 [Ворожцов В. А., Столярова В. Л. Полуэмпирические методы расчета температур ликвидуса в оксидных системах: К 125-летию со дня рождения лауреата Нобелевской премии академика Николая Николаевича Семенова // *Журнал технической физики*. 2021. Т. 91, № 6. С. 902–912. <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.06.50858.287-20>].
36. Шемчук Д. В., Дымшиц О. С., Алексеева И. П., Жилин А. А., Ворожцов В. А., Столярова В. Л. Фазовые превращения в ситаллизирующемся стекле системы $K_2O-ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ // Третья Российская конференция с международным участием «Стекло: наука и практика» GlasSP2021: сб. тез., 13–17 сентября 2021 г. Санкт-Петербург. СПб.: ЛЕМА, 2021. С. 127–128.
37. Столярова В. Л., Семенов Г. А. Исследование термодинамических свойств системы $Na_2O-B_2O_3-GeO_2$ масс-спектроскопическим методом // *Физика и химия стекла*. 1979. Т. 5, № 1. С. 127–128.
38. Шульц М. М., Столярова В. Л., Семенов Г. А. Термодинамические функции расплавов системы $Na_2O-B_2O_3-GeO_2$ // Доклады Академии наук СССР. 1979. Т. 246, № 1. С. 154–156.
39. Шульц М. М., Семенов Г. А., Столярова В. Л. Исследование термодинамических свойств расплавов системы $Na_2O-B_2O_3-GeO_2$ масс-спектроскопическим методом // *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1979. Т. 15, № 6. С. 1002–1007.
40. Shultz M. M., Stolyarova V. L., Semenov G. A. Mass spectrometric study of thermodynamic properties and vaporization processes in the $Na_2O-B_2O_3-GeO_2$ glass forming melts // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1980. Vol. 38–39. P. 581–586. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90499-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90499-8)
41. Stolyarova V. L., Archakov I. Yu., Shultz M. M. High temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties of borosilicate systems // *High Temperature Science*. 1990. Vol. 28, no. 1. P. 79–86.
42. Иванов Г. Г., Арчаков И. Ю., Шорников С. И., Столярова В. Л. Корреляция полуэмпирических методов расчета термодинамических свойств силикатных расплавов с данными высокотемпературной масс-спектрометрии // Физико-химические основы металлургических процессов: мат.-лы конф., 11–13 июня 1991 г., Москва. Ч. 1. М., 1991. С. 138–141.
43. Stolyarova V. L., Archakov I. Yu., Ivanov G. G. High temperature mass spectrometric study of multicomponent borosilicate glass-forming systems // XVI International Congress on Glass. Vol. 3. Madrid: S. E. de Ceramica y Vidrio, 1992. P. 395–400.
44. Stolyarova V. L. High temperature mass spectrometric study of oxide systems and materials // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1993. Vol. 7, no. 11. P. 1022–1032. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290071112>
45. Stolyarova V. L., Shornikov S. I., Ivanov G. G., Shultz M. M. High temperature mass spectrometry study of multicomponent silicate system // Proceedings of 4th International Conference on Molten Slags and Fluxes. Sendai: Iron and Steel Institute of Japan, 1992. P. 185–188.
46. Vorozhtcov V. A., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Shilov A. L., Sapega V. F. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties of samples in the $Bi_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ system // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2017. Vol. 31, no. 1. P. 111–120. <https://doi.org/10.1002/rcm.7764>
47. Kablov E. N., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Vorozhtcov V. A., Karachevtsev F. N., Folomeikin Yu. I. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties in the $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ system // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2017. Vol. 31, no. 13. P. 1137–1146. <https://doi.org/10.1002/rcm.7892>
48. Vorozhtcov V. A., Shilov A. L., Stolyarova V. L. Features of Thermodynamic Description of Properties of $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ Based Ceramics // *Russian Journal of General Chemistry*. 2019.

Vol. 89, no. 3. P. 475–479. <https://doi.org/10.1134/S1070363219030186> [Ворожцов В. А., Шилов А. Л., Столярова В. Л. Особенности термодинамического описания свойств керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ // Журнал общей химии. 2019. Т. 89, № 3. С. 452–457. <https://doi.org/10.1134/S0044460X19030181>].

49. Kablov E. N., Karachevtsev F. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Fabrichnaya O. B., Platovskaya M. O. Vaporization and thermodynamics of ceramics based on the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system studied by the high temperature mass spectrometric method // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2018. Vol. 32, no. 9. P. 686–694. <https://doi.org/10.1002/rcm.8081>

50. Kablov E. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Karachevtsev F. N. Vaporization and thermodynamics of ceramics in $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system // *Rapid communications in mass spectrometry*. 2019. Vol. 33, no. 19. P. 1537–1546. <https://doi.org/10.1002/rcm.8501>

51. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A. The Potential of the Wilson Method in the Calculation of the Thermodynamic Properties of Oxide Systems at High Temperatures // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021. Vol. 66, no. 9. P. 1396–1404. <https://doi.org/10.1134/S0036023621090163> [Столярова В. Л., Ворожцов В. А. Возможности метода Вильсона для расчета термодинамических свойств оксидных систем при высоких температурах // Журнал неорганической химии. 2021. Т. 66, № 9. С. 1303–1313].

52. Kablov E. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Shilov A. L., Karachevtsev F. N., Medvedev P. N. Vaporization and thermodynamics of ceramics in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system // *Rapid communications in mass spectrometry*. 2020. Vol. 34, no. 8. Art. e8693. <https://doi.org/10.1002/rcm.8693>

53. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Shilov A. L., Karachevtsev F. N. Mass spectrometric study of ceramics in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system at high temperatures // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2021. Vol. 35, no. 9. Art. e9066. <https://doi.org/10.1002/rcm.9066>

54. Kablov E. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Shilov A. L., Karachevtsev F. N. High temperature mass spectrometric study of the thermodynamic properties in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2022. Vol. 36, no. 7. Art. e9238. <https://doi.org/10.1002/rcm.9238>

55. Vorozhtcov V. A., Kirillova S. A., Shilov A. L., Lopatin S. I., Stolyarova V. L. The hafnia-based ceramics containing lanthana or samaria: mass spectrometric study and calculation of the thermodynamic properties at high temperatures // *Materials Today Communications*. 2021. Vol. 10. Art. 102952. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102952>

56. Ворожцов В. А., Кириллова С. А., Шилов А. Л., Лопатин С. И., Столярова В. Л. Масс-спектрометрическое изучение термодинамических свойств в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ // IX Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы»: сб. тез., 18–22 октября 2021 г., Москва. М.: Всерос. масс-спектрометр. об-во, 2021. С. 35.

57. Ворожцов В. А., Кириллова С. А., Шилов А. Л., Лопатин С. И., Столярова В. Л. Расчет термодинамических свойств и фазовых равновесий в системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ // Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства», посвященный 100-летию со дня рождения академика М. Г. Воронкова. ISCHEM 2021: сб. тез. докл., 6–8 декабря 2021 г., Санкт-Петербург. СПб.: ЛЕМА, 2021. С. 59.

58. Ворожцов В. А., Шемчук Д. В., Альмяшев В. И., Шилов А. Л., Лопатин С. И., Столярова В. Л. Расчет термодинамических свойств и высокотемпературных равновесий в системе $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства», посвященный 100-летию со дня рождения академика М. Г. Воронкова ISCHEM 2021: сб. тез. докл., 6–8 декабря 2021 г., Санкт-Петербург. СПб.: ЛЕМА, 2021. С. 6.

59. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Shemchuk D. V., Shilov A. L., Lopatin S. I., Almjashv V. I., Shuvaeva E. B., Kirillova S. A. High-temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties in the $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system and modeling // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2022. Vol. 36, no. 19. Art. e9359. <https://doi.org/10.1002/rcm.9359>

60. Vorozhtcov V. A., Stolyarova V. L., Kirillova S. A., Lopatin S. I., Shilov A. L. Thermodynamic properties of quaternary systems based on hafnia: a high-temperature mass spectrometric study and modeling // *Russian Chemical Bulletin*. 2023. Vol. 72, no. 1. P. 148–157. <https://doi.org/10.1007/s11172->

023-3719-z [Ворожцов В. А., Столярова В. Л., Кириллова С. А. Лопатин С. И., Шилов А. Л. Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование и моделирование термодинамических свойств четырехкомпонентных систем на основе оксида гафния // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72, № 1. С. 148–157].

61. Vorozhtcov V. A., Stolyarova V. L., Kirillova S. A., Lopatin S. I. High-Temperature Thermodynamic Properties of Hafnium and Rare Earth Oxide Ceramics // Russian Journal Inorganic Chemistry. 2023. Vol. 68, no. 2. P. 172–182. <https://doi.org/10.1134/S003602362260215X> [Ворожцов В. А., Столярова В. Л., Кириллова С. А., Лопатин С. И. Термодинамические свойства керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов при высоких температурах // Журнал неорганической химии. 2023. Т. 68, № 2. С. 209–220. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601055>].

62. Lopatin S. I., Stolyarova V. L., Shugurov S. M., Vorozhtcov V. A. Vaporization and thermodynamic properties in the $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ and $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ systems studied at high temperatures // XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2024): abstracts, July 1–5, 2024. Ivanovo. Иваново: Иванов. изд. дом, 2024. P. 228.

63. Stolyarova V. L., Vasileva I. I., Vorozhtcov V. A., Sokolova T. V. Prospects for the development of materials based on high-entropy oxides, carbides, and oxycarbides stable at high temperatures // Russian Chemical Reviews. 2025. Vol. 94, no. 2. RCR5156. <https://doi.org/10.59761/RCR5156> [Столярова В. Л., Васильева И. И., Ворожцов В. А., Соколова Т. В. Перспективы создания материалов на основе высокоэнтропийных оксидов, карбидов и оксикарбидов, стабильных при высоких температурах // Успехи химии. 2025. Т. 94, № 2. 5156. <https://www.uspkhim.ru/RCR5156>].

64. Shilov A. L., Vorozhtcov V. A., Stolyarova V. L., Fedorova A. V., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Almjashhev V. I. High-temperature mass spectrometric study and modeling of thermodynamic properties in the $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system // Journal of American Ceramic Society. 2025. Vol. 11. Art. e70056. <https://doi.org/10.1111/jace.70056>

65. Vorozhtcov V. A., Shilov A. L., Stolyarova V. L., Fedorova A. V., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Almjashhev V. I. Selective vaporization of Cs_2O from glass-ceramics based on the $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system: high temperature mass spectrometric study and modeling // Ceramics International. 2025. Vol. 51, no. 25. Part C. P. 46409–46419. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.07.345>

66. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Vorozhtcov V. A., Fedorova A. V., Selyutin A. A., Shilov A. L. Mass Spectrometric Thermodynamic Study of the $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ System // High Temperature. 2023. Vol. 61, no. 6. P. 790–800. <https://doi.org/10.1134/S0018151X23060111> [Столярова В. Л., Лопатин С. И., Ворожцов В. А., Федорова А. В., Селютин А. А., Шилов А. Л. Масс-спектрометрическое термодинамическое исследование системы $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ // Теплофизика высоких температур. 2023. Т. 61, № 6. С. 859–870. <https://doi.org/10.31857/S0040364423060145>].

67. Toop C. W., Samis C. S. Activities of ions in silicate melts // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1962. Vol. 229. P. 878–887.

68. Vorozhtcov V. A., Pavelina M. E., Stolyarova V. L., Fedorova A. V., Sinelshchikova O. Y., Almjashhev V. I. Liquidus temperatures in the $\text{La}_2\text{O}_3-\text{SrO}-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system: calculation and experiment // Ceramics International. 2025. Vol. 51, no. 1. P. 320–330. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.463>

69. Pena P., DeAza S. The system $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ // Journal of Ceramics Science. 1977. No. 9. P. 247–255.

70. Ilatovskaya M., Bärtel F., Fabrichnaya O. Phase relation in the $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ // Ceramics International. 2020. Vol. 46, no. 18. Part B. P. 29402–29412.

71. Kablov E. N., Karachevtsev F. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Fabrichnaya O. B., Ilatovskaya M. O. Vaporization and thermodynamics of ceramics based on the $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{HfO}_2$ system studied by the high temperature mass spectrometric method // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2018. Vol. 32, no. 9. P. 686–694. <https://doi.org/10.1002/rcm.8081>

72. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A. High temperature study of oxide systems: thermal analysis and Knudsen effusion mass spectrometry // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2020. Vol. 94, no. 13. P. 2640–2647. <https://doi.org/10.1134/S0036024420130257>.

73. Шульц М. М., Иванов Г. Г., Столярова В. Л., Шахматкин Б. А. Термодинамические свойства расплавов и стекол системы $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12, № 3. С. 285–292.

74. Шульц М. М., Иванов Г. Г., Столярова В. Л., Шахматкин Б. А. Расчет термодинамических свойств стеклообразующих расплавов $\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ и $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 1986.

Т. 12, № 4. С. 385–390.

75. Шульц М.М., Столярова В.Л., Иванов Г.Г. Термодинамические свойства расплавов и стекол системы $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13, № 6. С. 830–838.

76. Столярова В.Л., Иванов Г.Г., Шульц М.М. Термодинамические свойства стекол и расплавов борогерманокремнеземной системы // Доклады Академии наук СССР. 1989. Т. 305, № 2. С. 383–386.

77. Stolyarova V.L., Shornikov S.I., Ivanov G. G., Shultz M. M. High Temperature Mass Spectrometric study of thermodynamic properties of the CaO-SiO_2 system // Journal of the Electrochemical Society. 1991. Vol. 138, no. 12. P. 3710–3714. <https://doi.org/10.1149/1.2085485>

78. Stolyarova V.L., Plotnikov E. N. Vaporization processes and thermodynamic properties of oxide systems at high temperatures: experimental studies and modeling // Glass Physics and Chemistry. 2005. Vol. 31. P. 30–43. <https://doi.org/10.1007/s10720-005-0022-z>

79. Stolyarova V.L. Calculation of thermodynamic properties of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ melts using the generalized lattice theory of associated solutions // Second International Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Metal Technologies (MMT-2002). September 30 — October 4, 2002. Ariel, Israel. P. 1–70.

80. Stolyarova V.L. Thermodynamic properties and structure of ternary silicate glass-forming melts: experimental studies and modeling // Journal of Non-Crystalline Solids. 2008. Vol. 354, no. 12–13. P. 1373–1377. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.087>

81. Plotnikov E. N., Stolyarova V. L. Calculations of the thermodynamic properties of glasses and melts in the $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ and $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems on the basis of the generalized lattice theory of associated solutions // Glass Physics and Chemistry. 2005. Vol. 31, no. 6. P. 763–788 [Плотников Е.Н., Столярова В.Л. Расчет термодинамических свойств стекол и расплавов систем $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ и $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31, № 6. С. 1048–1086].

82. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Sycheva G.A., Plotnikov E. N. Mass spectrometric study of the thermodynamic properties of melts in the $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ system // Glass Physics and Chemistry. 2005. Vol. 31, no. 6. P. 789–796 [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Сычева Г.А., Плотников Е.Н. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31, № 6. С. 1087–1098].

83. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Plotnikov E. N. Thermodynamic properties and vaporization processes of ternary glass-forming silicate systems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ // Physics and Chemistry of Glasses. 2005. Vol. 46, no. 2. P. 119–127.

84. Столярова В.Л., Плотников Е.Н. Процессы испарения и термодинамические свойства оксидных систем при высоких температурах: экспериментальное исследование и моделирование // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31, № 1. С. 40–57.

85. Плотников Е.Н., Столярова В.Л. Моделирование термодинамических свойств стеклообразующих расплавов системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32, № 4. С. 580–598. <https://doi.org/10.1134/S1087659606040067>

86. Plotnikov E. N., Stolyarova V. L. Calculation of the thermodynamic properties of glasses and melts in the $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system in the framework of the generalized lattice theory of associated solutions // Glass Physics and Chemistry. 2006. Vol. 32, no. 2. P. 181–190 [Плотников Е.Н., Столярова В.Л. Термодинамические свойства стекол и расплавов системы $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, рассчитанные на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32, № 2. С. 251–264. <https://doi.org/10.1134/S1087659606020106>].

87. Плотников Е.Н., Столярова В.Л. Моделирование термодинамических свойств расплавов стекол системы $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при 1020 К в области составов 0.06–0.5 мол. дол. Cs_2O // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32, № 5. С. 753–772. <https://doi.org/10.1134/S1087659606050099>

88. Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шугуров С.М. Термодинамические свойства расплавов системы $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ // Журнал общей химии. 2008. Т. 78, № 6. С. 912–918. <https://doi.org/10.1134/S1070363208060078>

89. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L. Thermodynamic Properties of the System $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ Melts // Russian Journal of General Chemistry. 2010. Vol. 80, no. 4. P. 689–694.

<https://doi.org/10.1134/s1070363210040018> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шугуров С.М., Шилов А.Л. Термодинамические свойства расплавов системы $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ // Журнал общей химии. 2010. Т. 80, № 4. С. 529–534. <https://doi.org/10.1134/S1070363210040018>].

90. Shilov A. L., Stolyarova V. L. Simulation of Thermodynamic Properties of Borosilicate Melts Containing Alkaline-Earth Metal Oxides // Russian Journal of General Chemistry. 2010. Vol. 80, no. 12. P. 2414–2424. <https://doi.org/10.1134/S1070363210120030> [Шилов А.Л., Столярова В.Л. Моделирование термодинамических свойств боросиликатных расплавов, содержащих оксиды щелочноземельных металлов // Журнал общей химии. 2010. Т. 80, № 12. С. 1952–1962].

91. Шилов А.Л., Столярова В.Л. Моделирование термодинамических свойств расплавов системы $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ на основе ОПТАР // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: тр. X Рос. сем. Курган: Изд-во Курган. гос. ун-та, 2010. С. 56–58.

92. Shilov A. L., Stolyarova V. L. Modeling of thermodynamic properties of binary melts containing lead oxide // Fray International Symposium. Vol. 4: Materials recycling, silicon for photovoltaic cells and boron and borates / ed. by F. Kongoli. Québec: FLOGEN Star Outreach, 2012. P. 605–614.

93. Stolyarova V. L., Shilov A. L. Application of the Barker lattice theory to modeling of thermodynamic properties of $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ melts // Journal of Non-Crystalline Solids. 2013. Vol. 366, no. 1. P. 6–12. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2013.01.036>

94. Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шугуров С.М., Шилов А.Л. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Труды XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Т. 3. Екатеринбург, 12–16 сентября 2011 г. Екатеринбург: Ин-т металлургии Урал. отд-ния РАН, 2011. С. 36–39.

95. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Shilov A. L., Shugurov S. M. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties of melts in the $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2013. Vol. 27, no. 13. P. 1559–1566. <https://doi.org/10.1002/rcm.6606>

96. Stolyarova V. L., Shilov A. L., Lopatin S. I., Shugurov S. M. High-temperature mass spectrometric study and modeling of thermodynamic properties of binary glass-forming systems containing Bi_2O_3 // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2014. Vol. 28, no. 7. P. 801–810. <https://doi.org/10.1002/rcm.6842>

97. Stolyarova V. L. Vaporization and thermodynamics of glass-forming oxide melts: mass spectrometric study and modeling // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. 2015. Vol. 3, no. 7. P. 81–86. <https://doi.org/10.4236/msce.2015.37009>

98. Shilov A. L., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I. Thermodynamic description of the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ and $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ systems at high temperatures // Calphad. 2019. Vol. 65. P. 165–170. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.03.001>

99. Vorozhtcov V. A., Shilov A. L., Stolyarova V. L. Features of Thermodynamic Description of Properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ Based Ceramics // Russian Journal of General Chemistry. 2019. Vol. 89, no. 3. P. 475–479. <https://doi.org/10.1134/S1070363219030186> [Ворожцов В.А., Шилов А.Л., Столярова В.Л. Особенности термодинамического описания свойств керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ // Журнал общей химии. 2019. Т. 89, № 3. С. 452–457. <https://doi.org/10.1134/S0044460X19030181>].

100. Shilov A. L., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Vorozhtcov V. A. Thermodynamic properties of the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system studied by high temperature Knudsen effusion mass spectrometry and optimized using the Barker lattice theory // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 774. P. 1207–1212. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.182>

101. Shilov A. L., Stolyar V. S., Stolyarova V. L., Ojovan M. I. The viscosity of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses and melts // Glass Technology-European Journal of Glass Science and Technology. Part A. 2019. Vol. 60, no. 4. P. 105–110. <https://doi.org/10.13036/17533546.60.4.016>

102. Shilov A. L., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Shugurov S. M. Optimization of the thermodynamic properties of the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system at high temperatures by the Barker method // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2020. Vol. 65, no. 5. P. 773–780. <https://doi.org/10.1134/S0036023620050216> [Шилов А.Л., Столярова В.Л., Ворожцов В.А., Лопатин С.И., Шугуров С.М. Оптимизация термодинамических свойств системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при высоких температурах на основе метода Баркера // Журнал неорганической химии. 2020. Т. 65, № 5. С. 703–710. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20050219>].

103. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Shilov A.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Ceramics based on the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ and $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ systems at high temperatures: Thermodynamics and modeling // *Materials Chemistry and Physics*. 2020. Vol. 252. P. 123240. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys>
104. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Shilov A.L., Sokolova T.V. Thermodynamic approach for prediction of oxide materials properties at high temperatures // *Pure and Applied Chemistry*. 2020. Vol. 92, no. 8. P. 1259–1264. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1217>
105. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Shilov A.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Karachevtsev F.N. Thermodynamics and vaporization of the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system studied by Knudsen effusion mass spectrometry // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2021. Vol. 156. Art. 110156. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110156>
106. Kablov E.N., Shilov A.L., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Karachevtsev F.N., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties in the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system at high temperatures // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2022. Vol. 36, no. 13. Art. e9306. <https://doi.org/10.1002/rcm.9306>
107. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Shilov A.L., Yuschenko D.A., Lopatin S.I. High-temperature mass spectrometric study of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ and $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ systems // *Materials Science of the Future: Research, Development, Scientific Training (MSF'2022): Abstracts*. Nizhny Novgorod, April 5–7, 2022. Н.-Новгород: Изд-во Нижегород. гос. ун-та, 2022. P. 120.
108. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A., Yurchenko D.A., Knyazyan N.B., Manukyan G.G. High-temperature mass spectrometric study and modeling of ceramics based on the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ system // *Rapid Communications Mass Spectrometry*. 2023. Vol. 37, no. Art. P.e9433. <https://doi.org/10.1002/rcm.9433>
109. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Kirillova S.A., Lopatin S.I., Shilov A.L. Thermodynamic properties of quaternary systems based on hafnia: a high-temperature mass spectrometric study and modeling // *Russian Chemical Bulletin*. 2023. Vol. 72, no. 1. P. 148–157. <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3719-z> [Ворожцов В.А., Столярова В.Л., Кириллова С.А. Лопатин С.И., Шилов А.Л. Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование и моделирование термодинамических свойств четырехкомпонентных систем на основе оксида гафния // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2023. Т. 72, № 1. С. 148–157].
110. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Selyutin A.A., Shugurov S.M., Shilov A.L., Stolyarov V.A., Almashev V.I. Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties of $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ melts at high temperatures // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2023. Vol. 37, no. 5. Art. e9459. <https://doi.org/10.1002/rcm.9459>
111. Shilov A.L., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A., Kirillova S.A. High-temperature Mass Spectrometric Study and Modeling of the Thermodynamic Properties of the $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ System // *Chemistry Select*. 2024. Vol. 9, no. 3. Art. e202302782. <https://doi.org/10.1002/slct.202302782>
112. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Lopatin S.I., Fedorova A.V., Vorozhtcov V.A. Thermodynamic properties of the $\text{Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system at high temperatures // *Russian Chemical Bulletin*. 2024. Vol. 73, no. 11. P. 3204–3214. <https://doi.org/10.1007/s11172-024-4436-y> [Столярова В.Л., Шилов А.Л., Лопатин С.И., Федорова А.В., Ворожцов В.А. Термодинамические свойства системы $\text{Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при высоких температурах // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2024. Т. 73, № 11. С. 3204–3214].
113. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Shilov A.L., Fedorova A.V., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Stolyarov V.A., Pavelina M.E. High temperature mass spectrometric study of vaporization and thermodynamic properties in the $\text{Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ system // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2024. Vol. 98, no. 14. P. 3454–3466. <https://doi.org/10.1134/S0036024424703035>
114. Шульц М.М., Иванов Г.Г., Столярова В.Л. Прогнозирование термодинамических свойств расплавов бинарных стеклообразующих оксидов // *Доклады Академии наук СССР*. 1987. Т. 292, № 5. С. 1198–1202.
115. Borgianni C., Granati P. Thermodynamic properties of silicates and of aluminosilicates from Monte-Carlo calculations // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1977. Vol. 8. P. 147–151.
116. Bukhtoyarov O.I., Shkolnik Ya.Sh., Smirnov L.A., Kurlov S.P. Calculation of heat of mixing and structural elements of melts in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system by the Monte-Carlo method // *Rasplavy*. 1991. Vol. 1. P. 45–49.

117. Bukhtoyarov O.I., Shkolnik Ya.Sh., Smirnov L.A., Kurlov S.P. Calculation of activities of components of melts in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system by the Monte-Carlo method // *Rasplavy*. 1991. Vol. 2. P.99–101.
118. Wang X., Hillert M., Sundman B. A thermodynamic evaluation of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ system // Report TRITA-MAC-0407. Stockholm: Materials Research Center of the Royal Institute of Technology, 1990.
119. Berman R.G., Brown T.H. A thermodynamic model for multicomponent melts with application to the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Geochimica. Cosmochimica. Acta*. 1984. Vol. 48. P.661–678.
120. Zalomov N.I., Boronenkov V.N. Calculation of activities and ion composition of multicomponent silicate melts // *Rasplavy*. 1991. Vol. 5. P.33–39.
121. Novikov V.K., Nevidimov V.N., Toporizhshev G.A. Comparison of the models of slag melts based on the example of calculation of component activities in multicomponent aluminosilicate system // *Rasplavy*. 1991. Vol. 5. P.3–9.
122. Sastri P., Lahiri A.K. Central atoms models for ternary silicate and aluminosilicate melts // *Metallurgical Transactions: Process Metallurgy. B*, Vol. 17. Metallurgical Society of AIME, 1986. P.105–110.
123. Срывагин И. Т., Есин О. А. Активности компонентов расплавов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Известия вузов. Черная металлургия*. 1959. С. 10–12.
124. Eriksson G. Pelton A. D. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and Phase diagrams of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems // *Metallurgical Transactions B*. 1993. Vol. 24B. P.807–816.
125. Pelton A. D. Thermodynamic modeling and phase equilibrium calculations in nuclear materials // *Pure and Applied Chemistry*. 1997. Vol. 69. P.2245–2252.
126. Fabrichnaya O.B., Nerad I. Thermodynamic properties of liquid phase in the $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\text{-2CaO-Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ system // *Journal of the European Ceramic Society*. 2000. Vol. 20, no. 4. P.505–515.
127. Golubkov V.V., Tyurnina N.G., Tyurnina Z.G., Stolyarova V.L. About fluctuation structure of monophase glasses in the $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // *Glass Physics and Chemistry*. 2009. Vol. 35. P.601–611.
128. Mulliken R. S. Magic formula, structure of bond, energy and isovalents hybridization // *Journal of Physical Chemistry*. 1952. Vol. 56, no. 3. P.295–311.
129. Sanderson R. T. Chemical bonds and bond energy. New York; London: Academic Press, 1976. 218 p.
130. Plotnikov E.N., Lopatin S.I., Stolyarova V.L. Application of the Sanderson method to the calculation of bonding energies in oxide glass-forming systems // *Glass Physics and Chemistry*. 2003. Vol. 29, no. 6. P.267–275. <https://doi.org/10.1023/B:GPAC.0000007924.65496.ea>
131. Plotnikov E.N., Stolyarova V.L. Bond energies in glass-forming oxide systems: calculated and experimental data // *Physics and Chemistry of Glasses*. 2005. Vol. 46, no. 2. P.187–189.
132. Stolyarova V.L. Vaporization and thermodynamics of glasses and glass-forming melts in ternary oxide systems // *Applied Solid State Chemistry*. 2017. No. 1. P.26–30. <https://doi.org/10.18572/2619-0141-2017-1-1-26-30>
133. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Столярова В.Л., Хабенский В.Б., Бешта С.В., Грановский В.С., Анискевич Ю.Н., Крушинов Е.В., Витоль С.А., Саенко И.В., Столярова В.Л., Сергеев Е.Д., Петров В.В., Тихомиров В.А., Мигаль В.П., Можжерин В.А., Сакулин В.Я., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Штерн Е.А. Оксидный материал ловушки расплава активной зоны ядерного реактора. Патент на изобретение РФ № 2192053 С 1, 27.10.2002. Заявка 2001128174/06 от 12.10.2001.
134. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Столярова В.Л., Хабенский В.Б., Бешта С.В., Грановский В.С., Анискевич Ю.Н., Крушинов Е.В., Витоль С.А., Саенко И.В., Сергеев Е.Д., Петров В.В., Тихомиров В.А., Мигаль В.П., Можжерин В.А., Сакулин В.Я., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Штерн Е.А. Оксидный материал ловушки расплава активной зоны ядерного реактора. Патент на изобретение РФ № 2212719 С 2, 20.09.2003. Заявка 2001128175/06 от 12.10.2001.
135. Gusarov V.V., Khabensky V.B., Beshta S.V., Granovsky V.S., Almyashev V.I., Krushinov E.V., Vitol S.A., Sergeev E.D., Petrov V.V., Tikhomirov V.A., Bezlepkin V.V., Kukhtevich I.V., Aniskevich Yu.N., Sayenko I.V., Stolyarova V.L., Migal V.P., Mozherin V.A., Sakulin V.Ya., Novikov A.N. Оксидный материал ловушки расплава активной зоны ядерного реактора. Патент Финляндии № 118445 от 15.11.2007.

Глава 8

Перспективы применения высокотемпературной масс-спектрометрии для изучения неорганических материалов

Рассмотренные в предыдущих главах общие подходы к изучению процессов испарения и термодинамических свойств оксидных систем методом высокотемпературной масс-спектрометрии, а также прогнозирование протекания этих процессов с использованием кислотно-основной концепции и моделирование термодинамических свойств на основе различных полуэмпирических и статистико-термодинамических подходов оказались весьма востребованными для широкого спектра практических приложений при получении и высокотемпературной эксплуатации материалов, как показано в обзорах [1–7]. В этой связи можно отметить следующие важные результаты:

- разработка различных составов многокомпонентных боросиликатных стекол с низкой летучестью для захоронения ядерных отходов среднего уровня активности [8–13];
- выбор оптимальных условий приготовления некоторых специальных стекол с заданным коэффициентом преломления [14];
- применение боросиликатных расплавов при термическом производстве керамики [15];
- рекомендации физико-химических параметров, необходимых для формирования керамики для литейных форм на основе системы Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 [16];
- выявленные особенности методов синтеза, изучения процессов испарения и взаимодополняющих физико-химических свойств керамики, в частности, на основе систем Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 [17, 18], Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 [19], Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 [20], Gd_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 [21] для получения перспективных теплозащитных покрытий с минимальными потерями массы для авиационной и космической техники в условиях длительной высокотемпературной эксплуатации [22];
- исследование процессов испарения керамики, содержащей Al_2O_3 и Y_2O_3 в различных газовых средах, необходимых для получения авиационных материалов при высоких температурах [23–25] и [26];
- исследование процессов испарения и термодинамических свойств шлаков, содержащих тяжелые металлы (Cr и V), для оптимизации и выбора условий протекания металлургических процессов для соблюдения условий экологической безопасности производства [27, 28].

Информация о процессах испарения и термодинамических свойствах стекол и расплавов в системе GeO_2 - SiO_2 , полученная методом высокотемпературной масс-спектрометрии [29], оказалась востребованной при выборе оп-

тимальных составов образцов фтор-германосиликатных стекол, полученных модифицированным методом CVD (химического осаждения из газовой фазы) [30–32].

Были синтезированы цеолиты с заданными физико-химическими свойствами, принимая во внимание особенности процессов испарения и термодинамических свойств расплавов в системе $\text{SnO-ZnO-B}_2\text{O}_3$ при высоких температурах [33].

Селективное испарение атомарного висмута и оксидов висмута в различных степенях окисления, которое наблюдалось при испарении бинарных и трехкомпонентных силикатных систем, содержащих оксиды висмута, фосфора и германия [34–37], является одной из причин изменения окраски висмутсодержащих стекол в процессе варки и дальнейшей эксплуатации при высоких температурах, как убедительно показано в работах Антроповой с сотрудниками [38, 39] при получении люминесцентного висмутсодержащего кварцоидного материала как преформы волоконных световодов с лазерной генерацией в ИК области спектра.

Информация о процессах испарения и термодинамических свойствах стеклокерамики при высоких температурах оказалась незаменимой для выбора оптимальных составов материалов с люминесцентными свойствами в образцах на основе систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ [40]; $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, модифицированной диффузией серебра [41–43] $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, допированной марганцем (+2) [44]; $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgF}_2$ [45] и $\text{BaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-MgF}_2$ [46], допированных европием (+2).

Результаты, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии при изучении оксидных материалов атомной энергетики, по-прежнему чрезвычайно актуальны.

Проблема взаимодействия ядерного топлива с различными видами бетона стала весьма значимой после аварии на Чернобыльской АЭС. В связи с этим были впервые изучены процессы испарения и термодинамические свойства системы $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ [47, 48] и компонентов в различных составах бетона при высоких температурах [2, 49]. Детальное рассмотрение комплекса физико-химических свойств бинарных и многокомпонентных оксидных систем [50–52] позволило предложить оптимальные составы оксидных систем, в наибольшей степени отвечающие составам оксидных расплавов, образующихся при протекании тяжелых аварий на атомных станциях. Исследования процессов взаимодействия SrO с различными оксидными материалами методом высокотемпературной масс-спектрометрии с привлечением моделирования на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов позволили предложить состав оксидного материала для ловушки ядерного реактора, который был запатентован в России [53, 54] и в Финляндии [55].

Анализ имеющейся информации о термодинамических свойствах и процессах испарения оксидных систем, содержащих цезий, стронций и барий, при высоких температурах, выполненный в обзорах [56, 57], позволил выявить бинарные и многокомпонентные оксидные системы, отсутствие данных для которых лимитирует создание современных баз термодинамических данных для

моделирования высокотемпературных фазовых равновесий в системах, представляющих интерес при анализе последствий тяжелых аварий на атомных электростанциях при высоких температурах. Данный вопрос оказался особенно острым в связи с трагедией на атомной электростанции Фукусима-Дайичи. Эти пробелы были преодолены при дальнейшем высокотемпературном изучении систем $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [58], $\text{Cs}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ [59], $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [60, 61], $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [62, 63], $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [64, 65], $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [66] и $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [67, 68], выполненном масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена с привлечением результатов дифференциально-термического анализа. Необходимо подчеркнуть, что приведенные впервые полученные экспериментальные данные о высокотемпературном термодинамическом описании указанных систем представляют также и значительный интерес для безопасного захоронения радиоактивных отходов в кремний-содержащие матрицы [69].

Среди масс-спектрометрических термодинамических исследований, выполненных для решения проблем, связанных с различными областями применения оксидных материалов при высоких температурах и включающих высокотемпературную обработку, целесообразно отметить также результаты высокотемпературного описания при взаимодействии оксидных систем и материалов с другими классами химических соединений. Такое перспективное направление в высокотемпературном материаловедении было инициировано при разработке новых высокотемпературных теплозащитных покрытий для космической промышленности, в частности нашедших применение для покрытий различных частей космического корабля многоразового использования «Буран» [3, с. 290–294; 70, 71], эксплуатация которых проводилась при различных высокотемпературных воздействиях. Для этого были выбраны различные составы боросиликатных стекол при сочетании с MoSi_2 [71] и с SiB_4 [72]. в последнем случае потери массы исследуемого покрытия в условиях, максимально приближенных к высокотемпературным воздействиям во время полета, определенные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, были подтверждены также результатами, полученными с применением индукционного плазменного генератора [72]. Идентифицированные методом высокотемпературной масс-спектрометрии молекулярные формы пара над изученными покрытиями и соответствующие им процессы испарения приведены в табл. 8.1.

Изучение процессов испарения при взаимодействии сплавов на основе ниобия и кремния с огнеупорной иттриево-циркониевой керамикой при литье лопаток газотурбинных двигателей впервые проведено в работе [73]. Установлено, что керамические формы, которые используются в этих процессах, должны выдерживать длительный контакт с расплавом при температурах более 2100 К. Показано, что в результате высокотемпературного взаимодействия при температурах 1795–2510 К наблюдается восстановление оксидов иттрия, циркония, гафния и гадолиния, а в газовой фазе наблюдается повышение парциальных давлений молекулярных форм пара GdO , YO , ZrO и HfO над исследуемой системой по сравнению с величинами, характерными для испарения соответствующих индивидуальных оксидов. Отметим, что при этом наблюдается окисление основных компонентов сплава $\text{Nb}-\text{Si}-\text{Ti}-\text{Al}-\text{Cr}$ с образованием соответствующих оксидов в паре.

Таблица 8.1. Процессы испарения исследованных расплавов теплозащитных покрытий на основе боросиликатных систем SiB_4 или MoSi_2 [2, 70–72]

Исследованные системы, мол. % (номер образца)	Температура, К	Идентифицированные молекулярные формы пара	Основные процессы, протекающие в конденсированной [...] и газовой (...) фазах
B_2O_3 - SiO_2 (I) SiO_2 : B_2O_3 : Al_2O_3 =79:19:2 (II)	1393–1543 1824–2114	B_2O_3 SiO , B_2O_3 , O_2 , O , SiO_2	$[\text{B}_2\text{O}_3] \rightleftharpoons (\text{B}_2\text{O}_3)$ аналогично (1) (1)
при добавлении нескольких % SiB_4	1813–1918	SiO , BO , B_2O_3 , BO_2 , SiBO	$[\text{SiO}_2] \rightleftharpoons (\text{SiO}) + 0.5 (\text{O}_2)$ (2)
	1610	SiO	$[\text{SiO}_2] \rightleftharpoons (\text{SiO}) + (\text{O})$ (3)
(II): MoSi_2 = 50:50			$[\text{SiO}_2] \rightleftharpoons (\text{SiO}_2)$ (4)
			$[\text{SiO}_2] + 4[\text{B}_2\text{O}_3] + [\text{SiB}_4] \rightleftharpoons 2 (\text{SiO}) + 12 (\text{BO})$; (5)
			аналогично (1)
	1750	SiO , Al , AlO , Al_2O , O	$[\text{MoSi}_2] + 7/5 [\text{SiO}_2] \rightleftharpoons 1/5 [\text{Mo}_5\text{Si}_3] + 14/5 (\text{SiO})$ (6)
	1880	SiO , Al , AlO , Al_2O , AlSiO	$[\text{Mo}_5\text{Si}_3] + 4/3 [\text{SiO}_2] \rightleftharpoons 5/3 [\text{Mo}_3\text{Si}] + 8/3 (\text{SiO})$ (7)
			$[\text{Mo}_3\text{Si}] + [\text{SiO}_2] \rightleftharpoons 3 [\text{Mo}] + 2 (\text{SiO})$ (8)
			$[\text{MoSi}_2] + 1/2 [\text{B}_2\text{O}_3] \rightleftharpoons [\text{MoB}] + 1/2 [\text{Si}] + 3/2 (\text{SiO})$ (9)
			$[\text{Al}_2\text{O}_3] \rightleftharpoons 2 (\text{Al}) + 3 (\text{O})$ (10)
			$[\text{Al}_2\text{O}_3] \rightleftharpoons (\text{Al}_2\text{O}) + (\text{O}_2)$ (11)
			$(\text{Al}_2\text{O}) \rightleftharpoons (\text{AlO}) + (\text{Al})$ (12)
			аналогично (6–12)
			$(\text{Al}) + (\text{SiO}) \rightleftharpoons (\text{AlSiO})$ (13)

Процессы взаимодействия при высоких температурах между оксидными и галогенидными системами с образованием новых неожиданных молекулярных форм пара, таких как $DyOF$ и Dy_2OF_4 , имеют большое значение в металлургии, например, для получения сплавов электролизом кислородсодержащих солей в расплавленных фторидах [74–76] или для рассмотрения процессов испарения флюсов на основе систем $CaO-CaCl_2$ и $CaO-CaF_2$, изученных в [77].

В работах [78–83] впервые проведено систематическое изучение процессов испарения и термодинамических свойств МАХ-фаз на основе карбидов Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC , Zr_3AlC_2 , Ti_2SiC и Ti_3SiC_2 , а также продуктов их взаимодействия с оксидами циркония и гафния до температуры 2050 К, табл. 8.2.

Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена установлено, что наименее летучими являются образцы, содержащие титан, кремний и углерод, стабильные до температуры 1900 К. Среди изученных карбидных материалов SiC , Ti_2SiC и Ti_3SiC_2 наименьшей летучестью обладает образец, содержащий Ti_2SiC . Введение оксида гафния приводит к уменьшению парциальных давлений молекулярных форм пара Si_2C и SiC_2 над системой $Ti_2SiC-HfO_2$. Для карбидных материалов, содержащих МАХ-фазы на основе алюминия, получен следующий ряд согласно увеличению парциального давления пара Al : $Zr_2AlC < Zr_3AlC_2 < Ti_2AlC < Ti_3AlC_2$. При добавлении к карбидным системам оксида гафния ряд летучести образцов изменялся. В системах, содержащих 10 мол. % HfO_2 , наименьшая сумма парциальных давлений Al и AlO наблюдалась над образцом, содержащим фазу Zr_2AlC . Показано, что общее давление пара над образцами, содержащими $Ti_2AlC:HfO_2=90:10$, мол. %, и $Zr_3AlC_2:HfO_2=90:10$, мол. %, было равно в пределах экспериментальной погрешности. Принимая во внимание найденные значения парциальных давлений пара над исследуемыми образцами в изотермических условиях, получен следующий ряд согласно увеличению общего давления пара над рассматриваемыми системами: 90 мол. % Zr_2AlC : 10 мол. % $HfO_2 < 90$ мол. % Ti_2AlC : 10 мол. % $HfO_2 \approx 90$ мол. % Zr_3AlC_2 : 10 мол. % $HfO_2 < 90$ мол. % Ti_3AlC_2 : 10 мол. % HfO_2 [82].

Впервые проведены экспериментальные высокотемпературные исследования процессов взаимодействия химически прототипных металлической и оксидной составляющих расплава кориума реакторов ВВЭР с карбидной керамикой, содержащей МАХ-фазу Zr_2AlC , а также с композиционной керамикой на основе диоксида циркония и МАХ-фаз Zr_3AlC_2 , Zr_2AlC , Ti_3SiC_2 , Ti_2SiC , Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC [83]. Пост-тестовые физико-химические исследования продуктов взаимодействия образцов рассматриваемой керамики и закристаллизованного кориума позволили проиллюстрировать высокую химическую устойчивость как карбидного, так и композиционного материалов, содержащих МАХ-фазу состава Zr_2AlC , в расплаве как металлического, так и оксидного кориума вплоть до температуры 2773 К, рис. 8.1. Таким образом, материалы на основе МАХ-фазы состава Zr_2AlC могут быть рекомендованы для дальнейшего изучения в качестве покрытий и самостоятельных элементов активной зоны, с учетом впервые найденной их исключительной физико-химической устойчивости в расплаве активной зоны ядерных реакторов.

Таблица 8.2. Состав пара над сложными карбидами Ti_2SiC , Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 , а также продуктами их взаимодействия с оксидом гафния в температурном интервале 1500–2050 К [82]

Исследуемые образцы, мол. %	Температура, К	Идентифицированные молекулярные формы пара над исследуемыми системами
Ti_2SiC	1900–2050	Si , Si_2 , SiC_2 , Si_2C
$\text{Ti}_2\text{SiC}:\text{HfO}_2 = 90:10$		Si , Si_2 , SiC_2 , Si_2C , SiC , SiO
$\text{Ti}_2\text{SiC}:\text{HfO}_2 = 50:50$		
$\text{Ti}_2\text{SiC}:\text{HfO}_2 = 20:40$		
Ti_3SiC_2	1900–2050	Si , Si_2 , SiC_2 , Si_2C
$\text{Ti}_3\text{SiC}_2:\text{HfO}_2 = 90:10$		Si , Si_2 , SiC_2 , Si_2C , SiC , SiO
$\text{Ti}_3\text{SiC}_2:\text{HfO}_2 = 50:50$		
$\text{Ti}_3\text{SiC}_2:\text{HfO}_2 = 20:40$		
Ti_2AlC	1500–1700	Al
$\text{Ti}_2\text{AlC}:\text{HfO}_2 = 90:10$	1600–1820	Al , Al_2O
$\text{Ti}_2\text{AlC}:\text{HfO}_2 = 50:50$	1600–1820	
$\text{Ti}_2\text{AlC}:\text{HfO}_2 = 20:40$	1600–1820	
Ti_3AlC_2	1500–1700	Al
$\text{Ti}_3\text{AlC}_2:\text{HfO}_2 = 90:10$	1600–1820	Al , Al_2O
$\text{Ti}_3\text{AlC}_2:\text{HfO}_2 = 50:50$	1600–1820	
$\text{Ti}_3\text{AlC}_2:\text{HfO}_2 = 20:40$	1600–1820	
Zr_2AlC	1500–1700	Al
$\text{Zr}_2\text{AlC}:\text{HfO}_2 = 90:10$	1600–1820	Al , Al_2O
$\text{Zr}_2\text{AlC}:\text{HfO}_2 = 50:50$	1600–1820	
$\text{Zr}_2\text{AlC}:\text{HfO}_2 = 20:40$	1600–1820	
Zr_3AlC_2	1500–1700	Al
$\text{Zr}_3\text{AlC}_2:\text{HfO}_2 = 90:10$	1600–1820	Al , Al_2O
$\text{Zr}_3\text{AlC}_2:\text{HfO}_2 = 50:50$	1600–1820	
$\text{Zr}_3\text{AlC}_2:\text{HfO}_2 = 20:40$	1600–1820	

Увеличение объема экспериментальных высокотемпературных термодинамических исследований с расширением объектов исследования и привлечением новых теоретических подходов для прогнозирования физико-химических свойств материалов требует создания современных баз термодинамических данных бинарных и многокомпонентных систем для моделирования фазовых равновесий при высоких температурах [84–86]. Корректность такого подхода неоднократно проиллюстрирована, в частности, на примере расчета и обсуждения высокотемпературных фазовых равновесий в системах $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ [87], $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [88], $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ [89] и $\text{ZrO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ [90] с привлечением международных баз термодинамических данных, таких как SGTE (Scientific Group Thermodata Europe). Высокотемпературные фазовые равновесия в си-

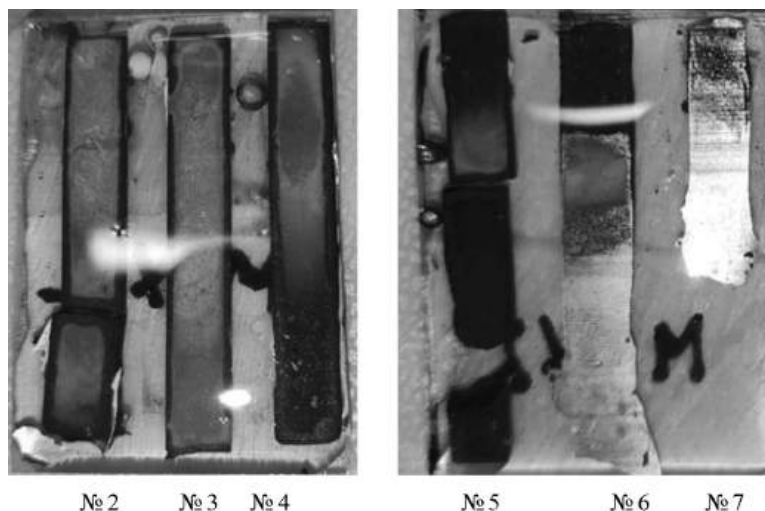


Рис. 8.1. Вертикальныерезы керамических образцов № 2–7 (МАХ-фаза Zr_2AlC) после высокотемпературного взаимодействия со стержнями из диоксида циркония в расплаве активной зоны ядерного реактора, содержащем оксид урана [83], при температуре 2773 К в течение 10 минут

стемах $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ [91–93], $La_2O_3-SrO-ZrO_2$ [94] и четырехкомпонентной системе, содержащей оксиды титана, алюминия, кремния и циркония [95], были впервые рассчитаны с привлечением базы данных NUCLEA и протестированы независимыми расчетами на основе геометрического подхода с использованием экспериментальных значений термодинамических свойств, определенных методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Расчет положения линии ликвидуса в системе $La_2O_3-SrO-TiO_2-ZrO_2-Fe_2O_3$ [96, 97] при сопоставлении с экспериментальными данными определения температур плавления еще раз подтвердил достоверность метода, впервые предложенного в работе [96].

Дальнейшее развитие рассматриваемых высокотемпературных масс-спектрометрических исследований может быть связано также с модификациями различных типов масс-спектрометров, как уже обсуждалось во второй главе.

Таким образом, применение высокотемпературной масс-спектрометрии для решения задач высокотемпературного материаловедения является чрезвычайно актуальным для решения следующих задач:

- выявления закономерностей процессов испарения оксидных систем и материалов при высоких температурах;
- прогнозирования относительной летучести оксидных материалов, нашедших применение в различных высокотемпературных технологиях;
- моделирования термодинамических свойств оксидных материалов на основе статистико-термодинамических подходов, включая учет корреляции между изученными термодинамическими свойствами и структурой этих материалов;
- создания Национальной базы данных термодинамических свойств оксидных систем и моделей для прогнозирования;

- а) парциальных давлений молекулярных форм пара над исследуемыми материалами в широких температурных интервалах,
- б) термодинамических свойств неорганических материалов, включая процессы с участием материалов различного типа;
- в) фазовых диаграмм многокомпонентных систем;
- улучшения экспериментальных подходов изучения термодинамических свойств неорганических материалов при высоких температурах.

Принимая во внимание уникальные свойства наиболее востребованных и актуальных в последние годы высокоэнтропийных материалов, которые могут быть получены на основе многокомпонентных оксидов, карбидов и оксикарбидов, целесообразно завершить рассмотрение дальнейших перспектив развития высокотемпературной химии на основе подходов и результатов, рассмотренных в главах 2–7 настоящего издания, обзором «Перспективы создания материалов на основе высокоэнтропийных оксидов, карбидов и оксикарбидов, стабильных при высоких температурах», приведенным в заключительном Приложении к главе 8.

Литература к главе 8

1. Столярова В.Л. Перспективы применения метода высокотемпературной масс-спектрометрии для исследования новых материалов // Новые материалы: Научные доклады 2-го совещания координационного комитета Академий наук социалистических стран. София, 1990. С. 50–55.
2. Stolyarova V.L. High temperature mass spectrometric study of oxide systems and materials // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1993. Vol. 7, no. 11. P. 1022–1032. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290071112>
3. Stolyarova V.L., Semenov G. A. Mass spectrometric study of vaporization processes of oxide systems / ed. by J. H. Beynon. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 434 p.
4. Stolyarova V.L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials // *Russian Chemical Reviews*. 2016. Vol. 85, no. 1. P. 60–80. <https://doi.org/10.1070/RCR4549> [Столярова В.Л. Масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов // *Успехи химии*. 2016. Т. 85, № 1. С. 60–80].
5. Stolyarova V.L. Review KEMS 2012 till 2017 // *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2019. Vol. 64. P. 258–266. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.12.013>
6. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V. A., Shilov A. L., Sokolova T. V. Thermodynamic approach for prediction of oxide materials properties at high temperatures // *Pure and Applied Chemistry*. 2020. Vol. 92, no. 8. P. 1259–1264. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1217>
7. Stolyarova V. L., Vasileva I. I., Vorozhtcov V. A., Sokolova T. V. Prospects for the development of materials based on high-entropy oxides, carbides, and oxycarbides stable at high temperatures // *Russian Chemical Reviews*. 2025. Vol. 94, no. 2. RCR5156. <https://doi.org/10.59761/RCR5156> [Столярова В.Л., Васильева И.И., Ворожцов В.А., Соколова Т.В. Перспективы создания материалов на основе высокоэнтропийных оксидов, карбидов и оксикарбидов, стабильных при высоких температурах // *Успехи химии*. 2025. Т. 94, № 2. 5156. URL: <https://www.uspkhim.ru/RCR5156>].
8. Арчаков И.Ю., Столярова В.Л. Исследование испарения некоторых боросиликатных стекол методом высокотемпературной масс-спектрометрии // *Физика и химия стекла*. 1988. Т. 14, № 3. С. 440–444.
9. Stolyarova V.L., Archakov I. Yu., Shultz M. M. High temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties of borosilicate systems // *High Temperature Science*. 1990. Vol. 28, no. 1. P. 79–86.
10. Stolyarova V.L. Mass spectrometric study of thermodynamic properties of glass-forming systems // *Materials Chemistry at High Temperatures*. Vol. 1. Characterization / ed. by J. W. Hastie. Clifton, NJ: Humana Press. P. 405–414.

11. Archakov I. Yu., Stolyarova V.L., Shultz M.M. Relative volatility of borosilicate glasses: a mass spectrometric study // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1998. Vol. 12, no. 19. P.1330–1334. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(19981015\)12:19<1330::AID-RCM294>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19981015)12:19<1330::AID-RCM294>3.0.CO;2-Z)
12. Stolyarova V.L. Vaporization processes and thermodynamic properties of oxide systems studied by high temperature mass spectrometry // *ECS Transactions*. 2013. Vol.46, no. 1. P.55–67. <https://doi.org/10.1149/04601.0055est>
13. Shultz M.M., Archakov I. Yu., Ivanov G.G., Stolyarova V.L. The study of the evaporation of the multicomponent borosilicate glasses containing cesium oxide // *Glastechnische Berichte Technology. Proceedings. 3rd European Society Glass Conference. Wurzburg 1995*. Vol. 68, no. 1. P. 326–331.
14. Shikhaleeva M.S., Stolyarova V.L. Study of the refractive index variation of glasses in the B_2O_3 - SiO_2 system during isothermal evaporation // *Journal of Optical Technology*. 2003. Vol. 70, no. 1. P. 58–59. <https://doi.org/10.1364/JOT.70.000058> [Шихалиева М. С., Столярова В. Л. Исследование изменения показателя преломления стекол в системе B_2O_3 - SiO_2 при изотермическом испарении // *Оптический журнал*. 2003. Т. 70, № 1. С. 69–71].
15. Лукьянова Н. А., Столярова В. Л., Цехомская Т. С., Чуркина Е. В. Некоторые аспекты применения боросиликатных расплавов в термической обработке керамических материалов // *Электронная техника. Серия 6. Материалы*. 1987. С. 65–67.
16. Folomeikin Y.I., Karachevtsev F.N., Stolyarova V.L. Production of Ceramics Based on the Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 System for Casting Molds // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019. Vol. 64, no. 7. P. 934–940. <https://doi.org/10.1134/S0036023619070088> [Фоломейкин Ю. И., Карачевцев Ф. Н., Столярова В. Л. Получение керамики на основе системы Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 для литейных форм // *Журнал неорганической химии*. 2019. Т. 64, № 7. С. 774–781].
17. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T., Stolyarova V.L., Lopatin S.I. Synthesis, vaporization and thermodynamics of ceramic powders based on the Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 system // *Materials Chemistry and Physics*. 2015. Vol. 153, no. 1. P. 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.12.037>
18. Kablov E.N., Folomeikin Yu.I., Stolyarova V.L., Lopatin S.I. Mass-spectrometric study of vaporization of high refractory ceramics // *Doklady Physical Chemistry*. 2015. Vol. 463, no. 1. P. 150–153. <https://doi.org/10.1134/S0012501615070039> [Каблов Е. Н., Фоломейкин Ю. И., Столярова В. Л., Лопатин С. И. Масс-спектрометрическое исследование испарения керамики высшей огнеупорности // *Доклады Академии наук*. 2015. Т. 463, № 1. С. 63–66].
19. Kablov E.N., Doronin O.N., Artemenko N.I., Stekhov P.A., Marakhovskii P.S., Stolyarova V.L. Investigation of the physicochemical properties of ceramics in the Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 system for developing promising thermal barrier coatings // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 65, no. 6. P. 914–923 [Каблов Е. Н., Доронин О. Н., Артеменко Н. И., Стехов П. А., Мараховский П. С., Столярова В. Л. Исследование физико-химических свойств керамики на основе системы Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 для разработки перспективных теплозащитных покрытий // *Журнал неорганической химии*. 2020. Т. 65, № 6. С. 1–10. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20060070>].
20. Bakradze M.M., Doronin O.N., Artemenko N.I., Stekhov P.A., Marakhovskii P.S., Stolyarova V.L. Physicochemical Properties of Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 Ceramics for the Development of Promising Thermal Barrier Coatings // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021. Vol. 66, no. 5. P. 789–797. <https://doi.org/10.1134/S003602362105003X> [Бакрадзе М. М., Доронин О. Н., Артеменко Н. И., Стехов П. А., Мараховский П. С., Столярова В. Л. Исследование физико-химических свойств керамики на основе системы Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 для разработки перспективных теплозащитных покрытий // *Журнал неорганической химии*. 2021. Т. 66, № 5. С. 695–704].
21. Doronin O.N., Artemenko N.I., Stekhov P.A., Marakhovskiy P.S., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A. Physicochemical properties of Gd_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 ceramics as promising thermal barrier coatings // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022. Vol. 67, no. 5. P. 732–739. <https://doi.org/10.1134/S0036023622050060>
22. Доронин О. Н., Артеменко Н. И., Стехов П. А., Мараховский П. С., Столярова В. Л., Ворожцов В. А. Исследование физико-химических свойств керамики на основе системы Gd_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 для разработки перспективных теплозащитных покрытий // *Журнал неорганической химии*. 2022. Т. 67, № 5. С. 653–660. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22050063>

23. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A. Thermal stability of hafnia-containing ceramics for high temperature coatings // *Acta Astronautica*. 2025. Vol. 229. P. 866–873 <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2025.02.007>

24. Folomeikin Yu.I., Demonis I. M., Kablov E. N., Lopatin S. I., Stolyarova V. L. Mass spectrometric study of evaporation of alumina in the presence of carbon // *Doklady Chemistry*. 2004. Vol. 399, no. 6. P. 257–260. <https://doi.org/10.1007/s10631-005-0007-4> [Фоломейкин Ю.И., Демонис И.М., Каблов Е.Н., Лопатин С.И., Столярова В.Л. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения оксида алюминия с углеродом // *Доклады Академии наук*. 2004. Т. 399, № 6. С. 795–798].

25. Фоломейкин Ю.И., Демонис И.М., Каблов Е.Н., Лопатин С.И., Столярова В.Л. Исследование процессов испарения Al_2O_3 в присутствии углерода при высоких температурах // *Физика и химия стекла*. 2006. Т. 32, № 2. С. 265–270. <https://doi.org/10.1134/S1087659606020118>

26. Фоломейкин Ю.И., Лопатин С.И., Столярова В.Л. Исследование испарения оксида алюминия в нейтральных и восстановительных условиях // *Журнал общей химии*. 2006. Т. 76, № 11. С. 1768–1772. <https://doi.org/10.1134/S1070363206110023>

27. Folomeikin Yu.I., Stolyarova V.L., Lopatin S.I. Mass Spectrometric Study of the Interaction of Y_2O_3 with Carbon at High Temperatures // *Russian Journal of Physical Chemistry. A*. 2024. Vol. 98, no. 9. P. 1957–1962. <https://doi.org/10.1134/S0036024424701073> [Фоломейкин Ю.И., Столярова В.Л., Лопатин С.И. Масс-спектрометрическое исследование взаимодействия Y_2O_3 с углеродом при высоких температурах // *Журнал физической химии*. 2024. Т. 98, № 9. С. 82–97. <https://j-morphology.com/0044-4537/article/view/677631>].

28. Wang L. J., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Seetharaman S. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$ // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2009. Vol. 23, no. 14. P. 2233–2239. <https://doi.org/10.1002/rcm.4127>

29. Wang H., Seetharaman S., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Kutuzova M. E. High temperature mass spectrometric study on the vaporization processes of V_2O_3 and vanadium-containing slags // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2010. Vol. 24, no. 16. P. 2420–2430. <https://doi.org/10.1002/rcm.4657>

30. Шульц М.М., Столярова В.Л., Иванов Г.Г. Термодинамические свойства расплавов и стекол системы $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ // *Физика и химия стекла*. 1987. Т. 13, № 6. С. 830–838.

31. Andreev A. G., Ermakov V. S., Krukov I. I., Zibinogina M. K., Shein A. B., Zlobin P. A., Kolobkova E. V., Eronyan M. A. Study of process of modified chemical vapour deposition during obtaining glass of the $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-F}$ system // *Glass Physics and Chemistry*. 2006. Vol. 32. P. 717–723.

32. Уропыян М.А., Цибиногина М.К., Злобин П.А. Способ высокотемпературной обработки поверхности стекла. Патент РФ № 2272003 от 20.03.2006. Заявка 2004121802/03 от 12.07.2004.

33. Eronyan M. A., Zibinogina M. K., Levit L. G. Method of manufacturing of fiber-optic guides maintained the polarization of irradiation. Russian Federation Patent no. 2272002, MPK C03B37/018, 2006.

34. Шилов А.Л., Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Иванов Г.Г., Столярова В.Л., Шульц М.М. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств системы $\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ // *Физика и химия стекла*. 1998. Т. 24, № 5. С. 568–574.

35. Stolyarova V. L., Shugurov S. M., Lopatin S. I., Emelyanova K. A. Thermodynamic properties of silicate glasses and melts: IX. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // *Russian Journal of General Chemistry*. 2014. Vol. 84, no. 3. P. 419–423. <https://doi.org/10.1134/S1070363214030025> [Столярова В.Л., Шугуров С.М., Лопатин С.И., Емельянова К.А. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов // *Журнал общей химии*. 2014. Т. 84, №3. С. 359–363].

36. Stolyarova V. L., Shilov A. L., Lopatin S. I., Shugurov S. M. High-temperature mass spectrometric study and modeling of thermodynamic properties of binary glass-forming systems containing Bi_2O_3 // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2014. Vol. 28, no. 7. P. 801–810. <https://doi.org/10.1002/rcm.6842>

37. Stolyarova V. L. Vaporization and thermodynamics of glass-forming oxide melts: mass spectrometric study and modeling // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 2015. Vol. 3, no. 7. P. 81–86. <https://doi.org/10.4236/msce.2015.37009>

38. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Sapega V.F. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties of samples in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ system // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2017. Vol. 31, no. 1. P. 111–120. <https://doi.org/10.1002/rcm.7764>

39. Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Н., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В. Способ изготовления люминесцентного кварцовидного материала на основе высококремнеземного пористого стекла. Патент РФ № R2605711 C2 от 12.05.2015. Заявка 2015117713/05, 12.05.2015.

40. Антропова Т.В., Столяр С.В., Анфимова И.Н., Гирсова М.А. Влияние примесей P_2O_5 и фторид-ионов на реологические свойства пористых стекол и висмутосодержащих композитов на их основе // *Физика и химия стекла*. 2021. Т. 47, № 4. С. 404–410. <https://doi.org/10.31857/S0132665121040041>

41. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A., Yurchenko D.A., Knyazyan N.B., Manukyan G.G. High-temperature mass spectrometric study and modeling of ceramics based on the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ system // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2023. Vol. 37, no. 3. Art. e9433. <https://doi.org/10.1002/rcm.9433>

42. Yurchenko D., Evstropiev S., Shashkin A., Knyazyan N., Manukyan G., Stolyarova V.L. Modification of the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ Glass by Silver diffusion for the formation of Luminescent Molecular Clusters // *Doklady Chemistry*. 2021. Vol. 499, no. 2. P. 159–162. <https://doi.org/10.1134/S0012500821080048> [Юрченко Д., Евстропьев С., Шашкин А., Князян Н., Манукян Г., Столярова В.Л. Модифицирование $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ стекла диффузией серебра для формирования люминесцентных молекулярных кластеров // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 499, № 1. С. 40–44].

43. Evstropiev S.K., Yurchenko D.A., Stolyarova V.L., Knyazyan N.B., Manukyan G.G., Shashkin A.V. Some features of the surface modification of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ glass and glass ceramics by Ag diffusion // *Ceramics International*. 2022. Vol. 48, no. 17. P. 24517–24522. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.090>

44. Евстропьев С.К., Булыга Д.В., Шашкин А.В., Дукельский К.В., Столярова В.Л., Манукян Г.Г., Князян Н.Б. Фотостимулированные процессы в стеклах и стеклокристаллических материалах системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, модифицированных диффузией серебра // *Химический журнал Армении*. 2024. Т. 77, № 1. С. 6–20. <https://doi.org/10.54503/0515-9628-2024.77.1-6>

45. Evstropiev S.K., Stolyarova V.L., Saratovskii A.S., Bulyga D.V., Dukelskii K.V., Knyazyan N.B., Yurchenko D.A. Luminescent Mn^{2+} -Doped $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Sol-Gel Materials // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2024. Vol. 69, no. 3. P. 385–391. <https://doi.org/10.1134/S0036023623603446> [Евстропьев С.К., Столярова В.Л., Саратовский А.С., Булыга Д.В., Дукельский К.В., Князян Н.Б., Юрченко Д.А. Люминесцентные Mn^{2+} легированные золь-гель материалы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ // Журнал неорганической химии. 2024. Т. 69, № 3. С. 394–402].

46. Evstropiev S.K., Shashkin A.V., Timchuk A.V., Knyazyan N.B., Manukyan G.G., Bagramyan V.V., Stolyarova V.L. Eu-doped $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgF}_2$ glass and glass ceramics // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2022. Vol. 580. P. 121386. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2021.121386>

47. Evstropiev S.K., Stolyarova V.L., Knyazyan N.B., Manukyan G.G., Shashkin A.V. Structural design of Eu^{2+} -containing glasses and glass-ceramics based on the $\text{BaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-MgF}_2$ system for LED application // *Doklady Chemistry*. 2023. Vol. 512, Part 2. P. 304–308. <https://doi.org/10.1134/S0012500823700180> [Евстропьев С.К., Столярова В.Л., Князян Н.Б., Манукян Г.Г., Шашкин А.В. Структурное конструирование Eu^{2+} -содержащих стекол и ситаллов на основе системы $\text{BaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-MgF}_2$ // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2023. Т. 512. С. 101–106. <https://doi.org/10.31857/S2686953523700231>]

48. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Shultz M.M. Thermodynamic properties of the $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ system studied by the isothermal mass spectrometric vaporization method // *Journal of Nuclear Materials*. 1997. Vol. 247. P. 41–45. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00029-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00029-9)

49. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Masaki K., Costa D. High-temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties in the $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ system. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2020. Vol. 34, no. 19. Art. e8862. <https://doi.org/10.1002/rcm.8862>

50. Столярова В.Л., Иванов Г.Г., Шорников С.И., Шульц М.М. Масс-спектрометрическое исследование относительной летучести компонентов бетона // Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов: тез. докл. межотрасл. науч. конф. совещ., семинаров. Ч. 1. Обнинск, 26–28 ноября 1990 г. М., 1990. С. 146.

51. Stolyarova V.L., Green J.A. Physicochemical properties of the binary systems // Reference for use in severe accident experimental and analytical simulation. NPS-LAB-97-02 MIRA Laboratory Report. 09.02.1997. NPS-FDPR-97-25. Stockholm: Royal Institute of Technology, 1997. 35 p.

52. Stolyarova V.L., Green D.A. Physicochemical properties of multicomponent oxide system (I) // Reference for use in severe accident experimental and analytical simulation. NPS-LAB-97-02 MIRA Laboratory Report. 9.02.97. NPS-FDPR-97-23. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden. 1997. 35 p.

53. Stolyarova V.L., Green D.A. Physicochemical properties of multicomponent oxide system (II) // Reference for use in severe accident experimental and analytical simulation. NPS-LAB-97-02 MIRA Laboratory Report. 9.02.97. NPS-FDPR-97-24. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden. 1997. 40 p.

54. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Столярова В.Л., Хабенский В.Б., Бешта С.В., Грановский В.С., Анискевич Ю.Н., Крушинов Е.В., Витоль С.А., Саенко И.В., Сергеев Е.Д., Петров В.В., Тихомиров В.А., Мигаль В.П., Можжерин В.А., Сакулин В.Я., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Штерн Е.А. Оксидный материал ловушки расплава активной зоны ядерного реактора. Патент РФ № 2192053 С 1, 27.10.2002. Заявка 2001128174/06 от 12.10.2001.

55. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Столярова В.Л., Хабенский В.Б., Бешта С.В., Грановский В.С., Анискевич Ю.Н., Крушинов Е.В., Витоль С.А., Саенко И.В., Сергеев Е.Д., Петров В.В., Тихомиров В.А., Мигаль В.П., Можжерин В.А., Сакулин В.Я., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Штерн Е.А. Оксидный материал ловушки расплава активной зоны ядерного реактора. Патент РФ № 2212719 С 2, 20.09.2003. Заявка 2001128175/06 от 12.10.2001.

56. Gusarov V.V., Khabensky V.B., Beshta S.V., Granovsky V.S., Almyashev V.I., Krushinov E.V., Vitol S.A., Sergeev E.D., Petrov V.V., Tikhomirov V.A., Bezlepkin V.V., Kukhtevich I.V., Aniskevich Yu.N., Sayenko I.V., Stolyarova V.L., Migal V.P., Mozherin V.A., Sakulin V.Ya., Novikov A.N. Оксидный материал ловушки расплава активной зоны ядерного реактора. Патент Финляндии № 118445 от 15.11.2007.

57. Столярова В.Л., Шилов А.Л., Пестова О.Н., Соколова Т.В. Термодинамические свойства и процессы испарения оксидных систем, содержащих цезий и стронций, необходимые для анализа последствий тяжелых аварий на АЭС при высоких температурах // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. 2022. № 3 (29). С. 37–73. https://doi.org/10.52069/2414-5726_2022_3_29_37

58. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Sokolova T.V., Kurata M., Costa D. Thermodynamics and vaporization of Cs-, Sr-, Ba-containing oxide systems valid for nuclear safety problems // Russian Chemical Reviews. 2023. Vol. 92, no. 5. RCR5059. <https://doi.org/10.57634/RCR5059>

59. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kurata M., Costa D. High-temperature mass spectrometric study of vaporization and thermodynamics of the $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system: Review and experimental investigation // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2021. Vol. 35, no. 11. Art. e9079. <https://doi.org/10.1002/rcm.9079>

60. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Masaki K., Costa D. Vaporization and thermodynamics of the $\text{Cs}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ system studied using high-temperature mass spectrometry // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2021. Vol. 35, no. 12. Art. e9097. <https://doi.org/10.1002/rcm.9097>

61. Fedorova A.V., Stolyarov V.A., Pavelina M.E., Kolonitskii P.D., Kirichenko S.O., Timchuk A.V., Stolyarova V.L. Ceramics of the $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ System prepared by Solid-Phase Technology and the Glycine-Nitrate Combustion Process // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2023. Vol. 68, no. 7. P. 911–922. <https://doi.org/10.1134/s0036023623600909> [Федорова А.В., Столяров В.А., Павелина М.Е., Колоницкий П.Д., Кириченко С.О., Тимчук А.В., Столярова В.Л. Получение керамики на основе системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ методами твердофазного синтеза и глицин-нитратного горения // Журнал неорганической химии. 2023. Т. 68, № 7. С. 975–987. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600275>]

62. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Shilov A.L., Fedorova A.V., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Stolyarov V.A., Pavelina M.E. High temperature mass spectrometric study of vaporization and

- thermodynamic properties in the $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2024. Vol. 98, no. 14. P. 3454–3466. <https://doi.org/10.1134/S0036024424703035>
63. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Lopatin S.I., Fedorova A.V., Vorozhtcov V.A. Thermodynamic properties of the $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system at high temperatures // Russian Chemical Bulletin. 2024. Vol. 73, no. 11. P. 3204–3214. <https://doi.org/10.1007/s11172-024-4436-y> [Столярова В.Л., Шилов А.Л., Лопатин С.И., Федорова А.В., Ворожцов В.А. Термодинамические свойства системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при высоких температурах // Известия Академии наук. Серия химическая. 2024. Т. 73, № 11. С. 3204–3214].
64. Федорова А.В., Пестова О.Н., Селютин А.А., Столярова В.Л. Особенности фазообразования в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при использовании гидротермальной подготовки предшественников // Известия Академии наук. Серия химическая. 2025. Т. 74, № 1. С. 1–8.
65. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Selyutin A.A., Vorozhtcov V.A., Shugurov S.M. Vaporization and thermodynamic properties of $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramics at high temperatures // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2022. Vol. 67, no. 12. P. 2077–2083. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601428> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Селютин А.А., Ворожцов В.А., Шугуров С.М. Испарение и термодинамические свойства керамики на основе системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при высоких температурах // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67, № 12. С. 1866–1873. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601110>].
66. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Selyutin A.A., Shugurov S.M., Shilov A.L., Stolyarov V.A., Almjashv V.I. Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties of $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ melts at high temperatures // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2023. Vol. 37, no. 5. P. e9459. <https://doi.org/10.1002/rcm.9459>
67. Shilov A.L., Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Fedorova A.V., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Almjashv V.I. High-temperature mass spectrometric study and modeling of thermodynamic properties in the $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system // Journal of the American Ceramic Society. 2025. Vol. 108, no. 10. Art. e70056. <https://doi.org/10.1111/jace.70056>
68. Vorozhtcov V.A., Shilov A.L., Stolyarova V.L., Fedorova A.V., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Almjashv V.I. Selective vaporization of Cs_2O from glass-ceramics based on the $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system: high temperature mass spectrometric study and modeling // Ceramics International. 2025. Vol. 51, no. 25. Part C. P. 46409–46419. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.07.345>
69. Zvereva I.A., Shesherina A.Y., Fedorova A.V., Selyutin A.A., Sinel'shchikova O.Yu., Novakovskiy V.A., Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L. High temperature stability in the $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2025. Vol. 99, no. 12. P. 2937–2943. <https://doi.org/10.1134/S003602442570236X>
70. Poluektov V.V., Petrov V.A., Ojovan M.I., Yudinsev S.V. Uranium Retention in Silica-Rich Natural Glasses: Nuclear Waste Disposal Aspect // Ceramics. 2023. Vol. 6, no. 2. P. 1152–1163. <https://doi.org/10.3390/ceramics6020069>
71. Столярова В.Л. Перспективы применения метода высокотемпературной масс-спектрометрии для исследования высокотемпературоустойчивых покрытий // Коррозионностойкие покрытия. Л.: Наука, 1992. С. 49–51.
72. Шульц М.М., Арчаков И.Ю., Сазонова М.В., Столярова В.Л. Процессы испарения расплавов боросиликатного стекла и стеклосилицидного покрытия // Физика и химия стекла. 1990. Т. 16, № 2. С. 276–285.
73. Stolyarova V.L., Archakov I.Yu., Shultz M.M., Gordeev I.Yu., Yakushin M.I. Vaporization processes of borosilicate coatings studied by high temperature mass spectrometry and using induction plasma generator // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1993. Vol. 7, no. 3. P. 127–131. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290070203>
74. Kablov E.N., Folomeikin Yu. I., Stolyarova V.L., Lopatin S.I. Reactions of niobium silicide melt with refractory ceramics // Russian Journal of General Chemistry. 2016. Vol. 86, no. 9. P. 2105–2108. <https://doi.org/10.1134/S1070363216090218> [Каблов Е.Н., Фоломейкин Ю.И., Столярова В.Л., Лопатин С.И. Процессы взаимодействия ниобий-кремниевых расплава с огнеупорной керамикой // Журнал общей химии. 2016. Т. 86, № 9. С. 1542–1546].
75. Stolyarova V.L., Aune R.A., Seetharaman S. High temperature mass spectrometric study of the vaporization processes in the $\text{DyF}_3-\text{Dy}_2\text{O}_3$ system // Rapid Communication in Mass Spectrometry.

1996. Vol. 10, no. 7. P.781–789. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(199605\)10:7<781::AID-RC-M547>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(199605)10:7<781::AID-RC-M547>3.0.CO;2-6)
76. Stolyarova V.L., Seetharaman S. High temperature mass spectrometric study of the thermodynamic properties of the $\text{DyF}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ system // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1998. Vol. 12, no. 11. P.736–740. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(19980615\)12:11<736::AID-RC-M221>3.0.CO;2-](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19980615)12:11<736::AID-RC-M221>3.0.CO;2-)
77. Stolyarova V.L., Seetharaman S. Mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties of the $\text{DyF}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ system // *Rare Earths. Science, Technology and Applications*. Vol. 3 / ed. by R. G. Bautista. Warrendale, Pennsylvania: Minerals, Metals and Materials Society, 1997. P.23–33.
78. Stolyarova V.L., Seetharaman S., Svard D., Semenov G. A. A high temperature mass spectrometric study of the vaporization processes of fluxes based on CaO-CaCl_2 and CaO-CaF_2 systems // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1998. Vol. 12, no. 19. P.1335–1343. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(19981015\)12:19<1335::AID-RCM295>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19981015)12:19<1335::AID-RCM295>3.0.CO;2-H)
79. Perevislov S.N., Sokolova T.V., Stolyarova V.L. The Ti_3SiC_2 max phases as promising materials for high temperature applications: Formation under various synthesis conditions // *Materials Chemistry and Physics*. 2021. Vol. 267. Art. 124625. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124625>
80. Arlashkin I.E., Perevislov S.N., Stolyarova V.L. Synthesis and Study of Dense Materials in the Zr-Al-C System // *Russian Journal of General Chemistry*. 2023. Vol. 93, no. 4. P.881–885. <https://doi.org/10.1134/S107036322304014X>
81. Perevislov S.N., Arlashkin I.E., Stolyarova V.L. Synthesis and sintering of MAX phases in the Zr-Al-C system // *Journal of the American Ceramic Society*. 2023. Vol. 107, no. 1. P.488–500. <https://doi.org/10.1111/jace.19419>
82. Arlashkin I.E., Perevislov S.N., Sinichkina A.A., Stolyarova V.L. Investigation of the Effect of Ultrasonic Treatment on Delamination of MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ Particles // *Russian Journal of General Chemistry*. 2024. Vol. 69, no. 14. P.2193–2198. <https://doi.org/10.1134/S0036023624603568> [Арлашкин И.Е., Перевислов С.Н., Синичкина А.А., Столярова В.Л. Исследование влияния ультразвуковой обработки на расслоение частиц MXen $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ // *Журнал неорганической химии*. 2024. Т. 69, № 3. С.433–447].
83. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shilov A.L. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization of oxycarbide MAX phase ceramics // *Russian Journal of General Chemistry*. 2024. Vol. 69, no. 3. P.434–448. <https://doi.org/10.1134/S0036023623603045> [Ворожцов В.А., Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шилов А.Л. Высокотемпературное масс-спектрометрическое изучение испарения оксикарбидной керамики на основе МАХ-фаз // *Журнал неорганической химии*. 2024. Т. 69, № 3. С.448–462. <https://doi.org/10.31857/s0044457X24030189>].
84. Альмишев В.И., Столярова В.Л., Крушинов Е.В., Сулацкий А.А., Шуваева Е.Б., Тимчук А.В., Шевченко Е.В., Котова С.Ю., Витоль С.А., Каляго Е.К., Булыгин В.Р., Беляева Е.М., Арлашкин И.Е., Перевислов С.Н., Данилович Д.П., Хабенский В.Б. Исследование высокотемпературного взаимодействия материалов, содержащих МАХ-фазы, с химически прототипным расплавом активной зоны ВВЭР // *Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок*. 2023. Т. 31, № 1. С.60–71. https://doi.org/10.52069/2414-5726_2023_1_31_60
85. Столярова В.Л. Фундаментальные принципы организации банка данных «Масс-спектрометрия» // *Базы физико-химических данных для оптимизации металлургических технологий: тез. докл. II Всесоюз. совещ. Курган: Полиграфист, 1990. С.14–15.*
86. Иванов Г.Г., Столярова В.Л. Применение банка данных «Масс-спектрометрия» для расчета термодинамических свойств силикатных систем в рамках полуэмпирических моделей // *Моделирование физико-химических систем и технологических процессов в металлургии: тез. докл. Всесоюз. совещ., 14–19 октября 1991 г. Новокузнецк: Сиб. металлург. ин-т, 1991. С.101–102.*
87. Хахмотько А.Ф., Руденко Т.Б., Столярова В.Л., Востряков А.А., Смирнов Ю.М. Фактологические базы физико-химических данных // *Известия Академии наук СССР. Металлы*. 1991. № 4. С.221–223.
88. Kirillova S.A., Almajashev V.I., Stolyarova V.L. Phase equilibria and materials in the $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ system: a review // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2021. Vol. 12, no. 6. P.711–727. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-6-711-727>

89. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Fabrichnaya O.B. Thermodynamic properties and phase equilibria in the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ at high temperatures // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2012. Vol. 61, no. 4. P.809–812. <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0112-8> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Фабричная О.Б. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при высоких температурах // Известия Академии наук. Серия химическая. 2012, № 4. С. 806–809].

90. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Fabrichnaya O.B. Mass spectrometric study of thermodynamic properties in the $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system at high temperatures // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2014. Vol. 28, no. 1. P. 109–114. <https://doi.org/10.1002/rcm.6764>

91. Fabrichnaya O.B., Lakiza S.M., Savinykh G.B., Schreiber G., Lopatin S.I., Stolyarova V.L. Experimental study and thermodynamic calculations in the $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system // XLII CALPHAD International Conference on Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry: program and abstracts. May 26–31, 2013. San Sebastián: University of Navarra, 2013. P.77.

92. Vorozhtcov V.A., Yurchenko D.A., Almjashhev V.I., Stolyarova V.L. Phase Equilibria in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ System: Calculation and Experiment // Glass Physics and Chemistry. 2021. Vol. 47, no. 5. P. 417–426. <https://doi.org/10.1134/S1087659621050175> [Ворожцов В.А., Юрченко Д.А., Альмяшев В.И., Столярова В.Л. Фазовые равновесия в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$: расчет и эксперимент // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47, № 5. С. 504–517].

93. Vorobëva V., Zelenaya A., Lutsyk V., Vorozhtcov V., Almjashhev V., Sokolova T., Stolyarova V. Modeling of the $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase diagram using simulation by the 3D computer model and the NUCLEA database // Materials Science and Engineering B. 2023. Vol. 297. Art. 116790. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116790>

94. Vorobëva V.P., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I., Vorozhtcov V.A., Almjashhev V.I., Stolyarova V.L. State diagram of the $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system with visualization by computer 3D-model and calculation using the NUCLEA database // Doklady Physical Chemistry. 2023. Vol. 511, no. 1. P. 107–116. <https://doi.org/10.1134/S0012501623600079> [Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Луцык В.И., Ворожцов В.А., Альмяшев В.И., Столярова В.Л. Диаграмма состояния системы $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ при визуализации компьютерной 3d-моделью и расчете с использованием базы данных NUCLEA // Доклады Российской Академии Наук. Химия, Науки о материалах. 2023. Т. 511, № 1. С. 77–87. <https://doi.org/10.31857/S2686953522600507>].

95. Vorozhtcov V.A., Almjashhev V.I., Stolyarova V.L. Modeling of phase equilibria in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-ZrO}_2$ system using NUCLEA Database // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2024. Vol. 69, no. 3. P. 420–433. <https://doi.org/10.1134/S0036023623602957> [Ворожцов В.А., Альмяшев В.И., Столярова В.Л. Моделирование фазовых равновесий в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-ZrO}_2$ с привлечением базы данных NUCLEA // Журнал неорганической химии. 2024. Т. 69, № 3. С. 433–447. <https://doi.org/10.31857/s0044457X24030176> EDN: YDIIDM].

96. Vorobëva V.P., Zelenaya A.E., Lucyk V.I., Almjashhev V.I., Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L. Prediction of the Liquidus of the Quaternary System of Titanium, Aluminium, Silicon, and Zirconium Oxides // Glass Physics and Chemistry. 2021. Vol. 47, no. 6. P. 616–621. <https://doi.org/10.1134/S1087659621060328> [Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Луцык В.И., Альмяшев В.И., Ворожцов В.А., Столярова В.Л. Прогнозирование ликвидуса четверной системы оксидов титана, алюминия, кремния, циркония // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48, № 3. С. 343–349].

97. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Semiempirical Methods for calculating liquidus temperatures in Oxide Systems // Technical Physics. 2021. Vol. 66, no. 6. P. 872–882. [Ворожцов В.А., Столярова В.Л. Полуэмпирические методы расчета температур ликвидуса в оксидных системах: К 125-летию со дня рождения лауреата Нобелевской премии академика Николая Николаевича Семенова // Журнал технической физики. 2021. Т. 91, № 6. С. 902–912. <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.06.50858.287-20>]

98. Vorozhtcov V.A., Pavelina M.E., Stolyarova V.L., Fedorova A.V., Sinelshchikova O.Y., Almjashhev V.I. Liquidus temperatures in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system: calculation and experiment // Ceramics International. 2025. Vol. 51, no. 1. P. 320–330. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.463>

Приложение к главе 8

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОКСИДОВ, КАРБИДОВ И ОКСИКАРБИДОВ, СТАБИЛЬНЫХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ*

В. Л. Столярова^{1,2}, И. И. Васильева², В. А. Ворожцов², Т. В. Соколова²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

² Филиал федерального государственного бюджетного учреждения
«Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» —
Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

Актуальность применения высокоэнтروпийных материалов продиктована требованиями высокотемпературных технологий, связанных с решением задач космической и авиационной техники, атомной энергетики, металлургии и микроэлектроники. Значительный интерес к указанным материалам обуславливается совокупностью уникальных физико-химических свойств, таких как высокая механическая жесткость и твердость, химическая и термическая стабильность. В обзоре проведен анализ исследований, в которых изучены физико-химические свойства высокоэнтропийных оксидов, карбидов и оксикарбидов при высоких температурах и проиллюстрированы возможности использования полученных результатов для синтеза и эксплуатации широкого спектра материалов в условиях высокотемпературных воздействий. Показано, что поиск оптимальных решений для разработки высокотемпературных материалов высшей огнеупорности на основе многокомпонентных систем оксидов, карбидов и оксикарбидов требует применения комплексного физико-химического подхода с привлечением информации о термодинамических свойствах, фазовых равновесиях и процессах испарения.

Ключевые слова: высокоэнтропийные материалы, высокие температуры, высокоэнтропийные оксидные системы, высокоэнтропийные карбидные системы, высокоэнтропийные оксикарбидные системы, термодинамика, моделирование.

* Впервые опубликовано здесь: Stolyarova V. L., Vasileva I. I., Vorozhtcov V. A., Sokolova T. V. Prospects for the development of materials based on high-entropy oxides, carbides, and oxycarbides stable at high temperatures // Russian Chemical Reviews. 2025. Vol. 94, no. 2. RCR5156. <https://doi.org/10.59761/RCR5156> [Столярова В. Л., Васильева И. И., Ворожцов В. А., Соколова Т. В. Перспективы создания материалов на основе высокоэнтропийных оксидов, карбидов и оксикарбидов, стабильных при высоких температурах // Успехи химии. 2025. Т. 94, № 2. RCR5156].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00254 «Разработка высокотемпературных материалов - керамики и защитных покрытий нового поколения на основе высокоэнтропийных соединений: оксидов, карбидов и оксикарбидов»; <https://rscf.ru/project/23-13-00254/>. Авторы благодарны А. Л. Шилову (канд. хим. наук, вед. науч. сотр., филиал НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ — ИХС) за неоценимую помощь при подготовке и форматировании рисунков.

1. Введение

В последние годы уделяется значительное внимание разработке и исследованию принципиально новых материалов с заданными физико-химическими и механическими свойствами. В начале XXI века особое внимание стали привлекать высокоэнтروпийные материалы (ВЭМ), в основном металлические сплавы и нитридные покрытия.

Впервые в качестве высокоэнтропийных систем [1–6] были предложены многокомпонентные сплавы (ВЭС), в состав которых входили пять и более металлов с близким к эквимолярному соотношением элементов. В 2022 году, в частности, согласно данным базы Web of Science, было опубликовано 2845 статей, посвященных ВЭС [7].

В обзоре Погребняка с соавт. [1] проанализированы и обобщены результаты изучения ВЭС; установлены закономерности формирования структуры сплавов и условия их фазообразования; рассмотрены термодинамические условия взаимосвязи энтропии смешения с формированием однофазного твердого раствора и изменения свободной энергии Гиббса, необходимые для сохранения устойчивости твердого раствора; представлены возможности компьютерного моделирования структуры и свойств ВЭС, а также проиллюстрированы особенности синтеза нитридных покрытий на основе многокомпонентных сплавов.

В обзоре Ремпелья с сотр. [2] рассмотрены способы синтеза, методы и результаты компьютерного моделирования строения высокоэнтропийных сплавов, их применения в качестве коррозионно-, жаро- и радиационно-стойких материалов. Особое внимание уделено перспективам использования ВЭС в качестве защитных покрытий. В частности, недавно Ремпель с сотр. [3] проиллюстрировали возможность получения высокоэнтропийных сплавов на основе системы AlTiZrVNb из соответствующих оксидов при совместном алюмотермическом восстановлении металлов.

Несмотря на то что изучение ВЭС началось менее 20 лет назад, именно эти соединения явились основой для разработки материалов, нашедших широкое применение в различных областях науки и техники, включая ракетно-космическую, авиа- и машиностроение, атомную энергетику и другие [8–10].

По сравнению с изучением ВЭС, представленных сплавами и нитридными соединениями, исследования высокоэнтропийных оксидов (ВЭО) начались сравнительно недавно. Возможность получения энтропийно стабилизированных систем на основе оксидов впервые была показана в 2015 году [11]. Незамедлительно началось активное изучение высокоэнтропийных оксидов, что привело к появлению нескольких сотен опубликованных работ по этой теме, обзоры которых приведены, например, в статьях [12–16].

В дальнейшем концепция высокоэнтропийных материалов была расширена на другие классы химических соединений, в том числе на карбиды [12, 17] (ВЭК) и на оксикарбиды [18] (ВЭОК), отличающиеся повышенной термической и химической стабильностью, необходимой для создания сверхвысокотемпературной керамики, в частности высокотемпературных защитных покрытий нового поколения [17].

Высокоэнтропийные системы содержат значительное количество компонентов, как правило, в равных концентрациях [12–16]. С одной стороны, увеличение числа компонентов при образовании ВЭС сопровождается энтропийной стабилизацией химического и фазового состава, приводящей к образованию химически гомогенных однофазных материалов. Отметим, что отвечающая такой системе высокая энтропия смешения может быть достаточна для компенсации положительного вклада энтальпии смешения в величину общей энергии Гиббса образования раствора, особенно при высоких температурах [4]. С другой стороны, рост числа компонентов при образовании ВЭС обеспечивает многообразие возможностей изменения состава исследуемых материалов и, соответственно, получения заданного набора функциональных свойств, необходимых для решения конкретной научной проблемы [12, 19]. Следует особенно подчеркнуть, что ВЭМ перспективны для

самого широкого круга практических применений именно благодаря уникальному комплексу физико-химических свойств [12–16], таких как:

- высокие механические характеристики, включая механическую жесткость, твердость и ударную вязкость [14];
- химическая и термическая стабильность, что важно при разработке термоэлектронных и ионных проводников [7, 16];
- разнообразие электрических свойств от изоляторов до проводников и полупроводников, получены образцы с термоэлектрическими и сегнетоэлектрическими свойствами [13];
- перспективные магнитные характеристики для разработки ферромагнитных и антиферромагнитных материалов, а также магнитных изоляторов [20].

Благодаря наличию уникального сочетания и возможности гибкой оптимизации физико-химических свойств высокоэнтропийные системы получили признание как основа для создания широкого спектра новых материалов, перспективных в различных областях современной техники. Одними из многообещающих направлений применения ВЭС являются высокотемпературные технологии, например, в авиационной и космической технике, а также развитие устойчивой энергетики, в частности, при экологичном хранении и преобразовании энергии [19]. Для этого в настоящее время разрабатываются следующие ВЭМ:

- сверхвысокотемпературная керамика, в том числе высокотемпературные защитные покрытия нового поколения [17, 21, 22], включая термобарьерные и химически стойкие покрытия [21, 22], в частности, для системы тепловой защиты гиперзвуковых самолетов [23];
- материалы для хранения кислорода [24], выделения кислорода из газовых смесей [25] и переноса кислорода в процессах с организацией химических циклов [24, 26], например, для отделения углекислого газа при сжигании топлива [25] и для производства водорода при риформинге (окислении) метана [27, 28], для получения синтез-газа путем окисления метана [28];
- анодные материалы для литий-ионных батарей [29, 30];
- катодные материалы для натрий-ионных батарей [31];
- электродные материалы в суперконденсаторах [32];
- материалы для твердых электролитов в твердооксидных топливных элементах [13];
- диэлектрики для конденсаторов с высокой плотностью хранения энергии [33];
- оксиды металлов, такие как TiO_2 и ZnO , в которых изменение ширины запрещенной зоны путем введения других оксидов является перспективным направлением для повышения эффективности сенсibilизированных красителем солнечных элементов и перовскитных солнечных элементов [13];
- катализаторы в реакциях выделения кислорода [34];
- катализаторы в процессах фотокаталитического разложения воды для получения водорода [35];
- подложки для благородных металлов в реакциях окисления угарного газа [36, 37];
- подложки для благородных металлов в реакциях восстановления углекислого газа [38].

Уникальное сочетание физико-химических свойств, включая высшую огнеупорность, отмечается в сложных ВЭК и ВЭОК в системах $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{C}$ и $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})(\text{C}_{0.5}\text{O}_{0.5})$, которые имеют также высокую кислородную емкость и для которых характерны быстротекающие процессы окисления-восстановления [18].

Устойчивость многокомпонентных карбидов и оксикарбидов к окислению и коррозии [39–43] весьма перспективна для создания материалов ответственного назначения, которые должны сохранять эксплуатационные свойства при экстремальных воздействиях окружающей среды. Установлено [18, 42, 43], что оксикарбидные фазы проявляют большую химическую инертность по отношению к окислению кислородом при высоких температурах по сравнению с соответствующими карбидами, что позволяет рекомендовать ВЭОК

в качестве оптимальных и наиболее перспективных кандидатов для создания материалов высшей огнеупорности.

Однако, как показано в обзорах [12, 14, 15], в настоящее время информация о термодинамических характеристиках при высоких температурах даже для наиболее изученных высокоэнтропийных оксидных систем практически отсутствует. Анализ имеющейся литературы о высокотемпературном поведении многокомпонентных систем также свидетельствует о весьма ограниченных данных о процессах испарения высокоэнтропийных оксидов и карбидов [12, 17]. Отсутствие информации о процессах испарения, фазовых равновесиях и термодинамических свойствах рассматриваемых систем при высоких температурах в значительной степени усложняет их стабильную эксплуатацию при экстремальных температурных воздействиях.

Следовательно, актуальность получения и изучения ВЭМ подиктована следующими основными задачами, обусловленными необходимостью расширения их применения в современном материаловедении и, особенно, при высоких температурах.

1. Получение информации о термодинамических свойствах, которая крайне необходима для корректного анализа возможностей синтеза и применения ВЭМ. Отметим также, что одним из серьезных препятствий для эксплуатации высокоэнтропийных оксидов, карбидов и оксикарбидов при высоких температурах является фазовая нестабильность материала при многократном повторении высокотемпературных циклов работы, причиной которой могут быть, например, фазовые переходы в конденсированной фазе и избирательное испарение наиболее легколетучих компонентов.

2. Разработка новых сверхвысокотемпературных материалов, в том числе современных теплозащитных покрытий для деталей газотурбинных двигателей самолетов и космических аппаратов, которые должны превосходить по эксплуатационным характеристикам керамику на основе оксида циркония, традиционно используемую для защиты рабочих поверхностей от высокотемпературного окисления.

3. Выявление оптимальных составов ВЭМ и пределов их термической устойчивости в различных средах, актуальных для разработки новых сверх высокотемпературных материалов, востребованных в транспортной технике, космических системах, при создании и модернизации турбинных энергетических установок нового поколения.

4. Выявление безопасных условий проведения высокотемпературных процессов с участием материалов на основе высокоэнтропийных оксидов, карбидов и оксикарбидов.

Таким образом, анализ современного состояния исследований по созданию ВЭМ для высокотемпературных технологий диктует необходимость разработки комплексного физико-химического подхода, позволяющего прогнозировать и реализовывать соответствующие возможности ВЭМ.

В настоящем обзоре показано, что для получения информации о термодинамических характеристиках сложных высокоэнтропийных систем целесообразно использовать сочетание различных экспериментальных методов и теоретических подходов, среди которых следующие:

- высокотемпературная масс-спектрометрия, позволяющая получать уникальные данные о термодинамических свойствах и процессах испарения исследуемых систем вплоть до температур 3000 К;

- модификация известных эмпирических и полуэмпирических методов расчета и прогнозирования термической устойчивости, а также температур ликвидуса рассматриваемых сложных высокоэнтропийных систем;

- привлечение статистико-термодинамических моделей, например, на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов и широкого спектра теоретических подходов расчета, а также прогнозирования термодинамических свойств и фазовых равновесий исследуемых высокоэнтропийных систем.

Формирование единого подхода для прогнозирования термодинамических свойств, фазовых равновесий и процессов испарения высокоэнтропийных оксидов, карбидов и ок-

сикарбидов при температурах до 3000 К является важным этапом при создании энергосберегающих систем, транспортировке, распределении и использовании энергии, а также при разработке высокотемпературных защитных покрытий нового поколения в рамках приоритетных направлений развития науки, технологий и техники Российской Федерации.

Привлечение указанных выше современных методов и подходов в результате выполнения настоящего обзора позволило выявить наиболее значимые термодинамические аспекты высокотемпературной стабильности различных классов рассмотренных высокоэнтропийных систем на основе оксидов, карбидов и оксикарбидов. Таким образом, данный обзор позволит не только систематизировать имеющуюся в настоящее время информацию о рассмотренных высокоэнтропийных соединениях, но и выявить наиболее актуальные высокотемпературные технологии, в которых эти материалы будут наиболее востребованы.

2. Высокоэнтропийные оксидные системы

В 2015 и 2017 гг. Rost и соавторы [11, 44] опубликовали сообщение о первом высокоэнтропийном оксиде $\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ со структурой каменной соли, рис. 1.

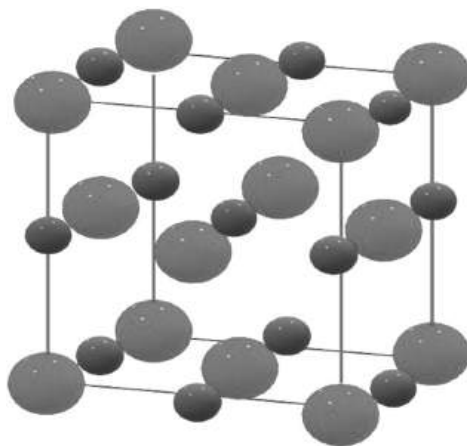


Рис. 1. Структура ВЭО $\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ с показанной заселенностью позиций (более темным или более светлым цветом обозначены атомы кислорода)

Подобно ВЭС высокоэнтропийный оксид $(\text{MgNiCuCoZn})_{0,2}\text{O}$ представляет собой многокомпонентный однофазный материал. Катионные позиции в материале $\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ неупорядочены по составу, аналогично ВЭС. Однако, в отличие от ВЭС, $\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ содержит упорядоченную анионную подрешетку. Впоследствии ВЭО с различным типом структуры были успешно синтезированы, включая перовскиты, флюориты, шпинели и другие. ВЭО представляют собой сложные оксидные системы, которые содержат пять или более основных катионов металлов в эквимольных соотношениях и имеют однофазную кристаллическую структуру [7, 16]. В состав ВЭО могут входить как переходные металлы, так и редкоземельные элементы (РЗЭ) [45–47]. В простых кристаллических структурах оксидов имеет место равномерное распределение ионов в кристалле, поэтому для этих систем характерны повышенные значения энтропии смешения.

Конфигурационный беспорядок в ВЭО, характеризующийся высокой энтропией смешения, возникает из-за того, что атомы нескольких элементов заселяют один и тот же узел решетки, причем количество возможных комбинаций элементов огромно.

Как указывают авторы [7], одним из основных факторов, отвечающих за стабилизацию ВЭК, рис. 2, является конфигурационная энтропия, или энтропия смешения, которая должна быть больше $1.5R$, где R — универсальная газовая постоянная. Стоит отметить, что в работе



Рис. 2. Значение конфигурационной энтропии — важнейшее условие стабилизации ВЭМ. Воспроизведено из работы [7] с разрешения издательства American Chemical Society

[48] показано, что конфигурационная энтропия для ВЭО должна быть больше $1.609R$ в расчете на моль катионов. Как отмечают авторы [7, 48], в настоящее время задача понимания роли конфигурационного беспорядка в существующих ВЭО является важнейшим звеном на пути к рациональному проектированию материалов с заданными свойствами.

Показано [11, 44], что в оксидных системах использование не менее пяти катионов металлов, как правило, приводит к получению однофазного твердого раствора, благодаря эффекту энтропийной стабилизации. Отмечается [11, 13], что увеличение конфигурационного беспорядка и, соответственно, энтропии системы достигается введением различных катионов металлов в катионную подрешетку, тогда как анионная подрешетка заполнена только ионами кислорода и не вносит вклада в энтропию системы. Однако, как показано в работе [48], необходимо указывать размерность энтропии, так как данное утверждение относится к энтропии, рассчитываемой на моль катионов. Если конфигурационная энтропия рассчитывается на моль атомов, то анионная подрешетка вносит вклад в ее значение.

Авторы работ [49, 50] отмечают, что следствием высокой энтропии смешения является термическая стабильность систем с сохранением механических, физических и химических свойств. Способность к образованию однофазного твердого продукта является проявлением эмергентных свойств систем, то есть возникновением в системе такого свойства, которым не обладали его компоненты в отдельности ранее [7, 51, 52]. В работах A. Sarkar с соавт. [53–55] проанализировано значение энтропийного и энтальпийного факторов, а также определенных электронных состояний на физико-химические характеристики высокоэнтропийных систем. Подтверждение значимости одновременного влияния высокой энтропии и отрицательного значения энтальпии, приводящей к усилению межфазной связи, на формирование стабильной однофазной структуры приведено в исследовании [56]. Анализ совокупности эффектов, связанных с взаимодействием состояний электронов и полем кристаллической решетки, посвящена работа [57].

Авторы [11, 16] указывают на четыре основных фактора, которые характеризуют ВЭМ, рис. 3:

- 1) *термодинамический*: высокая энтропия смешения, следствием которой является термическая стабильность систем;
- 2) *структурный*: кристаллическая структура состоит из атомов разного размера, хаотично занимающих участки решетки, что приводит к искажению решетки;
- 3) *кинетический*: катионы разных элементов обладают различной кинетикой диффузии, что предотвращает фазовое превращение и сохраняют стабильность системы;
- 4) *эффект коктейля*: свойства ВЭМ не равно сумме свойств компонентов и непредсказуемо.



Рис. 3. Схема, иллюстрирующая четыре основных фактора, характеризующих ВЭМ

При изучении высокоэнтропийных оксидных систем наибольшие усилия исследователей были сосредоточены на системах со структурой каменной соли [9, 42], перовскита [24, 28, 30, 37, 47, 58–60], флюорита [46, 61, 62] и шпинели [34, 63, 64].

Известно [47, 60, 65], что высокоэнтропийные перовскиты (ВЭПО) обладают широким спектром функциональных характеристик, значимых для практического применения. Многокомпонентные оксиды со структурой перовскита являются одними из наиболее перспективных среди высокоэнтропийных оксидов для применения в термической защите, для хранения и переноса кислорода, для анодных материалов литий-ионных батарей [30, 66, 67]. Кроме того, показано, что ВЭПО обладают рядом выдающихся характеристик, таких как уникальная способность к хранению и транспортировке кислорода [26, 28], а также каталитических [68], фотохимических [13], электрохимических [30, 59], термоэлектрических [69, 70], полупроводниковых [71], магнитных [72] и ряда других свойств.

Материалы на основе ВЭПО представляют интерес в технологиях выделения кислорода из газовых смесей и для переноса кислорода в процессах с организацией химических циклов [26]. Была получена серия образцов перовскита $\text{BaLnM}_2\text{O}_{5+\Delta}$ ($\text{Ln} = \text{Y, La}$ и $\text{M} = \text{Fe, Co}$) была получена и изучены их способности поглощать и выделять кислород [26]. Все протестированные образцы продемонстрировали быстрое и обратимое поглощение и выделение кислорода при циклическом обмене азотом и воздухом, табл. 1.

Таблица 1. Потеря массы и соответствующее количество атомов кислорода на формульную единицу в режимах $\text{N}_2/\text{воздух}$ и $\text{H}_2/\text{воздух}$ [26]

Образец	Потеря массы при обмене $\text{N}_2/\text{воздухом}$ (%)	Потеря атомов O_2 при обмене $\text{N}_2/\text{воздухом}$	Время выделения O_2 (мин)	Время поглощения O_2 (мин)	Потеря массы при обмене $\text{H}_2/\text{воздухом}$ (%)	Потеря атомов O_2 при обмене $\text{H}_2/\text{воздухом}$
$\text{BaYCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	0.53	0.14	8.75	1.5	2.25	0.61
$\text{BaYFe}_2\text{O}_{5+\delta}$	0.04	0.01	5.42	0.67	0.20	0.05
$\text{BaLaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$	0.23	0.07	8.75	0.67	0.45	0.14
$\text{BaLaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	0.18	0.06	8.75	0.50	2.96	0.91

Кроме того, в качестве материалов для хранения и переноса кислорода изучались перовскиты $\text{Ln}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\Delta}$ (A: Sr, Ba) и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\Delta}$ [24]. Указанные сложные оксиды характеризовались высокой кислородной емкостью и быстропотекающими процессами окисления-восстановления, но главными недостатками были нестабильность при высоких температурах и в восстановительной атмосфере, особенно при значительном количестве циклов работы [24].

К сожалению, имеются лишь отрывочные сведения о физико-химических характеристиках ВЭПО, практически отсутствуют систематические исследования как влияния высокой температуры на устойчивость перовскитов, так и влияния изменения элементов, например, одной и той же группы на характеристики оксидов.

Имеются только немногочисленные работы, в которых рассматривается влияние элементов одной группы (щелочноземельных металлов) на свойства перовскитов. Установлено, что перовскит $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.2}(\text{Zr}_{0.3}\text{Hf}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_3$ может использоваться как подложка для рутения, увеличивающая активность катализатора в реакции окисления угарного газа при повышенных температурах [37]. Материалы на основе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{A}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ (A = Ni, Co, Cr, Cu) изучались с целью получения синтез-газа путем окисления метана [28] при температуре 1273 К. Стабильность образца $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$ в течение как минимум семи циклов окисления-восстановления метана оставалась высокой. Все испытанные материалы пригодны для использования в качестве носителей кислорода при химическом петлевом риформинге.

Особое внимание привлекают электрохимические и фотохимические свойства высокоэнтропийных оксидов со структурой перовскита. В частности, они могут использоваться в перовскитных фотоэлементах благодаря возможности изменения ширины запрещенной зоны TiO_2 или ZnO путем введения большого числа других оксидов [13]. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{FeNiMnCoCr})\text{O}_{3-\Delta}$ рассматривался как воздушный катод для твердооксидных топливных элементов [59], а $[\text{Bi}_{0.1}\text{Na}_{0.1}\text{La}_{0.1}\text{Li}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}]\text{TiO}_3$ — как анодный материал для литий-ионных батарей [30].

Исследование структурных, электронных и магнитных свойств многокомпонентного перовскита на основе оксида кобальта и РЗЭ $(\text{Gd}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{CoO}_3$ [71] показало, что эта система проявляет свойства многофункциональных металлооксидных полупроводников. В работе [72] синтезированы и исследованы магнитные свойства многокомпонентных перовскитов ряда $\text{A}(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ (A = Gd, La, Nd, Sm, Y) и показано, что магнитные свойства указанных перовскитов могут быть объяснены только наличием конкурирующих магнитообменных взаимодействий внутри подрешетки катионов.

Известно, что кристаллическая решетка перовскита может претерпевать различного рода искажения при изменении температуры синтеза, а также при допировании. В связи с этим представляет интерес исследование перспективной керамики на основе титаната бария, в которой часть атомов бария замещена на атомы кальция, а в подрешетку титана введены атомы циркония и переходных металлов (марганца, железа, кобальта) — состава $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (где M = Mn, Fe, Co) [73]. В данном исследовании уделялось особое внимание условиям проведения синтеза, фазообразованию, магнитным и оптическим свойствам образцов указанного состава. Методом магнитной восприимчивости установлено, что в исследованных образцах существуют магнитно-связанные агрегаты из разновалентных атомов парамагнитного элемента с конкурирующими обменными взаимодействиями ферромагнитного и антиферромагнитного характера.

Величины экспериментально полученного магнитного момента для исследуемых образцов являются важными характеристиками для разработки ферромагнитных и антиферромагнитных материалов, а также магнитных изоляторов, рис. 4.

Исследование оптических свойств выбранных составов показало, что ширина запрещенной зоны практически не меняется при замене атомов переходных элементов (марганец-железо-кобальт) в структуре перовскита.

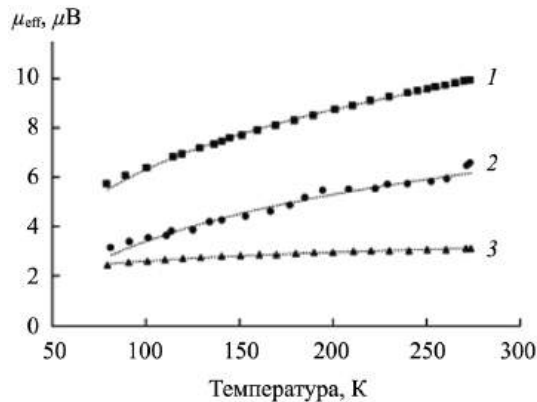


Рис. 4. Зависимость от температуры экспериментального эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ для $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Zr}_{0,05}\text{Fe}_{0,10}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$ (1), $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Zr}_{0,05}\text{Mn}_{0,10}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$ (2) и $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Zr}_{0,05}\text{Co}_{0,10}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_3$ (3)

Термобарьерные покрытия (ТБП) — одно из наиболее значимых использований ВЭО при высоких температурах. Широкое применение в качестве ТБС до сих пор находит оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ), время работы которого составляет порядка 200 ч при температуре 1473 К, и только 30 ч при температуре 1573 К [74].

В настоящее время ведется поиск ТБП, которые имеют более низкую теплопроводность и будут способны работать при более высоких температурах и в течение более длительного времени, чем YSZ. Ключом к использованию оксидов для ТБП являются низкая теплопроводность материала (ниже единицы $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) и стабильность при высоких температурах.

Авторы работы [71] указывают, что большинство материалов со структурой перовскитов стабильно при высоких температурах. Среди перовскитов выделяют цирконаты, пригодные для нанесения ТБП покрытий. Среди цирконатов для применения в качестве ТБП рассматривается BaZrO_3 с температурой плавления 2873 К, но относительно плохой термической и химической стабильностью, SrZrO_3 , который обладает лучшими характеристиками при циклических испытаниях при температуре 1523 К и CaZrO_3 , с температурой плавления ниже, чем YSZ, и с чуть более низкой теплопроводностью $2,0 \text{ м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Теплопроводность оксидов со структурой флюорита и пироклора ниже, чем у YSZ, и они могут быть потенциальными новыми материалами для использования в ТБП [75–80].

ВЭО $(\text{La}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{Sm}_{0,2}\text{Eu}_{0,2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $(\text{La}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{Sm}_{0,2}\text{Eu}_{0,2})_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора устойчивы при нагреве до 1773–1873 К, имеют низкую теплопроводность и могут использоваться для разработки покрытий термической защиты [76, 77].

Для ВЭО с неупорядоченной структурой флюорита (ВЭФО) получены [78–80] сведения о сверхнизкой теплопроводности, отличной фазовой стабильности и устойчивости к воздействию радиации, что позволяет их использовать в качестве термобарьерных покрытий и радиационно стойких материалов. Авторы работы [78] показали, что ВЭО $(\text{Y}_{0,2}\text{Gd}_{0,2}\text{Dy}_{0,2}\text{Er}_{0,2}\text{Yb}_{0,2})_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, рис. 5а, обладает неупорядоченной флюоритовой структурой с высокооднородным распределением катионов РЗЭ и демонстрирует фазовую стабильность при температурах до 1973 К и совместимость с Al_2O_3 даже при температуре 1573 К.

В работе [80] синтезированы одиннадцать образцов флюорита. Примечательно, что полученные однофазные ВЭФО обладают более низкой теплопроводностью, чем YSZ, рис. 5б.

ВЭМ со структурой пироклора может быть потенциальным материалом для термобарьерного покрытия (ТБС) [81]. Были изучены шесть образцов оксидов со структурой

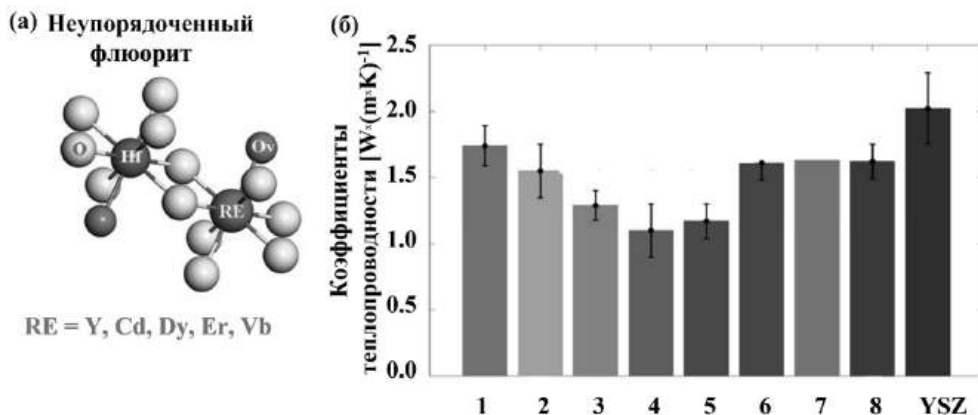


Рис. 5. (а) Кристаллическая структура неупорядоченного флюорита $RE_2Hf_2O_7$ [78]; (б) коэффициенты теплопроводности восьми однофазных ВЭФО и YSZ, измеренная методом термоотражения [80]:

1 — $(Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ce_{0.25})(Y_{0.25}O_2-\Delta)$; 2 — $Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ce_{0.25}(Y_{0.125}Yb_{0.125}O_2-\Delta)$; 3 — $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ce_{0.2})(Y_{0.2}Yb_{0.2}O_2-\Delta)$; 4 — $(Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ce_{0.25})(Y_{0.125}Ca_{0.125}O_2-\Delta)$; 5 — $(Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ce_{0.25})(Y_{0.125}Gd_{0.125}O_2-\Delta)$; 6 — $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ce_{0.2})(Y_{0.2}Gd_{0.2}O_2-\Delta)$; 7 — $(Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ce_{0.25})(Yb_{0.125}Gd_{0.125}O_2-\Delta)$; 8 — $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ce_{0.2})(Yb_{0.2}Gd_{0.2}O_2-\Delta)$.

Воспроизведено из работ [78] (а) и [80]; (б) с разрешения издательства Elsevier

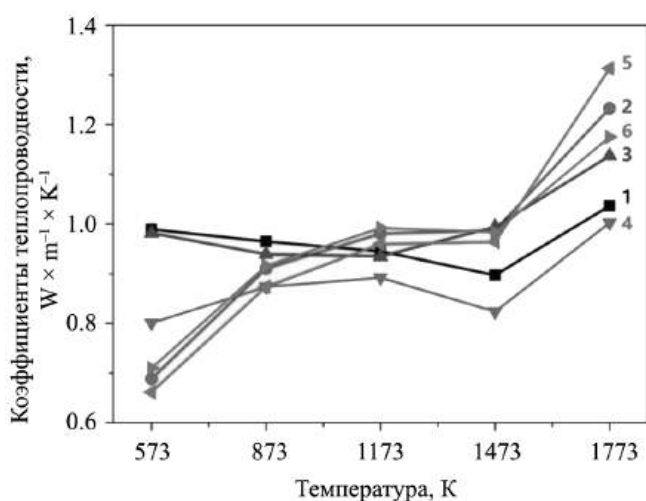


Рис. 6. Зависимость коэффициентов теплопроводности от температуры для образцов пирохлоров после спекания при 1773 К в течение 3 ч [81]:

1 — $(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})Zr_2O_7$; 2 — $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})Zr_2O_7$; 3 — $(La_{0.2}Y_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})Zr_2O_7$; 4 — $(La_{0.2}Nd_{0.2}Y_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})Zr_2O_7$; 5 — $(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Y_{0.2}Gd_{0.2})Zr_2O_7$; 6 — $(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Y_{0.2})Zr_2O_7$.

Рисунок воспроизводится в соответствии с лицензией Creative Commons CC BY

пирохлора, полученные методом твердофазного синтеза с использованием шести оксидов РЗЭ (La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 и Y_2O_3) и ZrO_2 . Результаты продемонстрировали, что высокоэнтропийные пирохлоры $(5\text{RE}_{1/5})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ образуются после нагрева до 1273 К и обладают высокой устойчивостью к спеканию и отличной термической стабильностью. Данные о зависимости коэффициентов теплопроводности пирохлоров $(5\text{RE}_{1/5})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ от температуры, представленные на рис. 6, указывают, что теплопроводность оксидов составляет менее $1.0 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ в диапазоне температур 573–1473 К.

По мнению авторов [81], высокоэнтропийные пирохлоры можно рассматривать как твердые растворы, в которых пять эквивалентных катионов РЗЭ, взятых в эквивалентных соотношениях, случайным образом занимают одни и те же кристаллографические позиции в структуре пирохлора. Различие масс и радиусов катионов приводит к большим искажениям решетки и сильному рассеянию фононов в материалах. Решетчатое искажение, один из четырех основных эффектов в ВЭМ, может быть одной из основных причин, приводящих к снижению теплопроводности этих однофазных высокоэнтропийных пирохлоров.

Поиск материалов с низкой теплопроводностью для термобарьерных покрытий интенсивно развивается, конкретные причины пониженной теплопроводности однофазных ВЭО исследуются, но быстрый прогресс, вероятно, будет достигнут только при использовании систематического экспериментального исследования и использования моделей для расчета теплопроводности [75].

В связи с постоянно растущим спросом на энергию и обеспокоенностью по поводу глобального потепления большое внимание привлекают передовые технологии возобновляемых источников энергии, такие как портативная электроника, электромобили и хранение энергии. Чтобы удовлетворить растущий спрос на современные аккумуляторные литий-ионные батареи, огромные усилия были направлены на исследование материалов электродов с длительным сроком службы, с более высокой емкостью хранения лития и превосходной стабильностью цикла. В работах [63, 64, 82] показано, что высокоэнтропийные шпинели имеют однородную структуру и могут использоваться в качестве анодов в литий-ионных батареях. Авторы работы [63] сообщили о синтезе нового вида материала шпинели $(\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.2})_3\text{O}_4$, который демонстрирует превосходные свойства сохранения зерна лития и обеспечивает большую обратимую емкость после 300 циклов работы батареи.

Выполненное Мейзенхаймером с соавт. [83] исследование усиления обменного смещения в ферромагнитных/антиферромагнитных гетероструктурах $\text{Pt/Py}/(\text{Mg}_{0.25(1-x)}\text{Co}_x\text{Ni}_{0.25(1-x)}\text{Cu}_{0.25(1-x)}\text{Zn}_{0.25(1-x)})\text{O}/\text{MgO}$ показало сильную корреляцию электронной структуры с магнитными и электрическими свойствами. Особые характеристики диэлектрической проницаемости [84] и суперионной проводимости [85] отмечены для материалов на основе оксидов с общей формулой $(\text{MgCoNiCuZn})_{1-x-y}\text{Ga}_y\text{A}_x\text{O}$ (где $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), что позволяет использовать их в электротехнике в литий-ионных аккумуляторах [30, 47, 86] и для обратимого хранения энергии [87, 88].

В теоретическом и практическом плане представляют интерес соединения со структурной гексаферритов. Определению физико-химических основ синтеза и эксплуатации ВЭО со структурой гексаферритов посвящена работа [89], в которой описан синтез этих соединений и их термодинамические свойства, исследованы структуры образцов, а также их магнитные и электрофизические характеристики. Установлено, что для таких элементов как Fe, Al, Ba, Sr, Co, Cr, Ga, In наблюдается склонность к включению в состав ВЭО со структурой гексаферритов М-типа, в то время как Ca, Cu, Ni, Sn, Zn, Zr, La, V, Pb, Mn, Ti являются ограниченно растворимыми, а Bi, K, W слабо растворимыми. Изучение магнитных и электродинамических свойств позволило обнаружить ослабление основных магнитных параметров и значительное снижение проводимости по постоянному току и диэлектрических потерь по мере замещения атомов железа рядом ионов (таких как Al^{3+} ; In^{3+} ; Ga^{3+} ; Ti^{4+}). Наблюдаемый комплекс характеристик делает ВЭО со структурой гексаферритов М-типа перспективными материалами для изготовления компонентов СВЧ-устройств.

В составе ВЭО перспективно использовать РЗЭ. В работе [45] было показано, что представляет интерес исследование структуры и электродинамических свойств высокоэнтропийных оксидных систем с РЗЭ ряда (Sm, Ce, Gd, Sc, X)O, где A — La, Y, Er, Ho, Yb, Nd. В результате проведения рентгенофазового анализа установлено, что соединения в системе Sm-Ce-Gd-Sc-Yb-O, имеет кубическую сингонию, идентичную кристаллической решетке Sm₂O₃, причем образующиеся соединения в этой системе являются диэлектриком.

Адаптированными предшественниками ВЭО могут служить [90] высокоэнтропийные гидроксиды, полученные на основе системы Al-Fe-Cr-Ga с добавлением одного из пяти следующих катионов In, Er, Ho, Y или Ce. Проиллюстрированы потенциальные возможности использования указанных гидроксидов в качестве катализаторов и керамических порошков.

Исследования свойств высокоэнтропийных боридов (Hf, Mo, Nb, Ta, Ti)B₂ и (Hf, Mo, Nb, Ta, Zr)B₂ при высоких давлениях и высоких температурах, представлено в работе [91]. Показано, что наблюдается стабильность рассматриваемых высокоэнтропийных боридов при давлении 9.5 ГПа и температуре 2273 К. Высокая прочность на сжатие и фазовая стабильность высокоэнтропийных боридов при высоких давлениях и высоких температурах делают их идеальными кандидатами для применения в качестве конструкционного материала в атомной и аэрокосмической областях.

3. Высокоэнтропийные карбидные системы

ВЭК с несколькими металлами в отличие от традиционных карбидов, содержащих один или два металла, могут образовывать многообразие различных композиций, обладающих необычными и многообещающими свойствами [15]. Многокомпонентные карбиды представляют собой материалы на основе углерода и переходных металлов IV и V групп, атомы которых в эквимолярном соотношении образуют кубическую кристаллическую решетку. Однофазные карбиды, где все атомы металлов равномерно распределены по объему кристалла, обладают уникальными механическими свойствами, имеют высокую температуру плавления, низкую теплопроводность, обладают повышенной твердостью, устойчивостью к механическим разрушениям и температурной стабильностью.

В связи с тем, что материалы на основе карбидов устойчивы к очень высоким температурам более 2773 К, они достаточно перспективны для создания тугоплавкой керамики и дальнейшего использования в промышленном катализе [17]. Высокотемпературные механические свойства ВЭК представляют значительный интерес из-за возможности их широкого применения в высокотемпературных средах. Необходимо подчеркнуть, что высокотемпературная прочность на изгиб ВЭК (Hf_{0,2}Zr_{0,2}Ti_{0,2}Nb_{0,2})C и (Ti, Ta, Zr, Nb)C сохраняет значение RT, равное (300–500) МПа, примерно до температур 1873–2073 К, демонстрируя лучшее сохранение значений прочности, чем некоторые типичные моно-, бинарные и тройные карбиды [17].

На примере высокоэнтропийных оксидов, содержащих Ti-Zr-Nb-Hf-Ta-C, Никитиным с соавт. убедительно показано [92], что одним из наиболее эффективных методов их получения является плазмодинамический метод синтеза в высокоскоростной плазменной струе с дуговым разрядом.

Следует подчеркнуть, что проблема разработки методики предсказания составов и свойств ВЭК является очень актуальной. Рассмотрим некоторые подходы, предложенные для решения этой проблемы в настоящее время Sarker и соавт. [93] разработали метод, который был применен к неупорядоченным тугоплавким карбидам на основе пяти металлов — многообещающим кандидатам для создания материалов высокой твердости. Предложенный расчетный метод позволяет конструировать энтропийно стабилизированные ВЭМ. При его использовании Harrington и соавт. [94] предложили состав

($V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2}$)C, который представляется вероятным кандидатом для дальнейших исследований в качестве энтропийно стабилизированного карбида.

В работе Ремпеля с сотр. [95] изучен шестикомпонентный высокоэнтропийный карбид (ГЭЦ) ($Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}$)C. Электронная структура рассчитана с использованием пакета *ab initio* VASP для 512-атомной суперячейки, построенной с использованием специальных квазислучайных структур. Расчетные и экспериментальные значения хорошо согласуются.

Liu и соавт. [96] проиллюстрировали, что предсказание новых ВЭК из тугоплавких металлов групп IVB и VB (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta), обладающих высокой твердостью и сверхвысокими температурами плавления, возможно на основе термодинамического подхода. Однозначно показано [96], что результаты расчетов, выполненные для пятнадцати систем, шесть из которых были синтезированы экспериментально, позволяют сделать заключение о фазовой стабильности керамических материалов, рис. 7. Для всех пятнадцати карбидных систем значения энергии образования, рис. 7а, были отрицательны, а значения энтальпии смешения, рис. 7б, — положительны, но для большинства рассматриваемых карбидов соответствующие величины были невелики.

По сравнению с ВЭО многокомпонентные карбиды изучены в значительно меньшей степени. Однако в настоящее время направление исследований, связанных с ВЭК, активно развивается. В этой связи необходимо отметить следующие работы. Подробно изучены синтез [97–105], механические [106–109] и теплофизические свойства [110–115], а также химическая устойчивость к окислению [116–119] и коррозии [15, 42, 118] ВЭК. В работе [108] определена прочность на изгиб карбида (TaZrNb)C в температурном интервале 298–2273 K, а в работе [110] получена соответствующая температурная зависимость для ВЭК (HfZrTiTaNb)C в интервале 298–2573 K. Механизм окисления ряда высокоэнтропийных карбидов исследован в работе Юдина с соавт [118].

Успешный синтез сверхвысокотемпературного ВЭК (TiNbTaZrHf)C был выполнен на основе электрохимического процесса, что открывает новое направление к электрохимическому подходу для получения и других энтропийно стабилизированных материалов [120].

Пак с соавт. [121] разработали подход к управляемому синтезу ВЭК состава TiZrNbHfTaC₅, основанный на использовании моделирования на основе подхода Canonical Monte Carlo с межатомными потенциалами машинного обучения для определения температурных условий формирования однофазных и многофазных образцов. Показано, что для

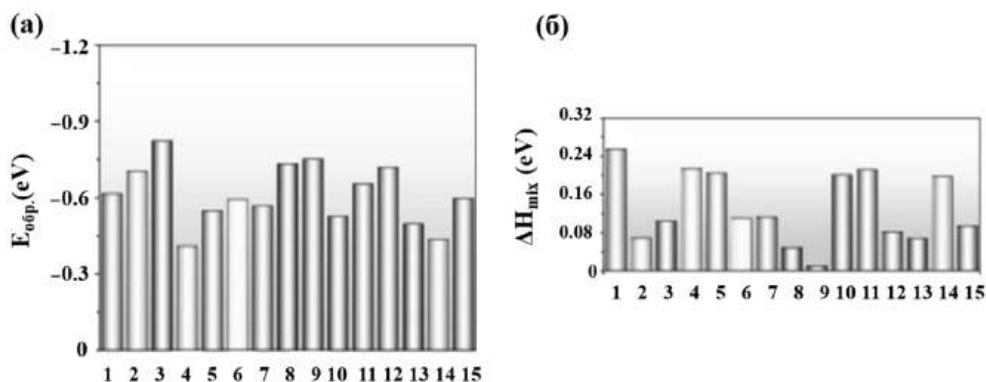


Рис. 7. (а) Энергия образования (E_{opp}); (б) энтальпия смешения (ΔH_{mix}) [96]: 1 — TiZrHfVC₄; 2 — TiZrHfNbC₄; 3 — TiZrHfTaC₄; 4 — TiZrVNbC₄; 5 — TiZrVTaC₄; 6 — TiZrNbTaC₄; 7 — TiHfVNbC₄; 8 — TiHfVNBc₄; 9 — TiHfNbTaC₄; 10 — ZrHfVNbC₄; 11 — ZrHfVTaC₄; 12 — ZrHfNbTaC₄; 13 — TiVNbTaC₄; 14 — ZrVNbTaC₄; 15 — HfVNbTaC₄. Воспроизведено из работы [96] с разрешения издательства Elsevier

получения однофазных образцов ВЭК необходимы высокие температуры синтеза более 1773 К, в то время как при более низких температурах синтеза образуются многокомпонентные образцы ВЭК, где сосуществуют две и более различные фазы. В полном согласии с теорией был успешно получен однофазный образец, при использовании электродугового разряда при температуре 2000 К. При температуре менее 1200 К наблюдалось разложение образца на $(\text{Ti-Nb-Ta})\text{C}$ и смесь $(\text{Zr-Hf-Ta})\text{C}$, $(\text{Zr-Nb-Hf})\text{C}$, $(\text{Zr-Nb})\text{C}$ и $(\text{Zr-Ta})\text{C}$.

Неоднократно установлено, что свойства получаемых однофазных твердых растворов, важные для практического использования, зависят от их стехиометрии. Была изучена Микроструктура ВЭК TiZrNbHfTaC_5 [122, 123], полученного безвакуумным электродуговым методом. В результате синтеза был получен твердый раствор с кубической решеткой и определены ее параметры, причем в состав твердого раствора входили одновременно атомы титана, циркония, ниобия, гафния, тантала и углерода.

Ма и соавт. установили [124], что синтез ВЭК переходных металлов с регулируемой углеродной стехиометрией состава $(\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{Ta}_{0,25}\text{Nb}_{0,25})\text{C}$ и $(\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{Ta}_{0,25}\text{Ti}_{0,25})\text{C}$, представляющих собой однофазные твердые растворы с контролируемыми механическими свойствами. Влияние природы переходных металлов на фазовую стабильность в системах Zr-Nb-Ta-C , Zr-Nb-Ta-Hf-C , Zr-Nb-Ta-Hf-Ti-C и $\text{Zr-Nb-Ta-Hf-Ti-V-C}$, которые образуют одну фазу со структурой типа каменной соли, было изучено в работе [125]. При исследовании высокоэнтропийной керамики на основе системы Ta-Hf-Zr-Nb-C было определено [126–128] повышенное сопротивление ползучести по сравнению с монокарбидами, которое авторы объясняют искажением кристаллической решетки и более высокой термодинамической стабильностью керамики при высоких температурах.

Исследования биосовместимости и стойкости к коррозии в симулированных биологических жидкостях продемонстрировали [126, 127] перспективу использования многокомпонентных карбидов в качестве биосовместимых покрытий для медицинского применения.

В настоящее время число работ, связанных с изучением термодинамических свойств ВЭК невелико [128–130], причем большая часть из них связана с расчетами методами *ab initio*. Jiang и соавт. [129] выполнили расчет температурных зависимостей энтропии, теплоемкости и коэффициента термического расширения для ВЭК Hf-TaZr-Ti-C и Hf-Ta-Zr-Nb-C в интервале 0–2000 К. Ранее [130] были рассчитаны электронная структура, механические свойства и температурная стабильность для Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-C в температурном интервале 0–1670 К. В работе [131] с помощью искрового плазменного спекания был синтезирован эквивалентный Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-C порошок высокоэнтропийного карбида и показано, что гранецентрированный кубический структурированный твердый раствор можно было получить при температуре 2223 К, и порошок продемонстрировал лучшие характеристики в отношении стойкости к окислению и был более термически стабильным, чем его исходные компоненты.

Следует отметить, что в литературе пока не найдено результатов экспериментального определения термодинамических свойств многокомпонентных карбидов. Таким образом, очевидно, что проведение экспериментальных исследований физико-химических свойств, включая термодинамические, ВЭК является одним из значимых направлений современных физико-химических исследований, особенно принимая во внимание перспективы областей применения многокомпонентных карбидов при разработке материалов высшей огнеупорности.

4. Высокоэнтропийные оксикарбидные системы

Логическим продолжением исследований высокоэнтропийных оксидов и карбидов является переход к изучению многокомпонентных ВЭОК. Анализ современного состояния исследований ВЭОК свидетельствует о том, что оно находится лишь на начальном этапе развития. В настоящее время опубликована лишь одна работа [18], где показана возможность получения однофазного оксикарбида $(\text{Hf}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Ti}_{0,25})(\text{C}_{0,5}\text{O}_{0,5})$.

Авторы данной работы отметили, что композиционно сложная керамика перспективна для разработки материалов с повышенной устойчивостью, востребованных при эксплуатации в условиях экстремальных воздействий окружающей среды, включая агрессивные условия высокотемпературного окисления и коррозии. В подтверждение этого в работе было показано, рис. 8а, что оксикарбид $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})(\text{C}_{0.5}\text{O}_{0.5})$ (**HECO**) характеризовался более высокой температурой начала окисления и более низкой скоростью окисления по сравнению с образцом соответствующего карбида $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{C}$ (**HEC**).

Авторы объяснили результаты испытаний образцов карбида **HEC** и оксикарбида **HECO**, рассчитав термодинамические функции реакций окисления карбида и оксикарбида ab initio методом теории функционала плотности рис. 8б. В связи с этим не вызывает сомнений целесообразность изучения термодинамических свойств ВЭОК, которые крайне востребованы для теоретического анализа условий синтеза и эксплуатации материалов на их основе. С учетом возможности использования указанных материалов в качестве сверх высокотемпературной керамики значительный интерес представляет также информация о процессах испарения ВЭОК с целью прогнозирования особенностей высокотемпературного поведения указанных систем в условиях экстремальных температурных воздействий.

ВЭК и ВЭОК обладают повышенной термической и химической стабильностью, что позволяет разрабатывать на их основе новые типы сверх высокотемпературной керамики, включая термобарьерные защитные покрытия нового поколения [17, 18], востребованные для развития авиационной и ракетно-космической техники. Устойчивость многокомпонентных карбидов [39, 43, 119] и оксикарбидов [18] к окислению и коррозии не только перспективна для создания материалов ответственного назначения, которые должны сохранять эксплуатационные свойства при экстремальных воздействиях окружающей среды, но и в совокупности с биосовместимостью этих соединений [42, 126, 127] дает возможность разработки современных биомедицинских покрытий для имплантов [12]. Показано также [18, 43], что оксикарбидные фазы проявляют большую химическую инертность по отношению к окислению кислородом при высоких температурах по сравнению с соответствующими карбидами, что позволяет рекомендовать ВЭОК в качестве оптимальных и наиболее перспективных кандидатов для создания материалов высшей огнеупорности.

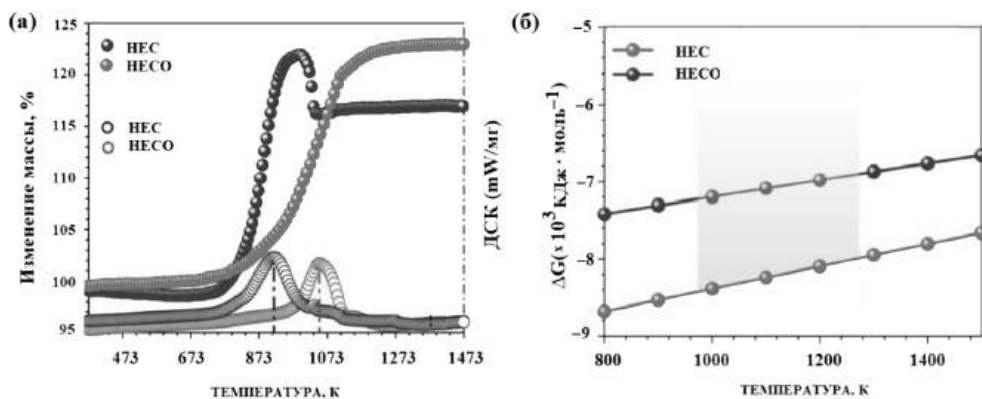


Рис. 8. Результаты испытаний окисления образцов высокоэнтропийного карбида $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})\text{C}$ **HEC** и высокоэнтропийного оксикарбида $(\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25})(\text{C}_{0.5}\text{O}_{0.5})$ **HECO**: (а) изменение массы образцов и кривые ДСК в зависимости от температуры окисления, (б) изменение энергии Гиббса в реакциях окисления образцов. Воспроизведено из работы [18] с разрешения издательства Elsevier

Известно, что в настоящее время эксплуатация материалов на основе ВЭО при высоких температурах имеет определенные ограничения вследствие нестабильной работы, особенно в восстановительной атмосфере при многократных циклах «нагрев — охлаждение». По этой причине особый интерес представляют ВЭК и ВЭОК, известные устойчивостью к высокотемпературным воздействиям [18, 132], с целью рассмотрения влияния восстановительной среды на физико-химические свойства ВЭМ.

Как убедительно показано в обзорах [12, 13, 18] физико-химических свойств оксидных и карбидных систем, в настоящее время информация о термодинамических характеристиках при высоких температурах даже для наиболее изученных высокоэнтропийных оксидных систем практически отсутствует. Анализ имеющейся литературы о высокотемпературном поведении многокомпонентных систем также свидетельствует об отсутствии данных о процессах испарения высокоэнтропийных оксидов и карбидов [132, 133].

Ограниченность информации о процессах испарения и термодинамических свойствах рассматриваемых систем при высоких температурах в значительной степени усложняет их стабильную эксплуатацию при экстремальных температурных воздействиях.

Именно по этой причине в заключительной главе настоящего обзора будет уделено внимание достигнутому в настоящее время результатам изучения физико-химических свойств бинарных и многокомпонентных систем, которые потенциально могут представлять интерес для получения многокомпонентных высокоэнтропийных систем, стабильных при высоких температурах.

5. Термодинамические аспекты стабильности высокоэнтропийных соединений и материалов на основе оксидов, карбидов и оксикарбидов

Основная цель создания перспективных ВЭМ, стабильных при высокотемпературных воздействиях, состоит в том, чтобы значительно расширить пределы числа компонентов в однофазном твердом материале для достижения его уникальных и настраиваемых свойств. В связи со значительным интересом и многочисленными исследованиями по созданию новых материалов на основе оксидов, карбидов и оксикарбидов многие авторы обращаются именно к фундаментальным термодинамическим подходам в рамках ограничений, которые могут и будут определять структуру будущих ВЭМ [48].

Основным термодинамическим условием образования и стабильности ВЭМ, состоящем из пяти и более элементов, присутствующих в эквимолярных пропорциях, как правило, 5–35 мол. %, является значение конфигурационной энтропии, которое должно быть не менее $1.609R$ на моль [48].

Полная энтропия оксидов S включает несколько конфигураций, таких как атомно-колебательная S_A , магнитного момента S_B и атомного расположения S_C [7]:

$$S = S_A + S_B + S_C. \quad (1)$$

Наибольший вклад в общую энтропию вносит конфигурация атомного расположения [56]. В работах [5, 56] показано, что идеальная конфигурационная энтропия ΔS_{conf} имеет вид:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \cdot \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i, \quad (2)$$

где $R = 8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, x_i — мольная доля i -го компонента в смеси, N — число компонентов в эквимольном соотношении.

Конфигурационная энтропия является функцией числа компонентов и увеличивается при увеличении числа компонентов. Представленные на рис. 9 данные иллюстрируют значение конфигурационной энтропии для двух компонентов, равное $0.693R$ на моль; для пяти компонентов, равное $1.609R$ на моль, и для десяти компонентов,

равное $2.303R$ на моль. Таким образом, добавление большего количества компонентов продолжает увеличивать общую конфигурационную энтропию, но наблюдаемый при этом эффект понижается по мере увеличения числа компонентов (см. рис. 9). Многокомпонентные эквиатомные системы принято разделять на три энтропийные категории, соответствующие низкой, средней и высокой энтропии.

Согласно этой классификации, если количество компонентов в эквиатомной системе не меньше пяти, то ее можно отнести к категории ВЭМ.

В случае оксидов уравнение (2) для конфигурационной энтропии идеального смешения включает вторую сумму по подрешеткам [7, 48] согласно уравнению:

$$S_{\text{conf}} = -R \sum_s m_s \sum_i x_{i,s} \ln x_{i,s}, \quad (3)$$

где m_s — кратность подрешетки s , а $x_{i,s}$ — мольная доля элемента i на подрешетке s .

Эта модификация объясняет потенциальный вклад в общую конфигурационную энтропию, возникающую из-за множественных катионных подрешеток, кислородных вакансий или других форм беспорядка на анионной подрешетке [7]. В работах [7, 48] проведен анализ влияния конфигурационной энтропии на устойчивость многокомпонентных оксидов. Концепция энтропийно стабилизированных трехкомпонентных оксидов впервые была разработана [134–137] почти 50 лет назад, а также применена к рассмотрению образования шпинелей [134–137] и псевдобрукита [138]. Было показано, что в обоих случаях при определенной температуре конфигурационная энтропия неупорядоченного распределения катионов превосходит положительную энтальпию образования соединений из составляющих оксидов. Ниже этой температуры обе группы однофазных тройных оксидов разлагались на смесь бинарных оксидов. Таким образом, критическая температура определяет конкуренцию между энтальпийным и энтропийным вкладами. Однородные однофазные ВЭО стабилизированы, если положительная энтропия образования этих соединений настолько высока, что ее значение компенсирует величину энтальпии образования выше некоторой критической температуры, что приводит к отрицательной величине свободной энергии Гиббса выше критической температуры [7] согласно уравнению:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (4)$$

где ΔG , ΔH и ΔS — изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии, соответственно; T — абсолютная температура, К.

Таким образом, основным термодинамическим условием образования и стабильности однофазных энтропийно стабилизированных ВЭО является высокое значение конфигурационной энтропии, низкая величина теплоты образования, а также критическое значение температуры, которое определяет конкуренцию между энтальпийным и энтропийным вкладами. Серия расчетов энергии Гиббса с использованием модели регулярных растворов, выполненная для однофазного твердого раствора [48] при различных температурах, приведена на рис. 10.

Рассмотрение представленных на рис. 10 зависимостей термодинамических свойств от состава конденсированной фазы однозначно указывает на то, что в случае энтропийно

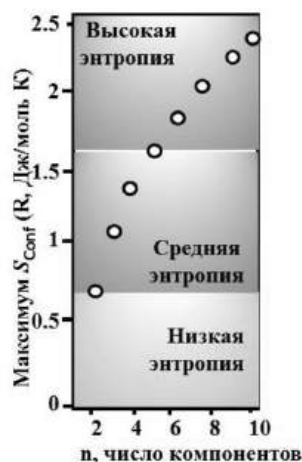


Рис. 9. Изменение идеальной конфигурационной энтропии (ΔS_{conf}) в зависимости от числа компонентов в эквимоллярных соотношениях. Воспроизведено из работы [7] с разрешения издательства American Chemical Society

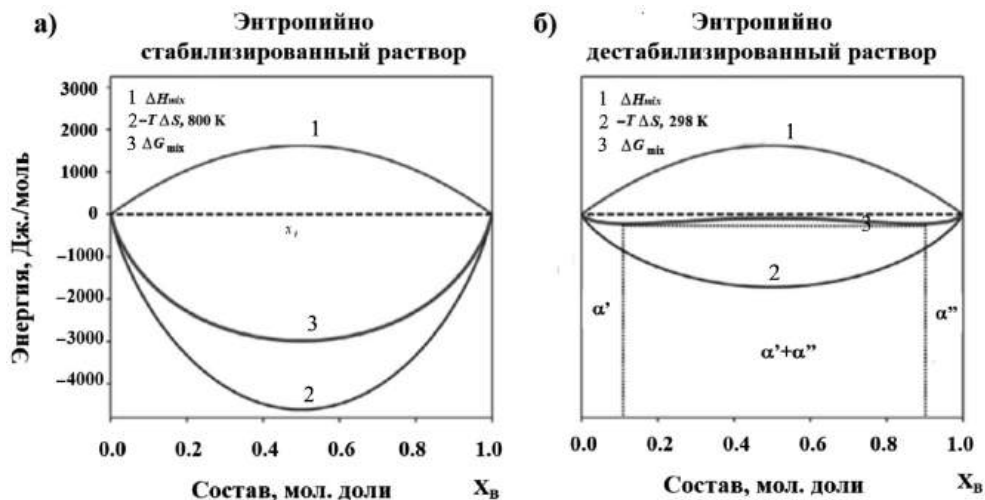


Рис. 10. (а) Энтропийно стабилизированный твердый раствор, (б) энтальпийно дестабилизированный твердый раствор. Воспроизведено из работы [48] с разрешения издательства Elsevier

стабилизированного твердого раствора, рис. 10а, основной вклад в отрицательное значение энергии Гиббса вносит член $-T\Delta S_{mix}$. В случае энтальпийно дестабилизированного твердого раствора, рис. 10б, значения $+\Delta H_{mix}$ и $-T\Delta S_{mix}$ близки. При этом значения общей энергии Гиббса образования указывают на образование двух седловинных точек с различным составом конденсированной фазы. Несмотря на то что энергия Гиббса образования рассматриваемой системы во всем диапазоне составов отрицательна, наблюдается разделение фаз. По мере добавления большего количества компонентов увеличивается вероятность стабилизации состояния системы за счет увеличения энтропийного вклада. Как отмечается в работах [7, 48], основные механизмы фазовой стабильности, наблюдаемой в сложных многокомпонентных ВЭО, могут значительно различаться, особенно при наличии сильных электростатических взаимодействий и ионных и ковалентных связей, а также в случаях, когда образуются различные кристаллические структуры или одна и та же структура при различных составах конденсированной фазы рассматриваемой системы. При рассмотрении фундаментальных основ существования термодинамического равновесия в работе [48] показано, что именно изменение химического потенциала компонента определяет стабильность твердого раствора при добавлении в него нового компонента. При идеальном смешении стабильность твердого раствора будет определяться значением конфигурационной энтропии, а в случае неидеального смешения на его стабильность будут влиять многочисленные факторы. К таким факторам следует отнести параметры трансформации между различными структурами, поверхностные эффекты, дефекты структуры и другие параметры, которые могут влиять на значение изменения энтальпии и энтропии. В работе [48] показано, что типы компонентов и способ их взаимодействия имеют более значимое влияние на стабильность системы в целом, чем количество компонентов. Неидеальное смешение является ключевым условием в стабилизации и дестабилизации твердых растворов. Именно изменение химического потенциала компонента будет определять фазовую стабильность. Напомним соотношения, характеризующие изменения химического потенциала компонента $\Delta\mu_i$ при идеальном смешении:

$$\Delta\mu_i = RT\ln x_i, \quad (5)$$

где x_i — мольная доля i -го компонента в смеси, и при неидеальном смешении:

$$\Delta\mu_i = \Delta G_i^E + (RT \ln x_i - \Delta S_i^E)T. \quad (6)$$

Отметим, что ΔG_i^E и ΔS_i^E зависят от типа компонентов, состава твердого раствора до момента добавления нового компонента, а также свойств добавляемого нового компонента. Подводя итоги рассмотрения значимости термодинамического подхода для разработки ВЭМ, необходимо обратить внимание на основные критерии стабильности ВЭО, предложенные в работах [7, 48, 56]:

1) самый простой ВЭО, состоящий из изоструктурных компонентов с одинаковыми размерами и валентностью ионов, стабилизируется исключительно за счет энтропии смешения ($-T\Delta S_{\text{mix}}$), которая выше положительной энтальпии смешения (ΔH_{mix}), что приводит к отрицательному значению энергии Гиббса $\Delta G_{\text{mix}} < 0$. Такие ВЭО будут стабильны только при температуре выше критической и становятся нестабильными при низких температурах;

1) при наличии сильных электростатических взаимодействий оксидные системы имеют тенденцию образовывать более стабильные соединения при более низких температурах;

1) благодаря ионным и ковалентным связям в оксидах упорядоченность является нормой, а не исключением. И ближний, и дальний порядок, существующие в твердой фазе, уменьшают общий вклад конфигурационной энтропии при смешении. Таким образом, ВЭО могут иметь высокую энтропию только в том случае, если они разупорядочены при повышенных температурах;

1) типы компонентов и способ их взаимодействия влияют на стабильность твердого раствора, а не только на количество его компонентов. Условие неидеального смешения является ключевым в стабилизации и дестабилизации твердых растворов.

Необходимо отметить, что, несмотря на изложенные выше результаты исследования высокоэнтропийных соединений с целью поиска материалов с уникальным сочетанием физико-химических свойств, имеется и альтернативная точка зрения. В частности, авторы работы [139] отмечают, что по меньшей мере в реальных практически значимых металлических системах сильное взаимодействие между компонентами всегда преобладает, уменьшая энтропию. В то же время в многокомпонентных системах, в которых взаимодействия между компонентами являются слабыми и энтропийный фактор преобладает, вряд ли можно ожидать появления совокупности новых уникальных свойств, что значительно понижает привлекательность таких многокомпонентных систем. Авторы делают вывод, что высокоэнтропийные системы действительно перспективны для разработки новых материалов с неожиданными свойствами, но возникновение этих свойств обусловлено не конфигурационной энтропией, а другими эффектами. Таким образом, представленные в данном разделе основные критерии целесообразно принимать во внимание при поиске и синтезе новых ВЭМ. Однако необходимо иметь в виду также данные [7, 48, 56, 139], показывающие, что движущая сила образования высокоэнтропийных твердых растворов не всегда может строго контролироваться энтропией и что свойства, возникающие в результате «эффекта коктейля», в реальности могут быть обусловлены неидеальным смешением.

6. Экспериментальные методы изучения высокоэнтропийных оксидных, карбидных и оксикарбидных систем при высоких температурах

В настоящее время, как известно, традиционными экспериментальными методами изучения термической устойчивости ВЭМ на основе оксидов, карбидов и оксикарбидов являются термогравиметрия, дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК), тер-

момеханический метод и масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена или метод высокотемпературной масс-спектрометрии. Отметим кратко основные особенности и достоинства указанных экспериментальных подходов при проведении высокотемпературных исследований. Наиболее востребованным высокотемпературным методом изучения процессов испарения и фазовых равновесий ВЭМ является термогравиметрия, суть которой состоит в непрерывном определении потери массы образца при контролируемом изменении температуры [140]. Суть метода ДСК [141, 142] состоит в регистрации тепловых эффектов, наблюдаемых в образце при контролируемом изменении температуры. К достоинствам этого метода следует отнести возможность определения температурных интервалов и тепловых эффектов фазовых переходов, а также теплоемкости исследуемых веществ в заданном интервале температур. В ряде случаев успешно сочетают методы термогравиметрии и ДСК в одном и том же приборе для синхронного термического анализа, что позволяет более корректно охарактеризовать процессы, протекающие в образце при нагревании.

Термомеханический метод является модификацией метода ДСК, который дополнен определением изменения размера или объема образца при контролируемом изменении температуры [143].

Масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена или метод высокотемпературной масс-спектрометрии является уникальным подходом высокотемпературного материаловедения и позволяет изучать процессы испарения и термодинамические свойства труднолетучих веществ при температурах до 3000 К [144–148]. Сочетание классического метода Кнудсена для определения общего давления пара и масс-спектрометрического анализа состава газовой фазы дает возможность не только идентифицировать молекулярные формы пара над исследуемыми образцами, но и определять термодинамические функции изучаемых систем [144–148] (парциальные давления молекулярных форм пара, активности компонентов, энергию Гиббса образования и избыточную энергию Гиббса, энтальпии испарения и энтальпии смешения компонентов).

6.1. Многокомпонентные оксидные системы

Благодаря значительным успехам высокотемпературной масс-спектрометрии за прошедшие полвека при изучении бинарных и многокомпонентных оксидных систем [133, 145, 149–159] разработана кислотно-основная концепция испарения оксидных систем [154, 156], позволяющая предсказывать наиболее вероятные процессы испарения их компонентов при повышении температуры до 3000 К. Установлено [133, 145, 149–159], что при высоких температурах в паре над многокомпонентными оксидными системами могут наблюдаться процессы диссоциации, ассоциации, полимеризации и испарения без изменения молекулярной формы. Например, принимая во внимание тенденцию к диссоциативному испарению соответствующих оксидов [151, 152], нами было высказано предположение об избирательном испарении атомарного железа из весьма перспективного высокоэнтропийного соединения $(\text{Sr}_{0.67}\text{La}_{0.33})(\text{Ti}_{0.33}\text{Zr}_{0.33}\text{Fe}_{0.33})\text{O}_3$, содержащего $\text{SrO}:\text{La}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{ZrO}_2:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.40:0.10:0.20:0.2:0:0.10$ мол. дол. Изучение процесса испарения этого соединения масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [160, 161] при температуре 1720 К действительно показало значительное селективное испарение атомарного железа как результат диссоциативного перехода в газовую фазу оксида железа, рис. 11. Как следует из этого примера, термическая устойчивость ВЭО в условиях высокотемпературной эксплуатации в значительной степени лимитирована природой наиболее летучих компонентов с тенденцией к селективному испарению компонентов, а в данном случае температурой 1720 К.

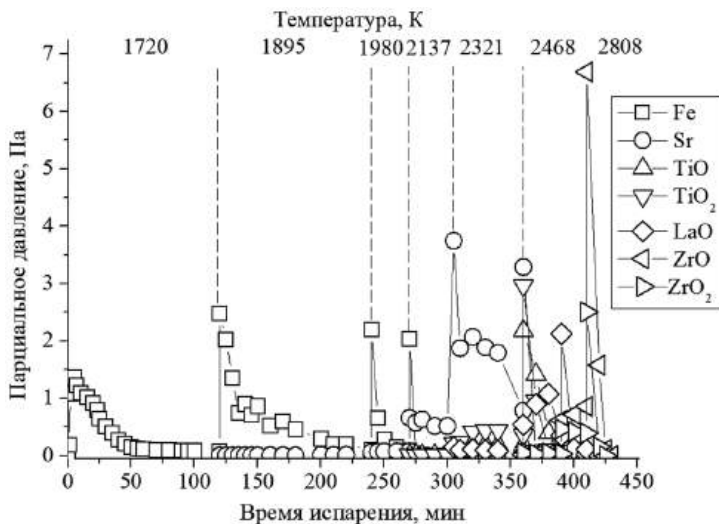


Рис. 11. Парциальные давления молекулярных форм пара Fe, Sr, TiO, TiO₂, LaO, ZrO, ZrO₂ над образцом высокоэнтропийной керамики, содержащей SrO:La₂O₃:TiO₂:ZrO₂:Fe₂O₃ = 0.40:0.10:0.20:0.20:0.10 мол. дол., в зависимости от времени испарения при ступенчатом подъеме температуры от 1700 до 2810 К

6.2. Многокомпонентные карбидные системы

Процессы испарения и термодинамические свойства индивидуальных карбидов, изученные в основном методом высокотемпературной масс-спектрометрии, обобщены и систематизированы Казенасом и Цветковым [162]. Испарение карбидов, в частности SrC₂, LaC₂, La₂C₃, TiC, ZrC и HfC, как правило, протекает в основном с диссоциацией до соответствующих атомов и в меньшей степени с образованием более сложных молекул [162]. Изучение процессов перехода в газовую фазу и термодинамических свойств многокомпонентных карбидных систем при высоких температурах в настоящее время практически ограничено результатами работы [163] (см. табл. 8.2 в главе 8).

При нагревании карбидов Al₄C₃, Ti₂AlC, Ti₃AlC₂, Zr₂AlC и Zr₃AlC₂ до температуры 1500 К наблюдалось избирательное испарение атомарного алюминия, тогда как титан, цирконий и углерод оставались в конденсированной фазе. При повышении температуры до 1870 К в газовой фазе над изученными МАХ-фазами появились атомарные титан или цирконий, а испарение углерода отмечено только при температурах выше 2300 К. В газовой фазе над SiC, Ti₂SiC и Ti₃SiC₂, начиная с температуры 1900 К, наблюдались формы пара Si, Si₂, SiC₂ и Si₂C. Это позволило определить температурные зависимости парциальных давлений идентифицированных молекулярных форм пара над изученными образцами карбидной керамики и выявить наименее летучие (наиболее термически устойчивые) карбиды. В результате установлено, что общее давление молекулярных форм пара Si, Si₂, SiC₂ и Si₂C повышается в следующем ряду над карбидными системами, содержащими кремний: Ti₂SiC < Ti₃SiC₂ < SiC. Над карбидными системами, содержащими алюминий, парциальное давление пара атомарного алюминия повышается в следующем ряду: Zr₂AlC < Zr₃AlC₂ < Ti₂AlC < Ti₃AlC₂ [163].

Следует отметить, что Симоненко и соавт. [164, 165] успешно применили Ti₂AlC и Ti₃AlC₂ в качестве спекающих добавок для понижения температур консолидации ряда сверхвысокотемпературных соединений на основе диборидов и карбидов циркония

и гафния в системах $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ и $\text{Ta}_4\text{HfC}_5\text{-SiC}$ при реакционном горячем прессовании и искровом плазменном спекании. Это позволило получить уникальные сверхвысокотемпературные керамические материалы на основе системы $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ для высокоскоростных летательных аппаратов, стабильные при лазерном нагреве до температуры 2473 К при эксплуатации в атмосфере CO_2 , близкой по составу к атмосфере Венеры и Марса [165]. Установлена также возможность стабильной эксплуатации керамического материала, содержащего Ta_4HfC_5 и 30 об. % SiC, при температурах более 2027 К в сверхскоростном потоке атмосферы азота [166].

Шейндлиным с сотр. [167] методом карботермического восстановления из смеси соответствующих оксидов с последующим компактированием в печи «искрового плазменного спекания» впервые синтезированы ВЭК (HfTaNbZr)С и (HfTaTiNbZr)С с температурой солидуса около 4000 К, а также определены теплоемкость, тепловое расширение, теплопроводность и излучательная способность этих соединений при температурах более 3000 К.

6.3. Многокомпонентные оксикарбидные системы

В настоящее время информация о высокотемпературном поведении даже индивидуальных оксикарбидов весьма ограничена, именно поэтому сначала обратим внимание на имеющиеся данные о наиболее изученных оксикарбидах в системах Ti-C-O, Zr-C-O и Hf-C-O, которые образуют твердые растворы на основе оксикарбидов титана, циркония и гафния с кубической структурой.

Фазовая диаграмма системы Ti-C-O характеризуется равновесиями твердых растворов, идентифицированных ранее в бинарных системах; новые соединения в системе не найдены. Фазовые равновесия в системе Ti-C-O были экспериментально изучены в ряде работ [168–170]. Показано, что кубические Δ -фазы TiO_x и TiC_x в двух бинарных системах образуют друг с другом непрерывный ряд твердых растворов $\Delta\text{-TiC}_x\text{O}_y$ в рассматриваемой системе в широком температурном интервале 1073–2020 К [171]. На основе экспериментальных данных оптимизирована также поверхность ликвидуса в системе Ti-C-O [171].

Возрастающий интерес именно к Δ -фазе в системе Ti-C-O обусловлен открывающейся перспективой ее использования в процессе электролиза в качестве растворимого анода в расплавах солей для получения высокочистого титана [172, 173]. По этой причине термодинамические свойства фаз в системе Ti-C-O, особенно фазы $\Delta\text{-TiC}_x\text{O}_y$, изучены многократно, но не с использованием метода высокотемпературной масс-спектрометрии. Например, методом калориметрии сгорания определены энтальпии образования ряда образцов в указанном твердом растворе при температуре 298 К [174]. В работах [175, 176] проведено изучение реакции восстановления рутила углеродом в атмосфере CO. В интервале температур 1400–1600 К измерены парциальные давления CO, находящегося в равновесии с системой $\text{TiC}_x\text{O}_y\text{-C}$. Полученные температурные зависимости парциальных давлений угарного газа над TiC_xO_y позволили определить активности титана в оксикарбидной фазе и энергии Гиббса образования $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$, где $x = 0.67\text{--}1.00$, при температуре 1580 К. В твердых растворах квазибинарной системы TiC–TiO наблюдались отрицательные отклонения от идеального поведения [175, 176].

Теплоемкость $\text{TiC}_{0.5}\text{O}_{0.5}$ измерена методом ДСК в интервале температур 373–1273 К, что позволило определить энтальпию смешения и энергию Гиббса смешения указанного твердого раствора [177]. Значения теплоемкостей $\text{TiC}_{0.5}\text{O}_{0.5}$ были оптимизированы, и показано, что они подчиняются правилу Неймана — Коппа. Проведено [178] исследование наличия и количества вакансий в кристаллической структуре фазы TiC_xO_y . Проведено экспериментальное и расчетное определение термодинамических свойств твердого раствора $\text{TiC}_{1-x}\text{O}_x$, $0 \leq x \leq 1$ [179]. Определены энтальпии сгорания образцов указанного твердого

раствора в кислородном бомбовом калориметре. На основе полученных данных были найдены энтальпии смешения, которые соответствовали величинам, рассчитанным квантово-химическим методом DFT. Проанализирована взаимосвязь термодинамических свойств со структурными характеристиками твердого раствора $\text{TiC}_{1-x}\text{O}_x$, в частности с механизмом образования вакансий в системе Ti-C-O [179].

Фазовая диаграмма системы Zr-C-O оптимизирована [180] в рамках подхода CALPHAD в температурном интервале 1923–2273 К, а в дальнейшем рассчитана [181] с использованием базы данных NUCLEA [182]. Принципиальное отличие фазовой диаграммы системы Zr-C-O от рассмотренной ранее фазовой диаграммы системы Ti-C-O заключается в том, что твердый раствор на основе ZrC_{1-x} характеризуется ограниченным концентрационным диапазоном гомогенности в отличие от твердого раствора на основе TiC_x , имеющего непрерывную область гомогенности от одной бинарной системы Ti-C до другой бинарной системы Ti-O.

В работе [183] изучены механические свойства синтезированных методом карботермического восстановления образцов оксикарбидного твердого раствора Zr-C-O, такие как модуль Юнга, пористость и средние размеры кристаллических зерен, составившие в среднем 5 мкм. Изучены [184] процессы диффузии ксенона в оксикарбидах циркония ZrC_xO_y при высоких температурах в зависимости от содержания кислорода в твердом растворе. Показано, что уменьшение содержания кислорода в них делает материал более непроницаемым для ксенона; это открывает перспективу использования оксикарбидов циркония с низким содержанием кислорода (не больше 8 ат. %) в качестве оболочки тепловыделяющих элементов газоохлаждаемых реакторов на быстрых нейтронах с целью предотвращения выбросов ксенона, являющегося одним из продуктов деления.

Рассмотрена также возможность использования оксикарбида циркония $\text{ZrO}_{0.31}\text{C}_{0.69}$ в качестве катализатора в электрохимических реакциях преобразования энергии [185]. Для этого методами рентгеновской дифракции и спектроскопии импеданса исследована устойчивость наноразмерного порошка $\text{ZrO}_{0.31}\text{C}_{0.69}$ в атмосфере различных газов при температурах 298–1073 К. Показано, что $\text{ZrO}_{0.31}\text{C}_{0.69}$ устойчив при нагревании в восстановительной атмосфере (водород, метан), но разлагается в атмосфере кислорода и углекислого газа. Определены перенапряжения выделения водорода, углекислого газа и кислорода. Показана возможность использования $\text{ZrO}_{0.31}\text{C}_{0.69}$ в качестве катализатора электрохимических реакций, например анодного окисления спиртов [185].

Аналогично системе Zr-C-O фазовая диаграмма системы Hf-C-O была оптимизирована [186] в рамках подхода CALPHAD в температурном интервале 1923–2023 К. Проведено определение концентрационных границ твердого раствора HfC_xO_y . Показано, что содержание кислорода в указанном твердом растворе не превышает 10 ат. % при температуре 1923 К (область гомогенности до $\text{HfC}_{0.90}\text{O}_{0.10}$), причем увеличение температуры не приводит к расширению области гомогенности в отличие от системы Zr-C-O, в которой с ростом температуры наблюдалось расширение области гомогенности твердого раствора ZrC_xO_y . Новые соединения, содержащие одновременно гафний, кислород и углерод, в системе Hf-C-O не найдены [186]. Энтальпии образования HfC_xO_y получены [187] методом калориметрии сгорания в концентрационном интервале $0.592 \leq x \leq 0.982$; $0.006 \leq y \leq 0.149$ и аппроксимированы эмпирическим уравнением в зависимости от x и y .

Из оксикарбидных систем методом высокотемпературной масс-спектрометрии была исследована система $\text{La}_2\text{O}_3\text{-C-LaC}_2$ [188], в паре над которой были определены парциальные давления пара CO в температурном интервале 1343–1638 К, что позволило рассчитать величины энтальпии и энергии Гиббса образования твердого дикарбида лантана LaC_2 при температуре 298 К.

В работах [43, 163, 189, 190] была впервые не только синтезирована и изучена карбидная керамика на основе систем Ti-Si-C, Ti-Al-C и Zr-Al-C в соответствии со стехио-

метрией MAX-фаз Ti_2SiC (Ti_2AlC , Zr_2AlC) и Ti_3SiC_2 (Ti_3AlC_2 , Zr_3AlC_2), как отмечалось выше, но и оксикарбидная керамика на основе указанных MAX-фаз с оксидами циркония и гафния.

Высокотемпературное поведение полученной керамики исследовано методом ДТА, а теплоемкости методом ДСК [43].

Процессы испарения и термодинамические свойства оксикарбидов $\text{Ti}_2\text{AlC-HfO}_2$ и $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{-HfO}_2$ изучены методом высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием графитовых эффузионных камер [163, 190]. В паре над оксикарбидными системами $\text{Ti}_2\text{AlC-HfO}_2$, $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{-HfO}_2$, $\text{Zr}_2\text{AlC-HfO}_2$ и $\text{Zr}_3\text{AlC}_2\text{-HfO}_2$ в дополнение к атомарному алюминию отмечен Al_2O , не наблюдавшийся в газовой фазе над MAX-фазами. Аналогично в паре над системами $\text{Ti}_2\text{SiC-HfO}_2$ и $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-HfO}_2$ идентифицирована молекулярная форма SiO , не характерная для случая испарения соответствующих карбидов. Таким образом, в указанных исследованиях [163, 190] впервые были установлены предельные температуры термической стабильности карбидных MAX-фаз с HfO_2 (см. табл. 8.2 в главе 8).

В завершении данного раздела обратим внимание на исключительные возможности метода высокотемпературной масс-спектрометрии для определения значений энтальпии смешения бинарных и многокомпонентных систем при высоких температурах на примере системы FeO-TiO_2 рис. 12; см. рис. 7.8 в главе 7) [191].



Рис. 12. Основная методология подхода CALPHAD

Как следует из немногочисленных данных, приведенных в этом разделе, в настоящее время изучение термической устойчивости, фазовых равновесий и термодинамических свойств многокомпонентных карбидных и оксикарбидных систем для дальнейшего синтеза и моделирования физикохимических свойств высокоэнтропийных соединений на их основе является весьма актуальным.

7. Модельные подходы для изучения и прогнозирования термодинамических свойств и фазовых равновесий высокоэнтропийных соединений и материалов на основе оксидов, карбидов и оксикарбидов при высоких температурах

С учетом чрезвычайной трудоемкости высокотемпературных экспериментальных исследований термодинамических свойств, особенно масс-спектрометрических, а также экспериментального изучения фазовых равновесий в многокомпонентных оксидных, карбидных и оксикарбидных системах в последние десятилетия в мире активно развивается научное направление термодинамического расчета высокотемпературных равновесий с использованием компьютерного моделирования. Данные о термодинамических свойствах исследуемых систем, полученные с использованием модельных подходов, позволяют прогнозировать важнейшие физико-химические параметры материалов в заданных условиях, значительно уменьшая объем трудоемкого экспериментального исследования. Корректное использование термодинамической информации в расчетах требует привлечения модельных подходов для согласования и интерполяции массива экспериментальных данных, полученных для исследуемой системы [192]. Необходимо отметить, что в настоящее время именно вопросы моделирования фазовых равновесий и термодинамических свойств в высокоэнтропийных системах вызывают значительный интерес в мировой литературе [193–197]. Так, предложена модель для описания термодинамических свойств высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов [197] с целью дальнейшей разработки теоретических основ твердофазного синтеза ВЭО.

Для решения этой задачи в последние десятилетия преимущественно используется подход CALPHAD [198, 199]. В CALPHAD все имеющиеся термодинамические величины и данные о фазовых равновесиях в изучаемой системе оптимизируются совместно для получения одного согласующегося набора модельных уравнений для энергии Гиббса, который наилучшим образом воспроизводит известные данные для всех фаз исследуемой системы как функции температуры и содержания компонентов, рис. 13 [192, 200]. В этом случае определенные таким образом термодинамические данные для бинарных систем могут использоваться для дальнейшего прогнозирования термодинамических свойств и фазовых равновесий в системах более высокого порядка.

Начиная с конца семидесятых годов XX в. для успешной реализации подхода CALPHAD для расчета фазовых равновесий при высоких температурах в исследуемых системах были созданы и нашли широкое применение различные базы данных, например ThermoCalc [201], FactSage [202], SGTE [203] и NUCLEA [182, 204], содержащие оптимизированную информацию о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах широкого круга систем.

Возможности одной из них, такой как NUCLEA [182], проиллюстрированы в настоящей работе в применении к системам, которые потенциально могут быть составными элементами (частями) высокоэнтропийных соединений. База данных NUCLEA [182, 204] была создана для оптимизации и расчета термодинамических свойств и фазовых равновесий в системах, представляющих интерес при рассмотрении процессов, протекающих в ядерных реакторах.

Программный комплекс на основе базы данных NUCLEA и минимизатора энергии Гиббса GEMINI2 [182] позволяет проводить термодинамический расчет фазовых равновесий в многокомпонентных системах, представляющих интерес для анализа протекания тяжелых аварий на атомных электростанциях на внутри- и внекорпусной стадии. База данных NUCLEA объединяет результаты экспериментального изучения фазовых равновесий и термодинамических свойств в более чем четырехстах бинарных и трехкомпонентных системах на основе восемнадцати элементов: O, U, Zr, Ag, In, B, C, Fe, Cr, Ni, Ba, La, Sr, Ru,

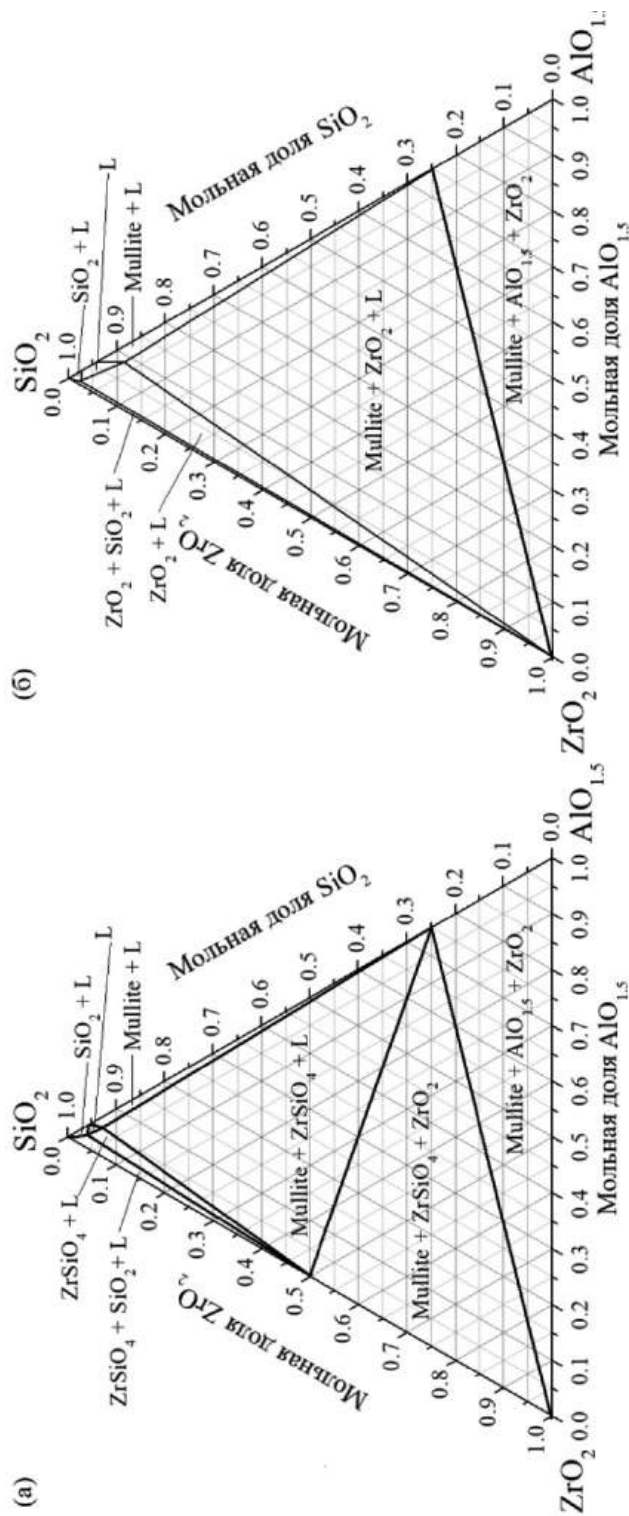


Рис. 13. Расчетные (NUCLEA) изотермические сечения фазовой диаграммы в системе Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 при температуре 1900 К (а) и 1910 К (б): L — расплав, Mullite — муллит, SiO_2 — кристобалит, ZrO_2 — тетрагональная модификация. Воспроизведено из работы [205] с разрешения издательства Springer Nature

Al, Ca, Mg и Si. Полученные ранее экспериментальные данные о высокотемпературном описании указанных систем были оптимизированы и представлены в виде самосогласованных диаграмм состояния исследованных систем, а также концентрационных и температурных зависимостей энергии Гиббса всех изученных в этой системе фаз. Использование минимизатора энергии GEMINI2 позволяет проводить экстраполяцию энергии Гиббса при изучении многокомпонентных систем, которые не были включены в базу данных при ее разработке. При расчете фазовых равновесий выполняется моделирование энергии Гиббса наборов из всех возможных в исследуемой системе фаз, соединений и растворов. Определение термодинамически равновесного набора сосуществующих фаз при заданных условиях проводится путем минимизации общей энергии Гиббса системы при условии постоянства внешнего давления.

Широкие возможности использования базы данных NUCLEA были проиллюстрированы на примере расчета фазовых равновесий в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ [205, 206], $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-ZrO}_2$ до температуры 3000 К и Zr-C-O (см.: [181]) — до 4900 К. В работе [205] с использованием базы данных NUCLEA и программного обеспечения GEMINI2 было проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ в интервале температур 400–2550 К. Рассчитанные восемь изотермических сечений фазовой диаграммы рассматриваемой системы явились дополнением к ранее полученным немногочисленным экспериментальным данным. Материалы на основе многокомпонентной стеклокерамической системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ представляют значительный интерес для разработки оптимальных и актуальных решений в различных областях современной техники, в частности для технологии огнеупоров и защитных покрытий жаропрочных металлических материалов. Именно по этим причинам впервые рассчитанные данные о фазовых равновесиях в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ представляют значительный интерес [205]. На рис. 13 в качестве примера сопоставлены изотермические сечения фазовой диаграммы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$, рассчитанные с использованием базы данных NUCLEA при температурах 1900 и 1910 К. Результаты расчета указывают, рис. 13а, на уменьшение диапазонов концентраций фазовых полей с участием циркона при температуре 1900 К, а с повышением температуры до 1910 К, рис. 13б, ZrSiO_4 полностью разлагается. Таким образом, как указывают авторы работы [205], сравнение результатов моделирования фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ до температур 2550.15 К с имеющимися экспериментальными данными в трехкомпонентной [207, 208] и соответствующих бинарных системах свидетельствует лишь о некотором соответствии найденных экспериментальных и расчетных величин. По этой причине, по-видимому, целесообразно проводить как дальнейшую модификацию экспериментальных методов изучения фазовых равновесий, так и обновление базы данных NUCLEA [182, 204] с добавлением большего числа современных достоверных термодинамических данных для более широкого спектра химических элементов с привлечением современных физико-химических моделей для прогнозирования фазовых равновесий.

Система $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-ZrO}_2$ является перспективной основой для высокотемпературной керамики и материалов с уникальными оптическими, электрохимическими и каталитическими свойствами. Отсутствие в литературе информации о фазовых равновесиях в тройной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-ZrO}_2$ явилось причиной применения базы данных NUCLEA для их предсказания [209]. Обсуждение достоверности полученных данных о фазовых равновесиях в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-ZrO}_2$ проведено на основе имеющейся информации о соответствующих бинарных системах. В работе также проведено сравнение результатов моделирования фазовой диаграммы системы SrO-ZrO_2 с имеющимися экспериментальными данными. Необходимо отметить, что фазовая диаграмма системы SrO-ZrO_2 , принятая в результате оптимизации в NUCLEA, существенно отличается от наиболее достоверной работы Gong и соавт. [210], как по количеству соединений, образующихся в системе, так и по температуре образования и плавления $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$, рис. 14. Согласно расчетам с исполь-

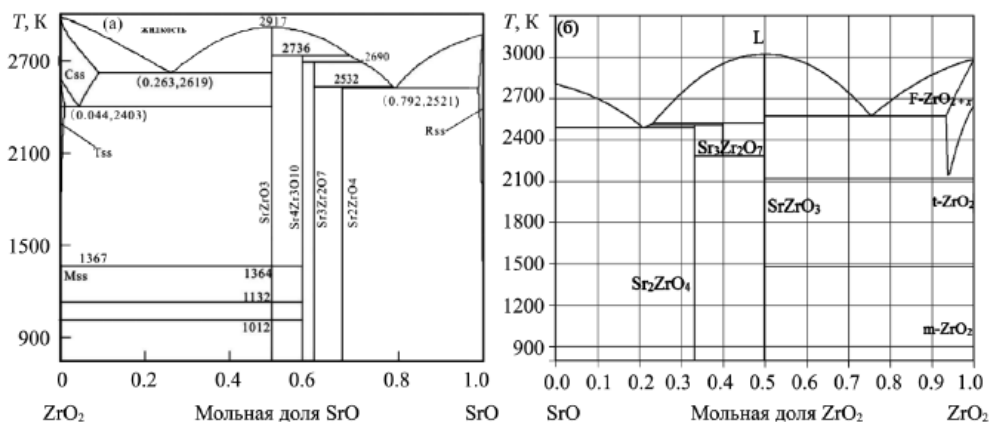


Рис. 14. Фазовая диаграмма системы SrO-ZrO₂: (а) экспериментальные данные Gong и соавт.; (б) результаты расчета с использованием базы NUCLEA [209]. Воспроизведено из работ [210] (а) с разрешения издательства John Wiley & Sons и [209] (б) с разрешения издательства Springer Nature

зованием базы данных NUCLEA, Sr₃Zr₂O₇ образуется при температуре 2289 К в результате реакции взаимодействия SrZrO₃ и Sr₂ZrO₄, что, однако, не подтверждается данными работы [210], в которой экспериментально проиллюстрирована стабильность Sr₃Zr₂O₇ при более низких температурах. Согласно данным базы NUCLEA, Sr₂ZrO₄ и Sr₃Zr₂O₇ плавятся инконгруэнтно при температурах 2507 и 2521 К соответственно. Конгруэнтная температура плавления SrZrO₃ составляет 3023 К.

Система Zr-C-O является перспективной основой для оксикарбидной керамики высшей огнеупорности [211]. Однако, разработка синтетических подходов и выявление допустимых условий эксплуатации материалов на основе системы Zr-C-O при высоких температурах в значительной степени затруднены из-за противоречий в известных данных о фазовых равновесиях в указанной системе. В работе [181] приведены результаты моделирования фазовых равновесий в оксикарбидной системе Zr-C-O с использованием базы данных NUCLEA и минимизатора энергии Гиббса GEMINI2: рассчитаны четыре политермических сечения и четыре изотермических сечения фазовой диаграммы при температурах 2120, 2500, 3000 и 4097.36 К. В результате в рассматриваемой трехкомпонентной системе идентифицированы фазы индивидуальных компонентов (две полиморфные модификации металлического циркония α-Zr и β-Zr, графит и кислород), а также промежуточные фазы бинарных систем, такие как оксид циркония в трех полиморфных модификациях: моноклинной, тетрагональной и кубической, — и оксикарбидный твердый раствор ZrC_xO_y, обозначенный на рис. 15 и 16 как FCC_B1.

На рис. 15 приведены результаты расчета сечения фазовой диаграммы оксикарбидной системы Zr-C-O при температуре 2120 К [181]. Сопоставление расчетных данных о фазовых равновесиях в системе Zr-C-O с экспериментальными, имеющимися в литературе [180], показало их удовлетворительное соответствие. В обеих работах особое внимание уделено изучению области гомогенности оксикарбидного твердого раствора. Найдено, что в твердом растворе на основе ZrC_{1-x} наблюдается растворение кислорода до 15 мол. %.

На рис. 16 приведено политермическое сечение Zr-0.5C-0.5O системы Zr-C-O, впервые рассчитанное до температуры 4100 К с использованием базы данных NUCLEA и иллюстрирующее многообразие фазовых соотношений в достаточно, на первый взгляд, простой трехкомпонентной системе Zr-C-O.

Таким образом, приведенные выше примеры расчета фазовых равновесий при высоких температурах в оксидных и оксикарбидных системах с использованием подхода

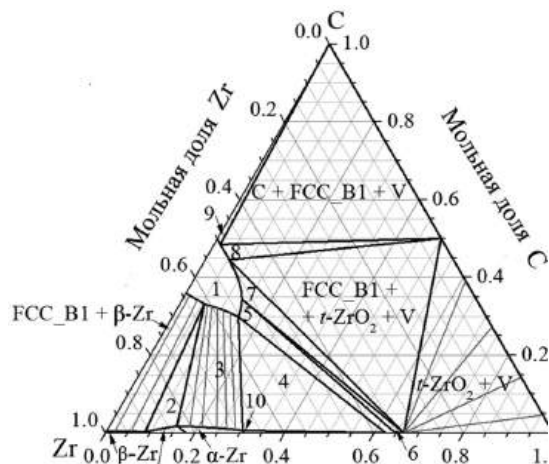


Рис. 15. Сечение фазовой диаграммы оксикарбидной системы Zr-C-O при температуре 2120 K [181]: FCC_B1 (1), FCC_B1 + α -Zr + β -Zr (2), FCC_B1 + α -Zr (3), FCC_B1 + α -Zr + F-ZrO_{2-x} (4), FCC_B1 + F-ZrO_{2-x} (5), FCC_B1 + F-ZrO_{2-x} + t-ZrO₂ (6), FCC_B1 + t-ZrO₂ (7), FCC_B1 + V (8), C + FCC_B1 (9), α -Zr + F-ZrO_{2-x} (10)

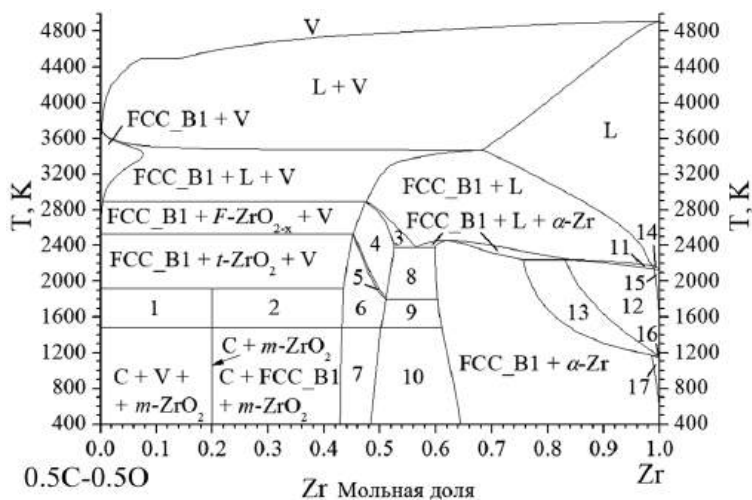


Рис. 16. Политермическое сечение Zr-0.5C-0.5O системы Zr-C-O, рассчитанное с использованием базы данных NUCLEA: C + V + t-ZrO₂ (1), C + FCC_B1 + t-ZrO₂ (2), FCC_B1 + L + F-ZrO_{2-x} (3), FCC_B1 + F-ZrO_{2-x} (4), FCC_B1 + F-ZrO_{2-x} + t-ZrO₂ (5), FCC_B1 + t-ZrO₂ (6), FCC_B1 + m-ZrO₂ (7), FCC_B1 + α -Zr + F-ZrO_{2-x} (8), FCC_B1 + α -Zr + t-ZrO₂ (9), FCC_B1 + α -Zr + m-ZrO₂ (10), FCC_B1 + L + β -Zr (11), FCC_B1 + β -Zr (12), FCC_B1 + α -Zr + β -Zr (13), L + β -Zr (14), β -Zr (15), α -Zr + β -Zr (16), α -Zr (17)

CALPHAD на примере базы данных NUCLEA иллюстрируют широкие возможности этого подхода. Однако полученные результаты высокотемпературного описания фазовых равновесий в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-ZrO}_2$ и Zr-C-O указывают также на некоторые недостатки, выявленные при работе с базой данных NUCLEA, избежать которые возможно лишь при расширении экспериментальных исследований фазовых диаграмм и термодинамических свойств бинарных и многокомпонентных систем, а также модельных подходов, позволяющих наиболее достоверно проводить высокотемпературное описание исследуемых систем. В настоящее время реальная возможность улучшения базы данных NUCLEA затруднена и невозможна по совокупности причин, например, из-за ограничений на внесение дополнительных уточнений, хотя это могло бы улучшить взаимную согласованность данных, восполнить пробелы при появлении результатов новых экспериментальных исследований, а также провести экспертную оценку с привлечением новых полученных результатов.

Это обстоятельство еще раз подчеркивает необходимость создания национальной базы термодинамических данных и моделей для прогнозирования фазовых равновесий в многокомпонентных оксидных, карбидных и оксикарбидных системах при высоких температурах. Во второй части этого раздела рассмотрим некоторые модельные подходы, которые в течение последних десятилетий широко применяются авторами настоящей работы для расчета и прогнозирования термодинамических свойств многокомпонентных оксидных систем по данным о соответствующих бинарных системах, предполагая, что эти подходы могут быть расширены и на карбидные и оксикарбидные системы с целью поиска высокоэнтропийных соединений с заданными свойствами, стабильными при высоких температурах. Обратимся как к полуэмпирическим методам, так и статистико-термодинамическому подходу, которые позволили авторам настоящей работы применять эти методы для расчета термодинамических свойств многокомпонентных оксидных стекол, керамики, твердых растворов, шлаковых и стеклообразующих расплавов при высоких температурах [145, 149–160].

Полуэмпирические методы Колера [212], Тупа [213], Редлиха — Кистера [214] и Вильсона [215, 216] позволяют рассчитывать избыточную энергию Гиббса в многокомпонентной системе по данным об избыточной энергии Гиббса в соответствующих бинарных системах. Рассматриваемые полуэмпирические методы основаны на предположении о том, что термодинамические свойства многокомпонентной системы полностью определяются парными взаимодействиями компонентов посредством учета независимых вкладов бинарных систем в интегральное термодинамическое свойство многокомпонентной системы при пренебрежении влияния тройных и более сложных взаимодействий компонентов.

Геометрические полуэмпирические методы Колера [212, 217] и Тупа [213, 217] неоднократно зарекомендовали себя для расчета термодинамических свойств в многокомпонентных системах по данным о соответствующих бинарных на примере стекол, стеклообразующих и шлаковых расплавов, металлических [218, 219] и оксидных керамических [220–224] систем.

Впервые возможности метода Колера для расчета термодинамических свойств трехкомпонентных неорганических систем были показаны на примере стеклообразующих расплавов системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ [144, 145].

Обзоры последующих работ, в которых были проведены расчеты термодинамических свойств многокомпонентных стекол, стеклообразующих и шлаковых расплавов, оксидной керамики, твердых растворов, оксидных и металлических систем методом Колера при высоких температурах, приведены в работах [144, 156, 158].

Отметим также и ряд более поздних работ, в которых тестировались возможности полуэмпирических методов расчета термодинамических свойств многокомпонентных оксидных по данным для соответствующих бинарных систем в оксидных системах CaO-

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [220], $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [221], $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$ [221], $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [222], $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [222], $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [223], $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [224], $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [225], $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [226], $\text{La}_2\text{O-Y}_2\text{O-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [227] и $\text{Sm}_2\text{O-Y}_2\text{O-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [228] и металлических системах Ni-Cu-Co , Ni-Cu-Fe , Fe-Cu-Co , Ni-Co-Fe [218], Cu-Ni-Co-Fe [219].

Метод Колера является симметричным и рассматривает бинарные системы, термодинамические свойства которых используются для расчета избыточной энергии Гиббса многокомпонентной системы как равноправные. В методе Тупа, применяемом в отличие от метода Колера для расчета термодинамических свойств только в трехкомпонентных системах, бинарные системы рассматриваются как неравноправные. По этой причине целесообразно использовать метод Тупа, когда одна из трех бинарных систем значительно отличается по физико-химическим свойствам от других.

Полуэмпирические методы расчета значений избыточной энергии Гиббса (ΔG_{LYZH}^E), например, в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ по соответствующим данным (ΔG_{ij}^E) в бинарных системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ были выполнены в работе [227].

Полиномиальные полуэмпирические методы Редлиха — Кистера [214] и Вильсона [215, 216] были предложены для растворов органических соединений и нашли широкое применение для расчета фазовых равновесий в многокомпонентных системах по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах [226]. Необходимо отметить, что указанные методы для расчета термодинамических свойств неорганических систем, несмотря на их достоинства, пока не нашли широкого применения, и особенно при высоких температурах. При расчетах с использованием методов Редлиха — Кистера и Вильсона необходимо аналитическое представление экспериментальных данных в бинарных системах с привлечением соответствующих полиномов Редлиха — Кистера или Вильсона и последующее распространение полученных результатов на многокомпонентную систему [228–230].

В работе [230] детально проиллюстрированы возможности полуэмпирического метода Вильсона для расчета термодинамических свойств как бинарных, так и трехкомпонентных системах, содержащих оксиды редкоземельных элементов, по данным для соответствующих бинарных систем при высоких температурах.

Авторы проанализировали достоверность расчета энергетических параметров взаимодействия компонентов, с привлечением впервые найденных коэффициентов уравнения Вильсона в бинарных оксидных системах при высоких температурах. На примере систем $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, рис. 17а (см. рис. 7.8 в главе 7), и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, рис. 18б (см. рис. 7.9 в главе 7), при температурах выше 2000 К с привлечением данных для соответствующих бинарных систем, полученных ранее [223, 224, 230] методом высокотемпературной масс-спектрометрии, рассчитаны значения избыточной энергии Гиббса с использованием подхода Вильсона при сопоставлении с результатами методов Редлиха — Кистера и Колера. Установлено, что наилучшее соответствие экспериментальных и рассчитанных значений избыточной энергии Гиббса в указанных выше системах наблюдается в случае привлечения метода Вильсона по сравнению с методами Редлиха — Кистера и Колера, причем в концентрационных областях, в значительной степени удаленных от бинарных систем.

Как следует из результатов, приведенных в табл. 3, величины ΔG^E , полученные различными полуэмпирическими методами, соответствуют друг другу в пределах, не превышающих $2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, или 4 %. Наилучшее соответствие между экспериментальными и расчетными значениями рассматриваемых термодинамических свойств получено при использовании метода Вильсона при среднем отклонении рассчитанных от экспериментальных величин, равном $9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, или 31 %. Таким образом, использование метода Вильсона целесообразно для оценки ΔG^E в твердом растворе системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при $x\text{Y}_2\text{O}_3 < 20 \text{ мол. \%}$, где $x\text{Y}_2\text{O}_3$ — мольная доля оксида иттрия.

Таблица 3. Значения активностей компонентов (a_i) и величины избыточной энергии Гиббса (ΔG^E) в твердом растворе со структурой пирохлора в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2337 К, определенные на основе экспериментальных данных, полученных методом высокотемпературной масс-спектрометрии (I), а также рассчитанные методами Колера (II), Туна (III), Редлиха — Кистера (IV) и Вильсона (V) по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах [222]

Содержание оксидов в образцах, мол. %			$a_{\text{La}_2\text{O}_3} \pm 20\%$	$a_{\text{Y}_2\text{O}_3} \pm 50\%$	$a_{\text{HfO}_2} \pm 40\%$	$-\Delta G^E$, кДж/моль					$ I-V $, кДж/моль	$ I-V / I \times 100$, %
La_2O_3	Y_2O_3	HfO_2				I	II	III	IV	V		
31.7	5.0	63.3	2.4×10^{-2}	2.0×10^{-1}	1.2×10^{-1}	33 ± 4	41	40	40	39	5	16
30.0	10.0	60.0	1.1×10^{-1}	5.8×10^{-1}	6.2×10^{-2}	30 ± 4	40	39	40	39	9	30
28.3	15.0	56.7	4.6×10^{-2}	3.8×10^{-1}	1.2×10^{-1}	27 ± 4	40	38	39	38	11	39
26.7	20.0	53.3	2.7×10^{-2}	3.5×10^{-2}	2.4×10^{-1}	27 ± 8	39	37	38	37	11	40
Среднее:											9	31

Весьма перспективной для прогнозирования термодинамических свойств многокомпонентных оксидных систем при высоких температурах является обобщенная решеточная теория ассоциированных растворов (ОПТАР) [231], которая в приложении к оксидным расплавам и твердым растворам в течение последних 30 лет успешно развивается с участием авторов настоящего обзора [145, 153, 156].

Впервые при высоких температурах этот подход был использован для оптимизации термодинамических функций, полученных методом высокотемпературной масс-спектрометрии для стекол и расплавов в системах B_2O_3 - SiO_2 [232], B_2O_3 - GeO_2 и B_2O_3 - SiO_2 [233, 234], GeO_2 - SiO_2 [233], B_2O_3 - GeO_2 - SiO_2 [234], CaO - SiO_2 [235] и TiO_2 - SiO_2 - ZrO_2 [236].

В этих работах была продемонстрирована возможность интерпретации термодинамического описания оксидных расплавов на основе концентрационных зависимостей относительного числа связей различного типа, образующихся в конденсированной фазе и рассчитанных с учетом второй координационной сферы.

Следует также отметить, что достоверность получаемых в расчетах на основе ОПТАР параметров была подтверждена путем сопоставления экспериментальных и рассчитанных значений вязкости стекол и расплавов в системе Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 [237].

Корректность расчета относительного числа связей различного типа, образующихся в конденсированной фазе изученных систем, которые были рассчитаны с учетом второй координационной сферы в рамках ОПТАР, была подтверждена при сопоставлении с соответствующими величинами чисел связей, определенных методом ИК-спектроскопии в стеклах системы B_2O_3 - SiO_2 [238]. В последние годы результаты высокотемпературных масс-спектрометрических исследований термодинамических свойств твердых растворов керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов также были дополнены моделированием с использованием ОПТАР для систем Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 [239, 240], La_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 [222, 240], Sm_2O_3 - Y_2O_3 , Sm_2O_3 - HfO_2 [228], Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 [225, 229], Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 [224], Gd_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 [241] и Sm_2O_3 - ZrO_2 [242].

Основной задачей при моделировании систем на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов было установление возможности использования единой системы модельных параметров для расчетов бинарных, трехкомпонентных и других многокомпонентных систем, содержащих общие оксидные компоненты. По этой причине необходимо было ограничиться наиболее простой решеточной моделью, использовавшей только по три энергетических параметра для каждой пары оксидов. Было показано [222, 224, 225, 228, 229, 239–241], что величины подгоночных параметров, найденные для тождественных компонентов в различных бинарных системах, приблизительно одинаковы в пределах погрешности экспериментальных величин и могут быть использованы для расчета термодинамических свойств других бинарных систем с теми же компонентами. Сопоставление результатов моделирования в рядах сходных систем [240], как правило, позволяло проиллюстрировать тенденции изменения их термодинамических свойств, упорядочить их по степени отклонения от идеальности, а также связать значения термодинамических свойств изученных систем с относительными величинами чисел связей различного типа между выбранными компонентами моделируемых растворов, табл. 4.

Приведенные зависимости на рис. 19а,б (см. рис. 7.24 в главе 7) однозначно свидетельствуют о корреляции степени отклонения от идеальности в рассмотренных системах La_2O_3 - Y_2O_3 , Gd_2O_3 - Y_2O_3 , ZrO_2 - Y_2O_3 , Sm_2O_3 - Y_2O_3 и полученных значений относительного числа связей смешанного типа в указанных системах.

Сопоставление значений активностей оксида лантана в системах La_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 и Sm_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 при температуре 2373 К, полученных экспериментально и рассчитанных с привлечением как полуэмпирических, так и статистико-термодинамических подходов, табл. 5, свидетельствует о корректности их дальнейшего применения и возможности их использования для более широкого круга систем, в частности, моделирования термодинамических свойств для многокомпонентных высокоэнтропийных

Таблица 4. Параметры модели ОРТАР (энергии связей элементов с учетом второй координационной сферы, кДж/моль⁻¹), полученные при расчете термодинамических свойств твердых растворов в бинарных системах, содержащих оксиды лантана, самария, гадолиния, иттрия, циркония и гафния, использованные при моделировании термодинамических свойств твердых растворов многокомпонентных систем на основе оксида гафния при высоких температурах

Наименование элемента	La	Sm	Gd	Y	Zr	Hf	Ссылки
La	176.3			184.5		197.6	222, 240
Sm		137.5		164.7		168.1	228
Gd			178.9	203.1		188.5	240, 243
Y				178.5	192.2	183.6	225, 228, 240, 243, 244
Zr					167.2		244
Hf						145.3	222, 228, 240

систем. На рис. 12, на примере расплавов системы FeO-TiO₂, которая уже обсуждалась ранее в разделе 6.3, также показано соответствие экспериментальных результатов с избыточной энергией Гиббса в системе FeO-TiO₂ при температуре 1760 К, рассчитанной согласно полиному Редлиха — Кистера и полиному Вильсона, а также на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [191].

Необходимо подчеркнуть, что дальнейший анализ устойчивости высокоэнтропийных оксидов и, как следствие, предсказание условий синтеза и применения материалов на их основе значительно затруднены без достоверной экспериментальной информации о термодинамических свойствах рассматриваемых систем. Результаты теоретических подходов для расчета термодинамических свойств высокоэнтропийных систем не следует считать до конца обоснованными и достоверными без сопоставления с соответствующими экспериментально полученными современными значениями. В настоящее время продолжается работа по развитию и улучшению расчетных подходов для описания высокотемпературных равновесий в неорганических системах. Например, оригинальный полуэмпирический подход для расчета температур ликвидуса был предложен в работе [245]. Указанный полуэмпирический метод дает возможность оценки положения эвтектических линий в исследуемых многокомпонентных системах с привлечением данных о фазовых равновесиях только в бинарных системах. Показана возможность использования данного метода для расчета положения эвтектических линий в координатах «состав — температура» в многокомпонентных системах. Показано, что рассчитанные температуры ликвидуса в системе Gd₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂, рис. 17, не противоречили известным данным о фазовых равновесиях в данной системе в пределах относительной погрешности, не превышавшей 3.9%. Кроме того, с использованием разработанного нами полуэмпирического метода выполнен расчет положения линии ликвидуса в системах Sm₂O₃-Gd₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ (см.: [245]) и La₂O₃-SrO-TiO₂-ZrO₂-Fe₂O₃ [246]. Необходимо подчеркнуть, что предложенный полуэмпирический метод расчета температур ликвидуса ни в коей мере не может заменить результаты экспериментальных исследований фазовых диаграмм из-за отсутствия возможности прогнозирования наличия ликвационных областей, протекания перитектических реакций и образования соединений.

Достоинством рассматриваемого полуэмпирического метода является простота и высокая скорость получения данных о температурах ликвидуса в изучаемой системе, что крайне востребовано в условиях недостатка времени на проведение строгого термоди-

Таблица 5. Значения активностей оксида лантана в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К, определенные экспериментально методом высокотемпературной масс-спектрометрии — I и рассчитанные полуэмпирическими методами Колера — II, Редлиха — Кистера — III, Вильсона — IV и на основе ОРТАР — V [227]

№	Мольная доля оксида, по анализу					$a_{\text{Ln}_2\text{O}_3}$				
	La_2O_3	Sm_2O_3	Y_2O_3	ZrO_2	HfO_2	I	II	III	IV	V
16-L	0.12	—	0.20	0.43	0.25	$(9 \pm 2) \times 10^{-3}$	1.6×10^{-3}	1.2×10^{-3}	3.1×10^{-3}	3.0×10^{-2}
17-L	0.20	—	0.09	0.43	0.27	$(5.2 \pm 1.6) \times 10^{-2}$	1.1×10^{-3}	1.2×10^{-3}	4.2×10^{-3}	5.1×10^{-2}
21-S	—	0.13	0.20	0.43	0.25	$(4.1 \pm 1.3) \times 10^{-2}$	1.8×10^{-3}	1.8×10^{-3}	6.7×10^{-3}	2.1×10^{-2}
22-S	—	0.19	0.09	0.44	0.28	$(7 \pm 2) \times 10^{-2}$	3.5×10^{-3}	3.8×10^{-3}	1.0×10^{-2}	3.2×10^{-2}

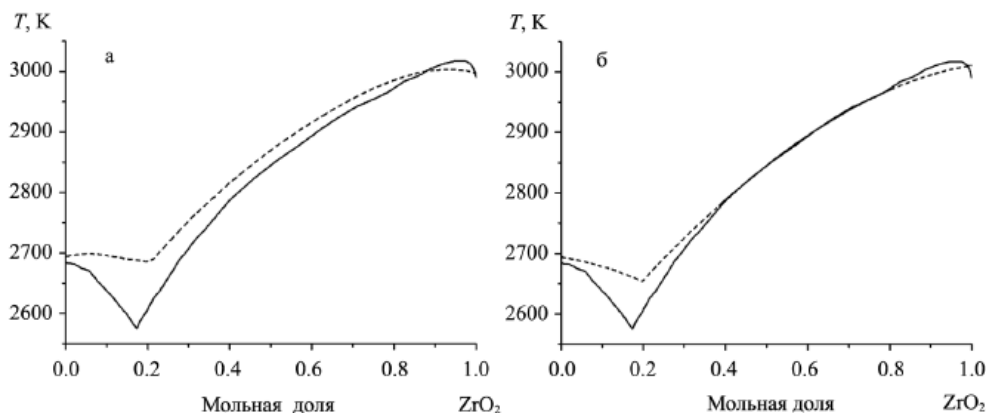


Рис. 17. Значения температур ликвидуса в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ на секущей с соотношением мольных долей Gd_2O_3 и Y_2O_3 , равным 3:

сплошная линия — температуры ликвидуса согласно результатам работы [245]; штриховая линия — (а) температуры ликвидуса, рассчитанные согласно геометрическому подходу; (б) температуры ликвидуса, рассчитанные согласно полиномиальному подходу, где $x(\text{ZrO}_2)$ — мольная доля ZrO_2 . Воспроизведено из работы [245]

намического моделирования, например, при прогнозировании возможности протекания аварии на атомных энергетических станциях. Следует отметить, что предложенный метод может быть использован для оценки положения линий ликвидуса не только в оксидных системах, но и в системах другой химической природы. Следовательно, целесообразно дополнительно протестировать возможности полуэмпирического метода расчета температур ликвидуса на примере металлических, карбидных и оксикарбидных систем. Таким образом, привлечение широкого круга модельных подходов (полуэмпирических методов расчета термодинамических свойств по соответствующим данным в бинарных системах, статистико-термодинамического подхода для оптимизации термодинамических свойств, базы данных NUCLEA, полуэмпирического метода расчета температур ликвидуса по данным о равновесиях в бинарных системах) в сочетании с экспериментальными исследованиями процессов испарения и термодинамических свойств представляет значительный интерес для высокотемпературного материаловедения.

8. Заключение

Высокоэнтропийные соединения являются перспективной основой для разработки новых материалов, остро востребованных отечественной наукой и техникой. Уникальное сочетание заданных физико-химических свойств, которые направленно могут быть реализованы и стабилизированы в высокоэнтропийных материалах, открывает широкие возможности применения в электронике, технике связи, атомной энергетике, космической и авиационной технике. Однако значительная часть перечисленных областей эксплуатации высокоэнтропийных материалов на основе оксидов, карбидов и оксикарбидов неразрывно связана с синтезом и эксплуатацией при высоких температурах. Именно рассмотрению этого аспекта уделено особое внимание в данном обзоре с привлечением для обсуждения этой проблемы одного из самых информативных экспериментальных методов высокотемпературной химии для изучения процессов испарения и термодинамических свойств — метода высокотемпературной масс-спектрометрии. Выбор оптимальных модельных подходов, позволяющих прогнозировать термодинамические свойства высокоэнтропийных систем при высоких температурах по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах, является одним из важнейших условий выявления термической устойчивости

высокоэнтропийных материалов на основе оксидов, карбидов и оксикарбидов. Следует отметить, что корректность рассмотренных в данном обзоре модельных подходов была протестирована пока лишь на примере многокомпонентных оксидных систем. Возможно, что предложенные в данной работе модели будут модифицированы для более успешного высокотемпературного физико-химического описания многокомпонентных карбидных и оксикарбидных систем по мере увеличения количества экспериментальных данных. Успешной разработке современных высокоэнтропийных материалов, стабильных при экстремальных высокотемпературных воздействиях будет в значительной степени содействовать создание Национальной базы термодинамических данных для прогнозирования фазовых равновесий многокомпонентных систем при высоких температурах. Как предполагается, Национальная база данных будет не только объединять достоинства существующих зарубежных аналогичных баз данных, но и дополняться уже существующими у нас в стране различными базами данных для описания физико-химических свойств неорганических систем, таких как база данных термического расширения кислородных соединений TensorBase для различных классов неорганических фаз [247]. Дальнейшее развитие высокотемпературных экспериментальных методов исследования физико-химических свойств высокоэнтропийных материалов и создание отечественной аппаратной базы для этого в значительной степени позволят улучшить качество результатов моделирования физико-химических свойств высокоэнтропийных материалов при проведении тестовых проверок полученных значений, дополняя оригинальной информацией о новых физико-химических величинах, позволяющих проводить полное высокотемпературное описание новых материалов с заданными свойствами [132].

9. Список сокращений и символов

Перечень аббревиатур

ВЭК — высокоэнтропийные карбиды
ВЭМ — высокоэнтропийные материалы
ВЭС — высокоэнтропийные сплавы
ВЭО — высокоэнтропийные оксиды
ВЭОК — высокоэнтропийные оксикарбиды
ВЭПО — высокоэнтропийные перовскиты
ВЭФО — высокоэнтропийные флюориты
ДСК — дифференциально-сканирующая калориметрия
РЗЭ — редкоземельные элементы
ТБП — термобарьерные покрытия
CALPHAD — CALculation of PHase Diagrams подход к расчету фазовых диаграмм на основе оптимизации известных фазовых равновесий и термодинамических свойств
DFT — теория функционала плотности
YSZ — оксид циркония стабилизированный оксидом иттрия

Перечень обозначений

a_i — активность компонента i
 ΔS_{conf} — изменение идеальной конфигурационной энтропии
 ΔH — изменение энтальпии
 ΔS — изменение энтропии
 ΔG — изменение энергии Гиббса
 $\Delta \mu_i$ — изменение химического потенциала компонента
 ΔG^E — избыточная энергия Гиббса

ΔS^E — избыточная энтропия
 N — количество компонентов
 m — кратность подрешетки
 x_i — мольная доля компонента i
 T — температура
 R — универсальная газовая постоянная
 ΔH_{mix} — энтальпия смешения
 ΔG_{mix} — энергия Гиббса смешения

Литература

1. Pogrebnjak A. D., Bagdasaryan A. A., Yakushchenko I. V., Beresnev V. M. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them // *Russian Chemical Review*. 2014. Vol. 83, no. 11. P. 1027–1061. <http://doi.org/10.1070/RCR4407> [Погребняк А. Д., Багдасарян А. А., Якущенко И. В., Береснев В. М. Структура и свойства высокоэнтروпийных сплавов и нитридных покрытий на их основе // *Успехи химии*. 2014. Т. 83, № 11. С. 1027–1061].
2. Gelchinski B. R., Balyakin I. A., Yuryev A. A., Rempel A. A. High-entropy alloys: properties and prospects of application as protective coatings // *Russian Chemical Review*. 2022. Vol. 91, no. 6. RCR5023. <http://doi.org/10.1070/RCR5023> [Гельчинский Б. Р., Балякин И. А., Юрьев А. А., Ремпель А. А. Высокоэнтропийные сплавы: исследование свойств и перспективы применения в качестве защитных покрытий // *Успехи химии*. 2022. Т. 91, № 6. RCR5023].
3. Zhilina E. M., Russkih A. S., Osinkina T. V., Ignatieva E. V., Petrova S. A., Krasikov S. A., Dolmatov A. V., Rempel A. A. Possibility of obtaining refractory high-entropy AlTiZrVNb alloys from metal oxides // *Russian Chemical Bulletin*. 2023. Vol. 72, no. 4. P. 895–901. <http://doi.org/10.1007/s11172-023-3852-7> [Жилина Е. М., Русских А. С., Осинкина Т. В., Игнатьева Е. В., Петрова С. А., Красиков С. А., Долматов А. В., Ремпель А. А. О возможности получения тугоплавких высокоэнтропийных сплавов AlTiZrVNb из оксидов металлов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2023. Т. 72, № 4. С. 895–901].
4. Miracle D. B., Senkov O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Materialia*. 2017. Vol. 122. P. 448–511. <http://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
5. Yeh J. W., Chen S. K., Lin S. J., Gan J. Y., Chin T. S., Shun T. T., Tsau C. H., Chang S. Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // *Advanced Engineering Materials*. 2004. Vol. 6, no. 5. P. 299–303. <http://doi.org/10.1002/ADEM.200300567>
6. Cantor B., Chang I. T. H., Knight P., Vincent A. J. B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Materials Science and Engineering: A*. 2004. Vol. 375–377. P. 213–218. <http://doi.org/10.1016/J.MSEA.2003.10.257>
7. Aamlid S. S., Oudah M., Rottler J., Hallas A. M. Understanding the role of entropy in high entropy oxides // *Journal of the American Chemical Society*. 2023. Vol. 145, no. 11. P. 5991–6006. <http://doi.org/10.1021/jacs.2c11608>
8. Gromov V. E., Shlyarova Y. A., Konovalov S. V., Vorob'ev S. V., Peregudov O. A. Application of high-entropy alloys // *Steel in Translation*. 2021. Vol. 51, no. 10. P. 700–704. <http://doi.org/10.3103/S096709122110003X> [Громов В. Е., Шлярова Ю. А., Коновалов С. В., Воробьев С. В., Перегудов О. А. Применение высокоэнтропийных сплавов. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2021. Т. 64, № 10. С. 747–754. <http://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-10-747-754>].
9. Rogachev A. S. Structure, stability, and properties of high-entropy alloys // *Physics of Metals and Metallography*. 2020. Vol. 121, no. 8. P. 733–764. <http://doi.org/10.1134/S0031918X20080098> [Рогачев А. С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов. Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121, № 8. С. 807–841. <http://doi.org/10.31857/S0015323020080094>].
10. Батаева З. Б., Руктуев А. А., Иванов И. В., Юргин А. Б., Батаев И. А. Обзор исследований сплавов, разработанных на основе энтропийного подхода // *Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты*. 2021. Т. 23, № 2. С. 116–146. <http://doi.org/10.17212/1994-6309-2021-23.2-116-146>

11. Rost C.M., Sachet E., Borman T., Moballegh A., Dickey E.C., Hou D., Jones J.L., Curtarolo S., Maria J.P. Entropy-stabilized oxides // *Nature Communication*. 2015. Vol. 6, no. 1. P.1–8. <http://doi.org/10.1038/ncomms9485>
12. Oses C., Toher C., Curtarolo S. High-entropy ceramics // *Nature Reviews Materials*. 2020. Vol. 5, no. 4. P. 295–309. <http://doi.org/10.1038/s41578-019-0170-8>
13. Amiri A., Shahbazian-Yassar R. Recent progress of high-entropy materials for energy storage and conversion // *Journal of Materials Chemistry A*. 2021. Vol. 9, no. 2. P. 782–823. <http://doi.org/10.1039/d0ta09578h>
14. Toher C., Oses C., Esters M., Hicks D., Kotsonis G.N., Rost C.M., Brenner D.W., Maria J.P., Curtarolo S. High-entropy ceramics: Propelling applications through disorder // *MRS Bulletin*. 2022. Vol. 47, no. 2. P. 194–202. <http://doi.org/10.1557/S43577-022-00281-X>
15. Akrami S., Edalati P., Fuji M., Edalati K. High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2021. Vol. 146. Art. 100644. <http://doi.org/10.1016/J.MSER.2021.100644>
16. Anandkumar M., Trofimov E. Synthesis, properties, and applications of high-entropy oxide ceramics: Current progress and future perspectives // *Journal of Alloys Compounds*. 2023. Vol. 960. Art. 170690. <http://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2023.170690>
17. Wang Y. Processing and properties of high entropy carbides // *Advanced in Applied Ceramics*. 2022. Vol. 121, no. 2. P. 57–78. <http://doi.org/10.1080/17436753.2021.2014277>
18. Wen Z., Tang Z., Meng H., Chu Y. A promising new class of high-entropy ceramics: High-entropy oxycarbides with good oxidation resistance // *Corrosion Science*. 2022. Vol. 207. Art. 110574. <http://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2022.110574>
19. Ma Y., Ma Y., Wang Q., Schweidler S., Botros M., Fu T., Hahn H., Brezesinski T., Breitung B. High-entropy energy materials: challenges and new opportunities // *Energy and Environmental Science*. 2021. Vol. 14, no. 5. P. 2883–2905. <http://doi.org/10.1039/d1ee00505g>
20. Sharma Y., Mazza A.R., Musico B.L., Skoropata E., Nepal R., Jin R., Ievlev A.V., Collins L., Gai Z., Chen A., Brahlek M., Keppens V., Ward T. Z. Magnetic texture in insulating single crystal high entropy oxide spinel films // *ACS Applied Materials and Interfaces Journal*. 2021. Vol. 13, no. 15. P. 17971–17977. <http://doi.org/10.1021/acsami.1c01344>
21. Chen H., Xiang H., Dai F.Z., Liu J., Lei Y., Zhang J., Zhou Y. High porosity and low thermal conductivity high entropy ($\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{C}$) // *Journal of Materials Science and Technology* 2019. Vol. 35, no. 8. P. 1700–1705. <http://doi.org/10.1016/J.JMST.2019.04.006>
22. Dong Y., Ren K., Lu Y., Wang Q., Liu J., Wang Y. High-entropy environmental barrier coating for the ceramic matrix composites // *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. Vol. 39, no. 7. P. 2574–2579. <http://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2019.02.022>
23. Wang H., Liu Q., Wang Y. Research progress of high-entropy transition metal carbide ceramics // *Journal of Inorganic Materials*. 2021. Vol. 36, no. 4. P. 355–364. <http://doi.org/10.15541/jim20200366>
24. Klimkowicz A., Świerczek K., Takasaki A., Dabrowski B. Oxygen storage capability in Co- and Fe-containing perovskite-type oxides // *Solid State Ionics*. 2014. Vol. 257. P. 23–28. <http://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.01.018>
25. Adánez J., De Diego L.F., García-Labiano F., Gayán P., Abad A., Palacios J.M. Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion // *Energy and Fuels*. 2004. Vol. 18, no. 2. P. 371–377. <http://doi.org/10.1021/ef0301452>
26. Lekse J.W., Natesakhawat S., Alfonso D., Matranga C. An experimental and computational investigation of the oxygen storage properties of $\text{BaLnFe}_2\text{O}_5+\Delta$ and $\text{BaLnCo}_2\text{O}_5+\Delta$ (Ln = La, Y) perovskites // *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. Vol. 2, no. 7. P. 2397–2404. <http://doi.org/10.1039/c3ta13257a>
27. Sun S., Zhao M., Cai L., Zhang S., Zeng D., Xiao R. Performance of CeO_2 -modified iron-based oxygen carrier in the chemical looping hydrogen generation process // *Energy and Fuels*. 2015. Vol. 29, no. 11. P. 7612–7621. <http://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01444>
28. Nalbandian L., Evdou A., Zaspalis V. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MyFe}_{1-y}\text{O}_{3-\Delta}$ perovskites as oxygen-carrier materials for chemical-looping reforming // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36, no. 11. P. 6657–6670. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.146>

29. Osenciat N., Bérardan D., Dragoe D., Léridon B., Holé S., Meena A. K., Franger S., Dragoe N. Charge compensation mechanisms in Li-substituted high-entropy oxides and influence on Li superionic conductivity // *Journal of American Ceramic Society*. 2019. Vol. 102, no. 10. P. 6156–6162. <http://doi.org/10.1111/jace.16511>
30. Yan J., Wang D., Zhang X., Li J., Du Q., Liu X., Zhang J., Qi X. A high-entropy perovskite titanate lithium-ion battery anode // *Journal of Materials Science*. 2020. V. 55, no. 16. P. 6942–6951. <http://doi.org/10.1007/s10853-020-04482-0>
31. Zhao C., Ding F., Lu Y., Chen L., Hu Y. S. High-entropy layered oxide cathodes for sodium-ion batteries // *Angewandte Chemie International Edition*. 2020. Vol. 59, no. 1. P. 264–269. <http://doi.org/10.1002/anie.201912171>
32. Lal M. S., Sundara R. High entropy oxides — A cost-effective catalyst for the growth of high yield carbon nanotubes and their energy applications // *ACS Applied Materials and Interfaces Journal*. 2019. Vol. 11, no. 34. P. 30846–30857. <http://doi.org/10.1021/acsami.9b08794>
33. Yang B., Zhang Y., Pan H., Si W., Zhang Q., Shen Z., Yu Y., Lan S., Meng F., Liu Y., Huang H., He J., Gu L., Zhang S., Chen L.-Q., Zhu J., Nan C.-W., Lin Y.-H. High-entropy enhanced capacitive energy storage // *Nature Materials*. 2022. Vol. 21, no. 9. P. 1074–1080. <http://doi.org/10.1038/s41563-022-01274-6>
34. Wang D., Liu Z., Du S., Zhang Y., Li H., Xiao Z., Chen W., Chen R., Wang Y., Zou Y., Wang S. Low-temperature synthesis of small-sized high-entropy oxides for water oxidation // *Journal of Materials Chemistry A*. 2019. Vol. 7, no. 42. P. 24211–24216. <http://doi.org/10.1039/c9ta08740k>
35. Edalati P., Wang Q., Razavi-Khosroshahi H., Fuji M., Ishihara T., Edalati K. Photocatalytic hydrogen evolution on a high-entropy oxide // *Journal of Materials Chemistry A*. 2020. Vol. 8, no. 7. P. 3814–3821. <http://doi.org/10.1039/c9ta12846h>
36. Xu H., Zhang Z., Liu J., Do-Thanh C. L., Chen H., Xu S., Lin Q., Jiao Y., Wang J., Wang Y., Chen Y., Dai S. Entropy-stabilized single-atom Pd catalysts via high-entropy fluorite oxide supports // *Nature Communications*. 2020. Vol. 11, no. 1. P. 1–9. <http://doi.org/10.1038/s41467-020-17738-9>
37. Okejiri F., Zhang Z., Liu J., Liu M., Yang S., Dai S. Room-temperature synthesis of high-entropy perovskite oxide nanoparticle catalysts through ultrasonication-based method // *ChemSusChem*. 2020. Vol. 13, no. 1. P. 111–115. <http://doi.org/10.1002/cssc.201902705>
38. Chen H., Lin W., Zhang Z., Jie K., Mullins D. R., Sang X., Yang S. Z., Jafta C. J., Bridges C. A., Hu X., Unocic R. R., Fu J., Zhang P., Dai S. Mechanochemical synthesis of high entropy oxide materials under ambient conditions: dispersion of catalysts via entropy maximization // *ACS Materials Letters Journal*. 2019. Vol. 1, no. 1. P. 83–88. <http://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00064>
39. Ye B., Wen T., Liu D., Chu Y. Oxidation behavior of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics at 1073–1473 K in air // *Corrosion Science*. 2019. Vol. 153. P. 327–332. <http://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2019.04.001>
40. Mellor W. M., Kaufmann K., Dippe O. F., Figueroa S. D., Schrader G. D., Vecchio K. S. Development of ultrahigh-entropy ceramics with tailored oxidation behavior // *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. Vol. 41, no. 12. P. 5791–5800. <http://doi.org/10.1016/J.JEURCER-AMSOC.2021.05.010>
41. Wang Y., Reece M. J. Oxidation resistance of (Hf-Ta-Zr-Nb)C high entropy carbide powders compared with the component monocarbides and binary carbide powders // *Scripta Materialia*. 2021. Vol. 193. P. 86–90. <http://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2020.10.038>
42. Dinu M., Pana I., Braic V., Miculescu F., Balaceanu M., Vladescu A., Braic M. In vitro corrosion resistance of Si containing multi-principal element carbide coatings // *Materials and Corrosion*. 2016. Vol. 67, no. 9. P. 908–914. <http://doi.org/10.1002/MACO.201508788>
43. Кириллова С. А., Уголков В. Л., Арлашкин И. Е., Перевислов С. Н., Альмяшев В. И., Столярова В. Л. Композиционные материалы на основе системы «МАХ-фаза-ZrO₂» // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы — 2022», XIV Симпозиум «Термодинамика и материаловедение»: мат-лы XII Всерос. конф., Екатеринбург, 10–13 октября 2022 г. Екатеринбург: ДжиЛайм, 2022. С. 154–156.
44. Rost C. M., Rak Z., Brenner D. W., Maria J. P. Local structure of the Mg_xNi_xCo_xCu_xZn_xO (x=0.2) entropy-stabilized oxide: An EXAFS study // *Journal of the American Ceramic Society*. 2017. Vol. 100, no. 6. P. 2732–2738. <http://doi.org/10.1111/JACE.14756>

45. Кенешова Ж. А., Амеличкин И. В., Марченко В. О. Исследование высокоэнтропийных оксидных систем редкоземельных элементов // *Химия и химическая технология в XXI веке: мат-лы XX Междунар. науч.-практ. конф. им. проф. Л. П. Кулева, Томск, 20–23 мая 2019 г. Томск: Изд-во Нац. исслед. Том. политехн. ун-та, 2019. С. 426–427.*
46. Sarkar A., Loho C., Velasco L., Thomas T., Bhattacharya S. S., Hahn H., Djenadic R. Multicomponent equiatomic rare earth oxides with a narrow band gap and associated praseodymium multivalency // *Dalton Transactions*. 2017. Vol. 46, no. 36. P. 12167–12176. <http://doi.org/10.1039/c7dt02077e>
47. Sarkar A., Djenadic R., Wang D., Hein C., Kautenburger R., Clemens O., Hahn H. Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38, no. 5. P. 2318–2327. <http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.058>
48. McCormack S. J., Navrotsky A. Thermodynamics of high entropy oxides // *Acta Materialia*. 2021. Vol. 202. P. 1–21. <http://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.10.043>
49. Djenadic R., Sarkar A., Clemens O., Loho C., Botros M., Chakravadhanula V. S. K., Kübel C., Bhattacharya S. S., Gandhi A. S., Hahn H. Multicomponent equiatomic rare earth oxides // *Materials Research Letters*. 2017. Vol. 5, no. 2. P. 102–109. <http://doi.org/10.1080/21663831.2016.1220433>
50. Wang Y. J., Lai H. C., Chen Y. A., Huang R., Hsin T., Liu H. J., Zhu R., Gao P., Li C., Yu P., Chen Y. Chun, Li J., Chen Y. Cheng, Yeh J. W., Chu Y. H. High entropy nonlinear dielectrics with superior thermally stable performance // *Advanced Materials*. 2023. Vol. 35, no. 47. Art. 2304128. <http://doi.org/10.1002/ADMA.202304128>
51. Musicó B. L., Gilbert D., Ward T. Z., Page K., George E., Yan J., Mandrus D., Keppens V. The emergent field of high entropy oxides: Design, prospects, challenges, and opportunities for tailoring material properties // *APL Materials*. 2020. Vol. 8, no. 4. Art. 40912. <http://doi.org/10.1063/5.0003149>
52. Anand G., Wynn A. P., Handley C. M., Freeman C. L. Phase stability and distortion in high-entropy oxides // *Acta Materialia*. 2018. Vol. 146. P. 119–125. <http://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2017.12.037>
53. Sarkar A., Breitung B., Hahn H. High entropy oxides: The role of entropy, enthalpy and synergy // *Scripta Materialia*. 2020. Vol. 187. P. 43–48. <http://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2020.05.019>
54. Sarkar A., Djenadic R., Usharani N. J., Sanghvi K. P., Chakravadhanula V. S. K., Gandhi A. S., Hahn H., Bhattacharya S. S. Nanocrystalline multicomponent entropy stabilised transition metal oxides // *Journal of the European Ceramic Society*. 2017. Vol. 37, no. 2. P. 747–754. <http://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2016.09.018>
55. Sarkar A., Eggert B., Velasco L., Mu X., Lill J., Ollefs K., Bhattacharya S. S., Wende H., Kruk R., Brand R. A., Hahn K. Role of intermediate 4f states in tuning the band structure of high entropy oxides // *APL Materials*. 2020. Vol. 8, no. 5. Art. 051111. <http://doi.org/10.1063/5.0007944>
56. Pu Y., Zhang Q., Li R., Chen M., Du X., Zhou S. Dielectric properties and electrocaloric effect of high-entropy ($\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}$) TiO_3 ceramic // *Applied Physics Letters*. 2019. Vol. 115, no. 22. Art. 223901. <http://doi.org/10.1063/1.5126652>
57. Rák Z., Maria J. P., Brenner D. W. Evidence for Jahn-Teller compression in the (Mg, Co, Ni, Cu, Zn)O entropy-stabilized oxide: A DFT study // *Materials Letters*. 2018. Vol. 217. P. 300–303. <http://doi.org/10.1016/J.MATLET.2018.01.111>
58. Jiang S., Hu T., Gild J., Zhou N., Nie J., Qin M., Harrington T., Vecchio K., Luo J. A new class of high-entropy perovskite oxides // *Scripta Materialia*. 2018. Vol. 142. P. 116–120. <http://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.08.040>
59. Dąbrowa J., Olszewska A., Falkenstein A., Schwab C., Szymczak M., Zajusz M., Możdziej M., Mikula A., Zielińska K., Berent K., Czeppe T., Martin M., Świerczek K. An innovative approach to design SOFC air electrode materials: High entropy $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni})\text{O}_{3-\Delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) perovskites synthesized by the sol-gel method // *Journal of Materials Chemistry A*. 2020. Vol. 8, no. 46. P. 24455–24468. <http://doi.org/10.1039/d0ta06356h>
60. Zaitseva O. V., Gudkova S. A., Trofimov E. A., Zhivulin V. E., Punda A. Y., Starikov A. Y., Vinik D. A. New high-entropy oxide phases with the perovskite structure // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021. Vol. 1014, no. 1. Art. 012060. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/1014/1/012060>
61. Spiridigliozzi L., Ferone C., Cioffi R., Dell'Agli G. A simple and effective predictor to design novel fluorite-structured High Entropy Oxides (HEOs) // *Acta Materialia*. 2021. Vol. 202. P. 181–189. <http://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2020.10.061>

62. Chen K., Pei X., Tang L., Cheng H., Li Z., Li C., Zhang X., An L. A five-component entropy-stabilized fluorite oxide // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38, no. 11. P.4161–4164. <http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.063>
63. Chen H., Qiu N., Wu B., Yang Z., Sun S., Wang Y. A new spinel high-entropy oxide ($\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}$) $_3\text{O}_4$ with fast reaction kinetics and excellent stability as an anode material for lithium ion batteries // *RSC Advances*. 2020. Vol. 10, no. 16. P.9736–9744. <http://doi.org/10.1039/d0ra00255k>
64. Stygar M., Dąbrowa J., Moździerz M., Zajusz M., Skubida W., Mrocza K., Berent K., Świerczek K., Danielewski M. Formation and properties of high entropy oxides in Co-Cr-Fe-Mg-Mn-Ni-O system: Novel (Cr, Fe, Mg, Mn, Ni) $_3\text{O}_4$ and (Co, Cr, Fe, Mg, Mn) $_3\text{O}_4$ high entropy spinels // *Journal of the European Ceramic Society*. 2020. Vol. 40, no. 4. P.1644–1650. <http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.030>
65. Vinnik D. A., Trofimov E. A., Zhivulin V. E., Gudkova S. A., Zaitseva O. V., Zhrebtsov D. A., Starikov A. Y., Sherstyuk D. P., Amirov A. A., Kalgın A. V., Trukhanov S. V., Podgornov F. V. High entropy oxide phases with perovskite structure // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, no. 2. P.268. <http://doi.org/10.3390/NANO10020268>
66. Ma W., MacK D. E., Vaßen R., Stöver D. Perovskite-type strontium zirconate as a new material for thermal barrier coatings // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91, no. 8. P.2630–2635. <http://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2008.02472.X>
67. Kante M. V., Weber M. L., Bosch I. C. g., van der Minne E., van der Haymann L., Falling L. I., Gauquelin N., Tsyetanova M., Cunha D. M., et. al. A high-entropy oxide as high-activity electrocatalyst for water oxidation // *ACS Nano*. 2023. Vol. 17, no. 6. P. 5329–5339. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c08096>
68. Liu Y., Cooper V. R., Wang B., Xiang H., Li Q., Gao Y., Yang J., Zhou Y., Liu B. Discovery of ABO_3 perovskites as thermal barrier coatings through high-throughput first principles calculations // *Materials Research Letters*. 2019. Vol. 7, no. 4. P.145–151. <http://doi.org/10.1080/21663831.2019.1566183>
69. Banerjee R., Chatterjee S., Ranjan M., Bhattacharya T., Mukherjee S., Jana S. S., Maiti T. High-entropy perovskites: An emergent class of oxide thermoelectrics with ultralow thermal conductivity // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering Journal*. 2020. Vol. 8, no. 46. P.17022–17032. <http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c03849>
70. Zheng Y., Zou M., Zhang W., Yi D., Lan J., Nan C. W., Lin Y. H. Electrical and thermal transport behaviours of high-entropy perovskite thermoelectric oxides // *Journal of Advanced Ceramics* 2021. Vol. 10, no. 2. P.377–384. <http://doi.org/10.1007/s40145-021-0462-5>
71. Krawczyk P. A., Jurczyszyn M., Pawlak J., Salamon W., Baran P., Kmita A., Gondek Ł., Sikora M., Kapusta C., Strączek T., Wyrwa J., Żywczak A. High-entropy perovskites as multifunctional metal oxide semiconductors: synthesis and characterization of ($\text{Gd}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2}$) CoO_3 // *ACS Applied Electronic Materials*. 2020. Vol. 2, no. 10. P.3211–3220. <http://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00559>
72. Witte R., Sarkar A., Kruk R., Eggert B., Brand R. A., Wende H., Hahn H. High-entropy oxides: An emerging prospect for magnetic rare-earth transition metal perovskites // *Physical Review Materials*. 2019. Vol. 3, no. 3. Art. 034406. <http://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.034406>
73. Fedorova A. V., Selyutin A. A., Medzaty N. A. Synthesis and phase formation in $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (M = Mn, Fe, Co) oxide ceramics having controllable magnetic and optical properties // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2024. Vol. 69, no. 3. P.369–376. <http://doi.org/10.1134/S0036023623603276> [Федорова А. В., Селютин А. А., Медзатый Н. А. Синтез и фазообразование в оксидной керамике состава $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{M}_{0.10}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3$ (M = Mn, Fe, Co) с управляемыми магнитными и оптическими свойствами. *Журнал неорганической химии*. 2024. Т. 69, № 3. С. 364–372. <http://doi.org/10.31857/S0044457X24030105>].
74. Belmonte M. Advanced ceramic materials for high temperature applications // *Advanced Engineering Materials*. 2006. Vol. 8, no. 8. P.693–703. <http://doi.org/10.1002/adem.200500269>
75. Clarke D. R., Phillpot S. R. Thermal barrier coating materials // *Materials Today*. 2005. Vol. 8, no. 6. P.22–29. [http://doi.org/10.1016/S1369-7021\(05\)70934-2](http://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)70934-2)
76. Zhao Z., Xiang H., Dai F. Z., Peng Z., Zhou Y. ($\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}$) $_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: A novel high-entropy ceramic with low thermal conductivity and sluggish grain growth rate // *Journal*

- of Materials Science and Technology. 2019. Vol. 35, no. 11. P. 2647–2651. <http://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.054>
77. Cong L., Zhang S., Gu S., Li W. Thermophysical properties of a novel high entropy hafnate ceramic // *Journal of Materials Science and Technology*. 2021. Vol. 85. P. 152–157. <http://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.02.005>
 78. Cong L., Li W., Wang J., Gu S., Zhang S. High-entropy ($\text{Y}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}$) $2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ceramic: A promising thermal barrier coating material // *Journal of Materials Science and Technology*. 2022. Vol. 101. P. 199–204. <http://doi.org/10.1016/J.JMST.2021.05.054>
 79. Xu L., Su L., Niu M., Gao H., Peng K., Zhuang L., Wang H. Irradiation induced structural damage and evolution of mechanical properties in high entropy fluorite oxide // *Journal of the European Ceramic Society*. 2023. Vol. 43, no. 8. P. 3507–3515. <http://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2023.02.003>
 80. Gild J., Samiee M., Braun J. L., Harrington T., Vega H., Hopkins P. E., Vecchio K., Luo J. High-entropy fluorite oxides // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38, no. 10. P. 3578–3584. <http://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.010>
 81. Li F., Zhou L., Liu J. X., Liang Y., Zhang G. J. High-entropy pyrochlores with low thermal conductivity for thermal barrier coating materials // *Journal of Advanced Ceramics*. 2019. Vol. 8, no. 4. P. 576–582. <http://doi.org/10.1007/s40145-019-0342-4>
 82. Wang J., Stenzel D., Azmi R., Najib S., Wang K., Jeong J., Sarkar A., Wang Q., Sukkurji P. A., Bergfeldt T. Spinel to rock-salt transformation in high entropy oxides with Li incorporation // *Electrochem*. 2020. Vol. 1, no. 1. P. 60–74. <http://doi.org/10.3390/electrochem1010007>
 83. Vinnik D. A., Trofimov E. A., Zhivulin V. E., Zaitseva O. V., Gudkova S. A., Starikov A. Y., Zherebtsov D. A., Kirsanova A. A., Häßner M., Niewa R. High-entropy oxide phases with magnetoplumbite structure // *Ceramics International*. 2019. Vol. 45, no. 10. P. 12942–12948. <http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.221>
 84. Bérardan D., Franger S., Dragoe D., Meena A. K., Dragoe N. Colossal dielectric constant in high entropy oxides // *Physica Status Solidi — Rapid Research Letters*. 2016. Vol. 10, no. 4. P. 328–333. <http://doi.org/10.1002/PSSR.201600043>
 85. Bérardan D., Franger S., Meena A. K., Dragoe N. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides // *Journal of Materials Chemistry A*. 2016. Vol. 4, no. 24. P. 9536–9541. <http://doi.org/10.1039/C6TA03249D>
 86. Lökçü E., Toparlı Ç., Anık M. Electrochemical performance of $(\text{MgCoNiZn})_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ high-entropy oxides in lithium-ion batteries // *ACS Applied Materials and Interfaces Journal*. 2020. Vol. 12, no. 21. P. 23860–23866. <http://doi.org/10.1021/ACSAMI.0C03562>
 87. Qiu N., Chen H., Yang Z., Sun S., Wang Y., Cui Y. A high entropy oxide ($\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$) with superior lithium storage performance // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 777. P. 767–774. <http://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.11.049>
 88. Sarkar A., Velasco L., Wang D., Wang Q., Talasila G., de Biasi L., Kübel C., Brezesinski T., Bhattacharya S. S., Hahn H., Breitung B. High entropy oxides for reversible energy storage // *Nature Communications*. 2018. Vol. 9, no. 1. Art. 3400. <http://doi.org/10.1038/s41467-018-05774-5>
 89. Зайцева О. В. Составы, свойства и термодинамическое описание высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа: дис. ... канд. хим. наук. Челябинск, 2023.
 90. Knorpp A. J., Allegri P., Huangfu S., Vogel A., Stuer M. Synthesis and characterization of high-entropy Dawsonite-type structures // *Inorganic Chemistry*. 2023. Vol. 62, no. 12. P. 4999–5007. <http://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c00179>
 91. Iwan S., Lin C. M., Perreault C., Chakrabarty K., Chen C. C., Vohra Y., Hrubia R., Shen G., Velisavljevic N. High-entropy borides under extreme environment of pressures and temperatures // *Materials*. 2022. Vol. 15, no. 9. P. 32–39. <http://doi.org/10.3390/MA15093239>
 92. Nikitin D. S., Shanenkov I. I., Nassyrbayev A. R., Sivkov A. A., Baidyshev V. S., Kvashnina Y. A., Matsokin N. A., Pak A. Y., Kvashnin A. G. Synthesis of high-entropy Ti-Zr-Nb-Hf-Ta carbides and carbonitrides in high-speed arc discharge plasma jet // *Journal of Alloys and Compounds*. 2025. Vol. 1010. P. 177–178. <http://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2024.177178>
 93. Sarker P., Harrington T., Toher C., Oses C., Samiee M., Maria J. P., Brenner D. W., Vecchio K. S., Curtarolo S. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors // *Nature Communications*. 2018. Vol. 9, no. 1. Art. 4980. <http://doi.org/10.1038/s41467-018-07160-7>

94. Harrington T. J., Gild J., Sarker P., Toher C., Rost C. M., Dipko O. F., McElfresh C., Kaufmann K., Marin E., Borowski L., et al. Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides // *Acta Materialia*. 2019. Vol. 166. P. 271–280. <http://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2018.12.054>

95. Pikalova N. S., Balyakin I. A., Yuryev A. A., Rempel A. A. Prediction of mechanical properties of high-entropy carbide ($\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{C}$) with the use of machine learning potential // *Doklady Physical Chemistry*. 2024. Vol. 514, no. 1. P. 9–14. <http://doi.org/10.1134/S0012501624600049> [Пикалова И. С., Балякин И. А., Юрьев А. А., Ремпель А. А. прогнозирование механических свойств высокоэнтропийного карбида ($\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{C}$) с применением потенциала машинного обучения. Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. Т. 514, № 1. С. 65–71. <http://doi.org/10.31857/S2686953524010073>].

96. Liu S. Y., Zhang S., Liu S., Li D. J., Li Y., Wang S. Phase stability, mechanical properties and melting points of high-entropy quaternary metal carbides from first-principles // *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. Vol. 41, no. 13. P. 6267–6274. <http://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2021.05.022>

97. Zhou J., Zhang J., Zhang F., Niu B., Lei L., Wang W. High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44, no. 17. P. 22014–22018. <http://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.08.100>

98. Feng L., Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E., Zhou Y. Synthesis of single-phase high-entropy carbide powders // *Scripta Materialia*. 2019. Vol. 162. P. 90–93. <http://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.10.049>

99. Wei X. F., Liu J. X., Li F., Qin Y., Liang Y. C., Zhang G. J. High entropy carbide ceramics from different starting materials // *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. Vol. 39, no. 10. P. 2989–2994. <http://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2019.04.006>

100. Zhang H., Akhtar F. Processing and characterization of refractory quaternary and quinary high-entropy carbide composite // *Entropy*. 2019. Vol. 21, no. 5. P. 474. <http://doi.org/10.3390/E21050474>

101. Вараксин А. В., Костылев В. А., Петрова С. А., Ремпель А. А. Способ получения высокоэнтропийных карбидов переходных металлов // *Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2020: тез. докл. VII Междунар. молодеж. науч. конф., посвящ. 100-летию Урал. федер. ун-та, Екатеринбург, 18–22 мая 2020 г. / отв. за вып. А. В. Ищенко. Екатеринбург: Изд-во Урал. федер. ун-та, 2020. С. 860–866.*

102. Вараксин А. В., Ремпель А. А., Петрова С. А. Влияние введения наноразмерного карбида тантала на микротвердость и трибологические свойства износостойких покрытий, сформированных методом лазерной наплавки // *Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: тр. науч.-практ. конф. с междунар. участием и элементами школы молодых ученых, 6–9 октября 2020 г., Екатеринбург / ред.: Л. И. Леонтьев, Е. Н. Селиванов, Ю. А. Чесноков. Екатеринбург: Ин-т металлургии Урал. отд-ния РАН, 2020. С. 380–381.*

103. Varaksin A. V., Petrova S. A., Rempel' A. A. Method for synthesizing a high-entropy carbide in an ionic melt // *Russian Metallurgy*. 2023. P. 1076–1080. <http://doi.org/10.1134/S003602952308030X> [Вараксин А. В., Петрова С. А., Ремпель А. А. Способ получения высокоэнтропийного карбида в ионном расплаве // *Расплавы*. 2023, № 4. С. 396–405. <http://doi.org/10.31857/S0235010623040084>].

104. Махмутов Т. Ю., Разумов Н. Г., Попович А. А. разработка способа синтеза однофазных высокоэнтропийных керамических материалов с высокой степенью химической однородности на примере эквивалентного высокоэнтропийного карбида (TiZrHfTaNbC) // *Материаловедение. Энергетика*. 2021. Т. 27, № 3. С. 109–119. <http://doi.org/10.18721/JEST.27310>

105. Li B., Liu C., Fang Z., Yang Z., Ding F., Bai L., Wang C., Yuan F. Synthesis of single-phase (ZrTiTaNbMoC) high-entropy carbide powders via magnesiothermic reduction process // *Journal of the European Ceramic Society*. 2022. Vol. 42, no. 15. P. 6767–6773. <http://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2022.08.025>

106. Du Z., Wu C., Chen Y., Cao Z., Hu R., Zhang Y., Gu J., Cui Y., Chen H., Shi Y., Shang J., Li B., Yang S. High-entropy atomic layers of transition-metal carbides (MXenes) // *Advanced Materials*. 2021. Vol. 33, no. 39. Art. 2101473. <http://doi.org/10.1002/ADMA.202101473>

107. Castle E., Csanádi T., Grasso S., Dusza J., Reece M. Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides // *Scientific Reports*. 2018. Vol. 8. Art. 8609. <http://doi.org/10.1038/s41598-018-26827-1>

108. Demirskiy D., Borodianska H., Suzuki T.S., Sakka Y., Yoshimi K., Vasylykiv O. High-temperature flexural strength performance of ternary high-entropy carbide consolidated via spark plasma sintering of TaC, ZrC and NbC // *Scripta Materialia*. 2019. Vol. 164. P. 12–16. <http://doi.org/10.1016/J.SCRIP-TAMAT.2019.01.024>
109. Harrington T. J., Gild J., Sarker P., Toher C., Rost C. M., Dippro O. F., McElfresh C., Kaufmann K., Marin E., Borowski L., Hopkins P. E., Luo J., Curtarolo S., Brenner D. W., Vecchio K. S. Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides // *Acta Materialia*. 2019. Vol. 166. P. 271–280. <http://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2018.12.054>
110. Feng L., Chen W. T., Fahrenholtz W. G., Hilmas G. E. Strength of single-phase high-entropy carbide ceramics up to 2300°C // *Journal of the American Ceramic Society*. 2021. Vol. 104, no. 1. P. 419–427. <http://doi.org/10.1111/JACE.17443>
111. Dusza J., Csanádi T., Medved' D., Sedlák R., Vojtko M., Ivor M., Ünsal H., Tatarko P., Tarková M., Šajgalík P. Nanoindentation and tribology of a (Hf-Ta-Zr-Nb-Ti)C high-entropy carbide // *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. Vol. 41, no. 11. P. 5417–5426. <http://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2021.05.002>
112. Yan X., Constantin L., Lu Y., Silvain J. F., Nastasi M., Cui B. (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C high-entropy ceramics with low thermal conductivity // *Journal of the American Ceramic Society*. 2018. Vol. 101, no. 10. P. 4486–4491. <http://doi.org/10.1111/JACE.15779>
113. Peng C., Gao X., Wang M., Wu L., Tang H., Li X., Zhang Q., Ren Y., Zhang F., Wang Y., Zhang B., Gao D., Zou Q., Zhao Y., Yang Q., Tian D., Xiao H., Gou H., Yang W., Bai X., Mao W. L., Mao H. Diffusion-controlled alloying of single-phase multi-principal transition metal carbides with high toughness and low thermal diffusivity // *Applied Physics Letters*. 2019. Vol. 114, no. 1. Art. 011905. <http://doi.org/10.1063/1.5054954>
114. Rost C. M., Borman T., Hossain M. D., Lim M., Quiambao-Tomko K. F., Tomko J. A., Brenner D. W., Maria J. P., Hopkins P. E. Electron and phonon thermal conductivity in high entropy carbides with variable carbon content // *Acta Materialia*. 2020. Vol. 196. P. 231–239. <http://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2020.06.005>
115. Wei X. F., Liu J. X., Bao W., Qin Y., Li F., Liang Y., Xu F., Zhang G. J. High-entropy carbide ceramics with refined microstructure and enhanced thermal conductivity by the addition of graphite // *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. Vol. 41, no. 9. P. 4747–4754. <http://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2021.03.053>
116. Savvatimskiy A. I., Onufriev S. V., Sedegov A. S., Yudin S. N., Moskovskikh D. O. Thermophysical properties of high-entropy carbide (HfTaTiNbZr)C at temperatures of 2500–5500 K // *High Temperature*. 2022. Vol. 60, no. 5. P. 612–615. <http://doi.org/10.1134/S0018151X2205011X>
117. Yudin S., Sedegov A., Moskovskikh D., Volodko S., Kuskov K., Suvorova V., Danilova-Tretiak S., Vorotilo S., Nepapushev A., Khort A. Mechanism and kinetics of high-temperature oxidation of medium- and high-entropy carbides in air // *Materials & Design*. 2023. Vol. 231. Art. 112048. <http://doi.org/10.1016/J.MATDES.2023.112048>
118. Li Y., He L., Pan H., Zhao S., Wu Z. Compositional optimization for enhanced oxidation resistance of high-entropy carbide ceramics // *Acta Materialia*. 2025. Vol. 282. Art. 120463. <http://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2024.120463>
119. Tan Y., Chen C., Li S., Han X., Xue J., Liu T., Zhou X., Zhang H. Oxidation behaviours of high-entropy transition metal carbides in 1200 °C water vapor // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 816. Art. 152523. <http://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.152523>
120. Sure J., Vishnu D. S. M., Kim H.-K., Schwandt C. Facile electrochemical synthesis of nanoscale (TiNbTaZrHf)C high-entropy carbide powder // *Angewandte Chemie*. 2020. Vol. 132, no. 29. P. 11928–11933. <http://doi.org/10.1002/ANGE.202003530>
121. Pak A. Y., Sotskov V., Gumovskaya A. A., Vassilyeva Y. Z., Bolatova Z. S., Kvashnina Y. A., Mamontov G. Y., Shapeev A. V., Kvashnin A. G. Machine learning-driven synthesis of TiZrNbHfTaC₅ high-entropy carbide // *npj Computational Materials*. 2023. Vol. 9, no. 1. P. 7. <http://doi.org/10.1038/s41524-022-00955-9>
122. Pak A. Y., Grinchuk P. S., Gumovskaya A. A., Vassilyeva Y. Z. Synthesis of transition metal carbides and high-entropy carbide TiZrNbHfTaC₅ in self-shielding DC arc discharge plasma // *Ceramics International*. 2022. Vol. 48, no. 3. P. 3818–3825. <http://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2021.10.165>

123. Song J., Chen G., Xiang H., Dai F., Dong S., Han W., Zhang X., Zhou Y. Regulating the formation ability and mechanical properties of high-entropy transition metal carbides by carbon stoichiometry // *Journal of Materials Science and Technology*. 2022. Vol. 121. P. 181–189. <http://doi.org/10.1016/J.JMST.2021.12.063>
124. Ma L., Wang Z., Huang J., Huang G., Xue M., Tang P., Fan T. Effect of alloying elements on stacking fault energies and twinabilities in high-entropy transition-metal carbides // *Journal of the American Ceramic Society*. 2021. Vol. 104, no. 12. P. 6521–6532. <http://doi.org/10.1111/jace.18025>
125. Han X., Girman V., Sedlak R., Dusza J., Castle E. G., Wang Y., Reece M., Zhang C. Improved creep resistance of high entropy transition metal carbides // *Journal of the European Ceramic Society*. 2020. Vol. 40, no. 7. P. 2709–2715. <http://doi.org/10.1016/J.JEUCERAMSOC.2019.12.036>
126. Braic V., Balaceanu M., Braic M., Vladescu A., Panseri S., Russo A. Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2012. Vol. 10. P. 197–205. <http://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.02.020>
127. Vladescu A., Titorencu I., Dekhtyar Y., Jinga V., Pruna V., Balaceanu M., Dinu M., Pana I., Vendina V., Braic M. In vitro biocompatibility of Si alloyed multi-principal element carbide coatings // *PLoS One*. 2016. Vol. 11, no. 8. Art. e0161151. <http://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0161151>
128. Yang Y., Ma L., Gan G. Y., Wang W., Tang B. Y. Investigation of thermodynamic properties of high entropy (TaNbHfTiZr)C and (TaNbHfTiZr)N // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 788. P. 1076–1083. <http://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.02.254>
129. Jiang S., Shao L., Fan T. W., Duan J. M., Chen X. T., Tang B. Y. Elastic and thermodynamic properties of high entropy carbide (HfTaZrTi)C and (HfTaZrNb)C from ab initio investigation // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46, no. 10. P. 15104–15112. <http://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2020.03.045>
130. Zhang Q., Zhang J., Li N., Chen W. Understanding the electronic structure, mechanical properties, and thermodynamic stability of (TiZrHfNbTa)C combined experiments and first-principles simulation // *Journal of Applied Physics*. 2019. Vol. 126, no. 2. Art. 025101. <http://doi.org/10.1063/1.5094580>
131. Zhou J., Zhang J., Zhang F., Niu B., Lei L., Wang W. High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44, no. 17. P. 22014–22018. <http://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.08.100>
132. Stolyarova V. L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials // *Russian Chemical Reviews*. 2016. Vol. 85, no. 1. P. 60–80. <http://doi.org/10.1070/RCR4549> [Столярова В. Л. Масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов // *Успехи химии*. 2016. Т. 85, № 1. С. 60–80].
133. Stolyarova V. L. Review KEMS 2012 till 2017 // *Calphad*. 2019. Vol. 64. P. 258–266. <http://doi.org/10.1016/J.CALPHAD.2018.12.013>
134. Navrotsky A., Kleppa O. J. Thermodynamics of formation of simple spinels // *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*. 1968. Vol. 30, no. 2. P. 479–498. [http://doi.org/10.1016/0022-1902\(68\)80475-0](http://doi.org/10.1016/0022-1902(68)80475-0)
135. Navrotsky A., Kleppa O. J. The thermodynamics of cation distributions in simple spinels // *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*. 1967. Vol. 29, no. 11. P. 2701–2714. [http://doi.org/10.1016/0022-1902\(67\)80008-3](http://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80008-3)
136. Navrotsky A. Thermodynamics of A_3O_4 - B_3O_4 spinel solid solutions // *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*. 1969. Vol. 31, no. 1. P. 59–72. [http://doi.org/10.1016/0022-1902\(69\)80054-0](http://doi.org/10.1016/0022-1902(69)80054-0)
137. Müller F., Kleppa O. J. Thermodynamics of formation of chromite spinels // *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*. 1973. Vol. 35, no. 8. P. 2673–2678. [http://doi.org/10.1016/0022-1902\(73\)80497-X](http://doi.org/10.1016/0022-1902(73)80497-X)
138. Navrotsky A. Thermodynamics of formation of some compounds with the pseudobrookite structure and of the $FeTi_3O_5$ - Ti_3O_5 solid solution series // *American Mineralogist*. 1975. Vol. 60, no. 3–4. P. 249–256. URL: <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/60/3-4/249/542959/Thermodynamics-of-formation-of-some-compounds-with> (accessed: 02.11.2024).
139. Tomilin I. A., Kaloshkin S. D. “High entropy alloys”-“semi-impossible” regular solid solutions? // *Materials Science and Technology*. 2015. Vol. 31, no. 10. P. 1231–1234. <http://doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000028>
140. Földvári M. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice / ed. by T. Fancsik. Budapest: Geological Institute of Hungary, 2011. 180 p.

141. Ghanbari E., Picken S. J., van Esch J. H. Analysis of differential scanning calorimetry (DSC): determining the transition temperatures, and enthalpy and heat capacity changes in multicomponent systems by analytical model fitting // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2023. Vol. 148, no. 22. P. 12393–12409. <http://doi.org/10.1007/S10973-023-12356-1>
142. Жукова Л. В., Салимгареев Д. Д., Корсаков А. С. Новые материалы для оптики и фотоники / под общ. ред. Н. Т. Шардакова. Екатеринбург: Изд-во Учеб.-метод. центра УПИИ, 2022. 137 с. URL: <https://elar.urfu.ru/handle/10995/120023> (дата обращения: 02.11.2024).
143. Ситникова В. Е., Пономарева А. А., Успенская М. В. Методы термического анализа. СПб.: Изд-во Университета ИТМО, 2021. 152 с.
144. Семенов Г. А., Столярова В. Л. Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем / под ред. А. В. Суворова. Л.: Наука, 1990. 300 с.
145. Stolyarova V. L., Semenov G. A. Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Oxide Systems / ed. by J. H. Beynon. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 434 p.
146. Hilpert K. High temperature mass spectrometry in materials research // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1991. Vol. 5, no. 4. P. 175–187. <http://doi.org/10.1002/rcm.1290050408>
147. Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D. High-temperature mass spectrometry: Instrumental techniques, ionization cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. 2005. Vol. 77, no. 4. P. 683–737. <http://doi.org/10.1351/pac200577040683>
148. Семенов Г. А., Николаев Е. Н., Францева К. Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1976. 151 с.
149. Jacobson N. S., Colle J. Y., Stolyarova V., Markus T., Nuta I. Knudsen effusion mass spectrometry: Current and future approaches // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2024. Vol. 38, no. 14. Art. e9744. <http://doi.org/10.1002/RCM.9744>
150. Казенас Е. К., Цветков Ю. В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
151. Казенас Е. К., Цветков Ю. В. Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ, 2008. 480 с.
152. Казенас Е. К. Термодинамика испарения двойных оксидов / под ред. Н. П. Лякишева. М.: Наука, 2004. 551 с.
153. Stolyarova V. L., Shilov A. L., Sokolova T. V., Kurata M., Costa D. Thermodynamics and vaporization of Cs-, Sr-, Ba-containing oxide systems valid for nuclear safety problems // *Russian Chemical Reviews*. 2023. Vol. 92, no. 5. RCR5059. <http://doi.org/10.57634/RCR5059> [Столярова В. Л., Шилов А. Л., Соколова Т. В., Курата М., Коста Д. Термодинамические свойства и процессы испарения оксидных систем, содержащих Cs, Sr, Ba, важные для ядерной безопасности // *Успехи химии*. 2023. Т. 92, № 5. RCR5059].
154. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A. High temperature behavior of oxide systems containing rare earth elements // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2022. Vol. 56, no. 4. P. 600–608. <http://doi.org/10.1134/S0040579522040170> [Столярова В. Л., Ворожцов В. А. Высокотемпературное поведение оксидных систем, содержащих редкоземельные элементы // *Химическая технология*. 2021. Т. 22, № 3. С. 123–133. <http://doi.org/10.31044/1684-5811-2021-22-3-123-133>].
155. Stolyarova V. L. Vaporization and thermodynamics of glasses and glass-forming melts in ternary oxide systems // *Applied Solid State Chemistry*. 2017. No. 1. P. 26–30. <http://doi.org/10.18572/2619-0141-2017-1-1-26-30>
156. Stolyarova V. Vaporization features of oxide systems studied by high-temperature mass spectrometry // *Journal of Nuclear Materials*. 1997. Vol. 247. P. 7–10. [http://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00025-1](http://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00025-1)
157. Stolyarova V. L. Vaporization and thermodynamics of glass-forming oxide melts: mass spectrometric study and modeling // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 2015. Vol. 3, no. 7. P. 81–86. <http://doi.org/10.4236/msce.2015.37009>
158. Stolyarova V. L. High temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties and vaporization processes of oxide systems: experiment and modeling // *The Open Thermodynamics Journal*. 2013. Vol. 7, no. 1. P. 57–70. <http://doi.org/10.2174/1874396X01307010057>
159. Stolyarova V. L. Vaporization processes and thermodynamic properties of oxide systems studied by high temperature mass spectrometry // *ECS Transactions*. 2012. Vol. 46, no. 1. P. 55–67. <http://doi.org/10.1149/04601.0055ecst>

160. Столярова В.Л. Термодинамический подход к изучению высокоэнтропийных систем методом высокотемпературной масс-спектрометрии // XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы — 2024»: сб. тез. конф., Санкт-Петербург, 16–20 сентября 2024 г. СПб.: Тип. «НОВБЫТХИМ», 2024. С. 21.

161. Столярова В.Л. Оксидные системы и материалы при высоких температурах: термодинамика, испарение, моделирование // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сб. тез. докл. в 7 т. Т. 1. Федеральная территория «Сириус», 7–12 октября 2024 г. М.: ООО «Адмирал Принт», 2024. С. 230.

162. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение карбидов. М.: КРАСАНД, 2017. 800 с.

163. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shilov A.L. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization of oxycarbide MAX phase ceramics // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2024. Vol. 69, no. 3. P. 434–448. <http://doi.org/10.1134/S0036023623603045> [Ворожцов В.А., Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шилов А.Л. Высокотемпературное масс-спектрометрическое изучение испарения оксикаридной керамики на основе MAX-фаз // *Журнал неорганической химии*. 2024. Т. 69, № 3. С. 448–462. <http://doi.org/10.31857/S0044457X24030189>].

164. Симоненко Е.П., Чаплыгин А.В., Папынов Е.К., Лысенков А.С., Нагорнов И.А., Шичалин О.О., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф., Кузнецов Н.Т. Перспективные ультравысокотемпературные керамические материалы // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сб. тез. докл. в 7 т. Т. 1. Федеральная территория «Сириус», 7–12 октября 2024 г. М.: ООО «Адмирал Принт», 2024. С. 243.

165. Simonenko E.P., Kolesnikov A.F., Chaplygin A.V., Kotov M.A., Yakimov M.Y., Lukomskii I.V., Galkin S.S., Shemyakin A.N., Soloviyov N.G., Lysenkov A.S., Nagornov I. A., Mokrushin A. S., Simonenko N. P., Kuznetsov N. T. Oxidation of ceramic materials based on $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ under the influence of supersonic CO_2 jets and additional laser heating // *The International Journal of Molecular Sciences*. 2023. Vol. 24, no. 17. Art. 13634. <http://doi.org/10.3390/IJMS241713634>

166. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F., Chaplygin A.V., Papynov E.K., Shichalin O.O., Belov A.A., Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Kuznetsov N. T. Effect of supersonic nitrogen flow on ceramic material $\text{Ta}_4\text{HfC}_5\text{-SiC}$ // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2023. Vol. 68, no. 4. P. 479–486. <http://doi.org/10.1134/S0036023623600272> [Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф., Чаплыгин А.В., Папынов Е.К., Шичалин О.О., Белов А.А., Нагорнов И.А., Мокрушин А.С., Кузнецов Н.Т. Воздействие сверхзвукового потока азота на керамический материал $\text{Ta}_4\text{HfC}_5\text{-SiC}$ // *Журнал неорганической химии*. 2023. Т. 68, № 4. С. 551–559. <http://doi.org/10.31857/S0044457X22602358>].

167. Шейндлин М.А., Бгашева Т.В., Булава А.С., Васин А.А., Петухов С.В., Тарасова М.В., Фролов А.М. Синтез и высокотемпературные свойства смешанных и высокоэнтропийных карбидов // XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы — 2024»: сб. тез. конф., Санкт-Петербург, 16–20 сентября 2024 г. СПб.: Тип. «НОВБЫТХИМ», 2024. С. 41.

168. Stone L., Margolin H. Titanium-Rich Regions of the Ti-CN, Ti-CO, and Ti-NO Phase Diagrams // *Journal of Metals*. 1953. Vol. 5. P. 1498–1502.

169. Nishimura H., Kimura H. Titanium-oxygen-carbon system. IV // *Nippon Kinzoku Gakkaishi*. 1956. Vol. 20. P. 589–592.

170. Bogomolov G.D., Alyamovskij S.I., Shvejkin G.P., Lyubimov V.D. Some structural characteristics of cubic titanium oxycarbide // *Neorganicheskie Materialy*. 1970. Vol. 6, no. 8. P. 1405–1408.

171. Cao Z., Xie W., Jung I.H., Du G., Qiao Z. Critical evaluation and thermodynamic optimization of the Ti-C-O system and its applications to carbothermic TiO_2 reduction process // *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2015. Vol. 46, no. 4. P. 1782–1801. <http://doi.org/10.1007/s11663-015-0344-8>

172. Jiao S., Zhu H. Novel metallurgical process for titanium production // *Journal of Materials Research*. 2006. Vol. 21, no. 9. P. 2172–2175. <http://doi.org/10.1557/jmr.2006.0268>

173. Jiao S., Zhu H. Electrolysis of Ti_2CO solid solution prepared by TiC and TiO_2 // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. Vol. 438, no. 1–2. P. 243–246. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.016>

174. Морозова М.П., Хрипун М.К., Ария С.М. Энтальпия образования карбидов и оксикаридов титана // *Журнал общей химии*. 1962. Т. 32, № 7. С. 2072–2076.

175. Ouensanga A. Thermodynamic study of the TiCO system in the temperature range 1400–1600 K // *Journal of the Less Common Metals*. 1979. Vol. 63, no. 2. P. 225–235. [http://doi.org/10.1016/0022-5088\(79\)90245-5](http://doi.org/10.1016/0022-5088(79)90245-5)
176. Ouensanga A. Thermodynamics of the Ti-C-O system at 1580 K // *Journal of the Less Common Metals*. 1981. Vol. 79, no. 2. P. 237–241. [http://doi.org/10.1016/0022-5088\(81\)90072-2](http://doi.org/10.1016/0022-5088(81)90072-2)
177. Пивоваров Т.Х., Вржец Е.Я., Креймер Г.С., Закиров Ф.Т. Вакантные узлы в кристаллической решетке твердых растворов TiO-TiC // *Журнал неорганической химии*. 1967. Т. 12, № 7. P. 1743–1746.
178. Климашин Г.М., Козловский Л.В., Н.Я.Р. О некоторых структурных особенностях твердых растворов в системах TiC-TiN, TiC-TiO, TiN-TiO // *Журнал прикладной химии*. 1971. Т. 44, № 7. P. 1646–1648.
179. Jiang B., Xiao J., Huang K., Hou J., Jiao S., Zhu H. Experimental and first-principles study of Ti-C-O system: Interplay of thermodynamic and structural properties // *Journal of the American Ceramic Society*. 2017. Vol. 100, no. 5. P. 2253–2265. <http://doi.org/10.1111/jace.14613>
180. Réjasse F., Rapaud O., Trolliard G., Masson O., Maître A. Experimental investigation and thermodynamic evaluation of the C-O-Zr ternary system // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6, no. 102. P. 100122–100135. <http://doi.org/10.1039/c6ra21967e>
181. Vorozhtcov V.A., Almjashiev V.I., Stolyarova V.L. Modeling of the phase equilibria in the Zr-C-O system // XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2022): Book of Abstracts. Kazan, August 22–27, 2022. Kazan: Kazan Federal University, 2022. P. 193.
182. Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S., Bottomley D., Brissoneau L., Cheynet B., Fischer E., Journeau C., Kiselova M., Mezentsseva L., Piluso P., Wiss T. Improvement of the European thermodynamic database NUCLEA // *Progress in Nuclear Energy*. 2010. Vol. 52, no. 1. P. 84–96. <http://doi.org/10.1016/j.pnucene.2009.09.014>
183. Gendre M., Maître A., Trolliard G. Synthesis of zirconium oxycarbide (ZrCxOy) powders: Influence of stoichiometry on densification kinetics during spark plasma sintering and on mechanical properties // *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. Vol. 31, no. 13. P. 2377–2385. <http://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2011.05.037>
184. Pipon Y., Toulhoat N., Moncoffre N., Gutierrez G., Maître A., Gendre M. Influence of the Oxygen content on the thermal migration of Xenon in ZrCxO_{1-x} // *Journal of Nuclear Materials*. 2013. Vol. 440, no. 1–3. P. 546–552. <http://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.03.015>
185. Shakibi Nia N., Hauser D., Schlicker L., Gili A., Doran A., Gurlo A., Penner S., Kunze-Liebhäuser J. Zirconium oxycarbide: a highly stable catalyst material for electrochemical energy conversion // *ChemPhysChem*. 2019. Vol. 20, no. 22. P. 3067–3073. <http://doi.org/10.1002/cphc.201900539>
186. Réjasse F., Rapaud O., Trolliard G., Masson O., Maître A. Experimental investigation and thermodynamic evaluation of the C-Hf-O ternary system // *Journal of the American Ceramic Society*. 2017. Vol. 100, no. 8. P. 3757–3770. <http://doi.org/10.1111/jace.14901>
187. Kornilov A.N., Chelovskaya N.V., Zhelankin V.I., Shveikin G.P. Enthalpies of formation of hafnium carbides // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 1977. Vol. 9, no. 7. P. 629–642. [http://doi.org/10.1016/0021-9614\(77\)90088-X](http://doi.org/10.1016/0021-9614(77)90088-X)
188. Vidhya R., Antony M.P., Vasudeva Rao P.R., Viswanathan B. Enthalpy and Gibbs energy of formation of lanthanum dicarbide // *Journal of Nuclear Materials*. 2001. Vol. 295, no. 2–3. P. 221–227. [http://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00536-0](http://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00536-0)
189. Perevislov S.N., Sokolova T.V., Stolyarova V.L. The Ti₃SiC₂ max phases as promising materials for high temperature applications: Formation under various synthesis conditions // *Materials Chemistry and Physics*. 2021. Vol. 267. Art. 124625. <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124625>
190. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Perevislov S.N., Vorozhtcov V.A. Vaporization and thermodynamic properties of the MAX-phases containing ZrO₂ at high temperatures // XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2022): Book of Abstracts. Kazan, August 22–27, 2022. Kazan: Kazan Federal University, 2022. P. 314.
191. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A., Fedorova A.V., Selyutin A.A., Shilov A.L. Mass spectrometric thermodynamic study of the Fe₂O₃-TiO₂ system // *High Temperature*. 2023. Vol. 61, no. 6. P. 790–800. <http://doi.org/10.1134/S0018151X23060111> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Ворозцов В.А., Федорова А.В., Селютин А.А., Шилов А.Л. Масс-спектрометрическое термодинами-

- ческое исследование системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ // Теплофизика высоких температур. 2023. Т. 61, № 6. С. 859–870. <http://doi.org/10.31857/S0040364423060145>].
192. Jansson B., Jönsson B., Sundman B., Ågren J. The Thermo Calc project // *Thermochimica Acta*. 1993. Vol. 214, no. 1. P. 93–96. [http://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80042-9](http://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80042-9)
193. Журавлев В. Д. О расчете конфигурационной энтропии и энтальпии смешения высокоэнтропийных оксидов // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы — 2022», XIV Симпозиум «Термодинамика и материаловедение»: мат-лы XII Всерос. конф., 10–13 октября 2022 г. Екатеринбург: ДжиЛайм, 2022. С. 127–129.
194. Chen H. L., Mao H., Chen Q. Database development and Calphad calculations for high entropy alloys: Challenges, strategies, and tips // *Materials Chemistry and Physics*. 2018. Vol. 210. P. 279–290. <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.07.082>
195. Widom M. Modeling the structure and thermodynamics of high-entropy alloys // *Journal of Materials Research*. 2018. Vol. 33, no. 19. P. 2881–2898. <http://doi.org/10.1557/jmr.2018.222>
196. Bigdeli S., Kjellqvist L., Naraghi R., Höglund L., Larsson H., Jonsson T. Strategies for high-temperature corrosion simulations of Fe-based alloys using the Calphad approach: Part I // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2021. Vol. 42, no. 3. P. 403–418. <http://doi.org/10.1007/S11669-021-00893-X>
197. Зайцева О. В., Трофимов Е. А. Термодинамическая модель для описания высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферритов М-типа // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия*. 2022. Т. 14, № 3. С. 109–118. <http://doi.org/10.14529/chem220312>.
198. Saunders N., Miodownik A. P. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide. Vol. 1 / ed. by R. W. Cahn. Oxford: Pergamon Materials Series, 1998. 478 p.
199. Lukas H. L., Fries S. G., Sundman B. Computational thermodynamics: The Calphad method. New York: Cambridge University Press, 2007. 324 p. <http://doi.org/10.1017/CBO9780511804137>
200. Jung I. H., Van Ende M. A. Computational Thermodynamic Calculations: FactSage from CALPHAD Thermodynamic Database to Virtual Process Simulation // *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2020. Vol. 51, no. 5. P. 1851–1874. <http://doi.org/10.1007/s11663-020-01908-7>
201. Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci. Andersson J. O., Helander T., Höglund L., Shi P., Sundman B. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science // *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2002. Vol. 26, no. 2. P. 273–312. [http://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00037-8](http://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00037-8)
202. Bale C. W., Chartrand P., Degterov S. A., Eriksson G., Hack K., Ben Mahfoud R., Melançon J., Pelton A. D., Petersen S. FactSage thermochemical software and databases // *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2002. Vol. 26, no. 2. P. 189–228. [http://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00035-4](http://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00035-4)
203. Ansara I. Aims and Achievements of the Scientific Group Thermodata Europe // *Thermodynamic Modeling and Materials Data Engineering* / ed. J.-P. Caliste et al. Berlin; Heidelberg: Springer, 1998. P. 33–38.
204. NUCLEA: Thermodynamic database for nuclear applications. URL: <http://thermodata.online.fr/nuclea.html> (accessed: 30.03.2020).
205. Vorozhtcov V. A., Yurchenko D. A., Almjashv V. I., Stolyarova V. L. Phase equilibria in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ system: calculation and experiment // *Glass Physics and Chemistry*. 2021. Vol. 47, no. 5. P. 417–426. <http://doi.org/10.1134/S1087659621050175> [Ворожцов В. А., Юрченко Д. А., Альмяшев В. И., Столярова В. Л. Фазовые равновесия в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$: расчет и эксперимент // *Физика и химия стекла*. 2021. Т. 47, № 5. С. 504–517. <http://doi.org/10.31857/S0132665121050176>].
206. Vorozhtcov V. A., Almjashv V. I., Stolyarova V. L. Modeling of the phase equilibria in the Zr-C-O system // XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2022): Book of Abstracts. Kazan, August 22–27, 2022. Kazan: Kazan Federal University, 2022. P. 193.
207. Greca M. C., Emiliano J., Segadães A. M. Revised phase equilibrium relationships in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ // *Journal of the European Ceramic Society*. 1992. Vol. 9, no. 4. P. 271–283. [http://doi.org/10.1016/0955-2219\(92\)90062-I](http://doi.org/10.1016/0955-2219(92)90062-I)

208. Levin E. M., Robbins C. R., McMurdie H. F. Phase Diagrams for Ceramists. Ohio: American Ceramic Society, 1964. 600 p.
209. Vorozhtcov V. A., Almajashev V. I., Stolyarova V. L. Modeling of phase equilibria in the La_2O_3 - SrO - ZrO_2 system using the NUCLEA database // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2024. Vol. 69, no. 3. P. 420–433. <http://doi.org/10.1134/S0036023623602957> [Ворожцов В. А., Алямышев В. И., Столярова В. Л. Моделирование фазовых равновесий в системе La_2O_3 - SrO - ZrO_2 с привлечением базы данных NUCLEA // Журнал неорганической химии. 2024. Т. 69, № 3. С. 433–447. <http://doi.org/10.31857/S0044457X24030176>].
210. Gong W., Xie Y., Zhao Z., Li Y., Navrotsky A. Thermochemistry of the ZrO_2 - SrO system: From enthalpies of formation and heat capacities of the compounds to the phase diagram // Journal of the American Ceramic Society. 2020. Vol. 103, no. 2. P. 1425–1435. <http://doi.org/10.1111/jace.16812>
211. Ueta S., Aihara J., Yasuda A., Ishibashi H., Takayama T., Sawa K. Fabrication of uniform ZrC coating layer for the coated fuel particle of the very high temperature reactor // Journal of Nuclear Materials. 2008. Vol. 376, no. 2. P. 146–151. <http://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.02.068>
212. Kohler F. Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen // Monatshefte für Chemie. 1960. Vol. 91, no. 4. P. 738–740. <http://doi.org/10.1007/BF00899814>
213. Toop G. W. Predicting ternary activities using binary data // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1965. Vol. 233, no. 5. P. 850–855.
214. Redlich O., Kister A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions // Industrial and Engineering Chemistry. 1948. Vol. 40, no. 2. P. 345–348. <http://doi.org/10.1021/ie50458a036>
215. Wilson G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing // Journal of American Chemical Society. 1964. Vol. 86, no. 2. P. 127–130. <http://doi.org/10.1021/ja01056a002>
216. Orye R. V., Prausnitz J. M. Multicomponent equilibria: the Wilson equation // Industrial and Engineering Chemistry. 1965. Vol. 57, no. 5. P. 18–26. <http://doi.org/10.1021/ie50665a005>
217. Chartrand P., Pelton A. D. On the choice of “geometric” thermodynamic models // Journal of Phase Equilibria. 2000. Vol. 21, no. 2. P. 141–147. <http://doi.org/10.1361/105497100770340192>
218. Morachevskii A. G., Kolosova E. Y., Tsemekhman L. S., Tsybulov L. B. Application of Wilson’s method to the calculation of thermodynamic properties of liquid ternary metallic systems from the data on boundary binary systems // Russian Journal of Applied Chemistry. 2007. Vol. 80, no. 7. P. 1040–1044. <http://doi.org/10.1134/S107042720707004X> [Морачевский А. Г., Колосова Е., Цемехман Л. Ш., Цымбулов Л. Б. Применение метода Вильсона при расчете термодинамических свойств жидких тройных металлических систем по данным о граничных двойных системах // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, № 7. С. 1071–1076].
219. Morachevskii A. G., Kolosova E. Y., Tsybulov L. B., Tsemekhman L. S. Thermodynamic properties of liquid Cu-Ni-Co-Fe alloys // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2006. Vol. 80, no. 11. P. 1786–1789. <http://doi.org/10.1134/S0036024406110185> [Морачевский А. Г., Колосова Е., Цымбулов Л. Б., Цемехман Л. Ш. Термодинамические свойства расплавов системы Cu-Ni-Co-Fe // Журнал физической химии. 2006. Т. 80, № 11. С. 2006–2011].
220. Stolyarova V. L. High temperature mass spectrometric study of oxide systems and materials // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1993. Vol. 7, no. 11. P. 1022–1032. <http://doi.org/10.1002/rcm.1290071112>
221. Stolyarova V. L., Shornikov S. I., Ivaniv G. G., Shultz M. M. High temperature mass spectrometric study of multicomponent silicate systems // Proceedings of 4th International Conference on Molten Slags and Fluxes, Japan. June 8–11, 1992. Sendai: Iron and Steel Institute of Japan, 1992. P. 185–188. URL: <https://www.pyrometallurgy.co.za/MoltenSlags1992/> (accessed: 30.03.2020).
222. Kablov E. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Fabrichnaya O. B., Ilatovskaya M. O., Karachevtsev F. N. Vaporization and thermodynamics of ceramics based on the La_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 system studied by the high-temperature mass spectrometric method // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2018. Vol. 32, no. 9. P. 686–694. <http://doi.org/10.1002/rcm.8081>

223. Kablov E. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Karachevtsev F. N. Vaporization and thermodynamics of ceramics in the Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 system // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2019. Vol. 33, no. 19. P. 1537–1546. <http://doi.org/10.1002/rcm.8501>
224. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Shilov A. L., Karachevtsev F. N. Mass spectrometric study of ceramics in the Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 system at high temperatures // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2021. Vol. 35, no. 9. P. e9066. <http://doi.org/10.1002/rcm.9066>
225. Kablov E. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Shilov A. L., Karachevtsev F. N., Medvedev P. N. Vaporization and thermodynamics of ceramics in the Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 system // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2020. Vol. 34, no. 8. Art. e8693. <http://doi.org/10.1002/rcm.8693>
226. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Shemchuk D. V., Shilov A. L., Lopatin S. I., Almjashv V. I., Shuvaeva E. B., Kirillova S. A. High-temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties in the TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 system and modeling // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2022. Vol. 36, no. 19. Art. e9359. <http://doi.org/10.1002/RCM.9359>
227. Vorozhtcov V. A., Kirillova S. A., Shilov A. L., Lopatin S. I., Stolyarova V. L. The hafnia-based ceramics containing lanthana or samaria: Mass spectrometric study and calculation of the thermodynamic properties at high temperatures // *Materials Today Communications*. 2021. Vol. 29. Art. 102952. <http://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102952>
228. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Shilov A. L., Lopatin S. I., Shugurov S. M. Ceramics based on the Sm_2O_3 - Y_2O_3 and Sm_2O_3 - HfO_2 systems at high temperatures: Thermodynamics and modeling // *Materials Chemistry and Physics*. 2020. Vol. 252. Art. 123240. <http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123240>
229. Shilov A. L., Stolyarova V. L., Vorozhtsov V. A., Lopatin S. I., Shugurov S. M. Optimization of the thermodynamic properties of the Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 system at high temperatures by the Barker method // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 65, no. 5. P. 773–780. <http://doi.org/10.1134/S0036023620050216> [Шилов А. Л., Столярова В. Л., Ворожцов В. А., Лопатин С. И., Шугуров С. М. Оптимизация термодинамических свойств системы Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 при высоких температурах на основе метода Баркера // *Журнал неорганической химии*. 2020. Т. 65, № 5. С. 703–710. <http://doi.org/10.31857/S0044457X20050219>].
230. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A. The potential of the Wilson method in the calculation of the thermodynamic properties of oxide systems at high temperatures // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021. Vol. 66, no. 9. P. 1396–1404. <http://doi.org/10.1134/S0036023621090163> [Столярова В. Л., Ворожцов В. А. Возможности метода Вильсона для расчета термодинамических свойств оксидных систем при высоких температурах // *Журнал неорганической химии*. 2021. Т. 66, № 9. С. 1303–1313. <http://doi.org/10.31857/S0044457X21090166>].
231. Barker J. A. Cooperative orientation effects in solutions // *Journal of Chemical Physics*. 1952. Vol. 20, no. 10. P. 1526–1532. <http://doi.org/10.1063/1.1700209>
232. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Shilov A. L., Sokolova T. V. Thermodynamic approach for prediction of oxide materials properties at high temperatures // *Pure and Applied Chemistry*. 2020. Vol. 92, no. 8. P. 1259–1264. <http://doi.org/10.1515/pac-2019-1217>
233. Шульц М. М., Столярова В. Л., Иванов Г. Г. Термодинамические свойства расплавов и стекол в системе GeO_2 - SiO_2 // *Физика и химия стекла*. 1987. Т. 13, № 6. С. 830–838.
234. Столярова В. Л., Иванов Г. Г., Шульц М. М. Термодинамические свойства стекол и расплавов борогерманокремнеземной системы // *Доклады Академии наук СССР*. 1989. Т. 305, № 2. С. 383–386.
235. Stolyarova V. L., Shornikov S. I., Ivanov G. G., Shultz M. M. High temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties of the CaO - SiO_2 system // *Journal of the Electrochemical Society*. 1991. Vol. 138, no. 12. P. 3710–3714. <http://doi.org/10.1149/1.2085485>
236. Shilov A. L., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Vorozhtcov V. A., Kirillova S. A. High-temperature mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties of the TiO_2 - SiO_2 - ZrO_2 system // *Chemistry Select*. 2023. Vol. 9, no. 3. Art. e202302782. <http://doi.org/10.1002/slct.202302782>
237. Shilov A. L., Stolyar S. V., Stolyarova V. L., Ojovan M. I. The viscosity of Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 glasses and melts // *Glass Technology-European Journal of Glass Science and Technology. Part A*. 2019. Vol. 60, no. 4. P. 105–110. <http://doi.org/10.13036/17533546.60.4.016>

238. Шульц М. М., Иванов Г. Г., Столярова В. Л., Шахматкин Б. А. Расчет термодинамических свойств стеклообразующих расплавов систем $\text{B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ и $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12, № 4. С. 385–390.

239. Shilov A. L., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Vorozhtcov V. A. Thermodynamic properties of the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system studied by high temperature Knudsen effusion mass spectrometry and optimized using the Barker lattice theory // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 791. P. 1207–1212. <http://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.03.182>

240. Shilov A. L., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I. Thermodynamic description of the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ and $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ systems at high temperatures // Calphad. 2019. Vol. 65. P. 165–170. <http://doi.org/10.1016/J.CALPHAD.2019.03.001>

241. Kablov E. N., Shilov A. L., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Karachevtsev F. N., Lopatin S. I., Shugurov S. M. Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties in the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system at high temperatures // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2022. Vol. 36, no. 13. Art. e9306. <http://doi.org/10.1002/rcm.9306>

242. Vorozhtcov V. A., Stolyarova V. L., Shilov A. L., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Karachevtsev F. N. Thermodynamics and vaporization of the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system studied by Knudsen effusion mass spectrometry // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2021. Vol. 156. Art. 110156. <http://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110156>

243. Kablov E. N., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Vorozhtcov V. A., Karachevtsev F. N., Folomeikin Y. I. Mass spectrometric study of thermodynamic properties in the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ system at high temperatures // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2017. Vol. 31, no. 6. P. 538–546. <http://doi.org/10.1002/rcm.7809>

244. Kablov E. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Karachevtsev F. N. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system studied by KEMS // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 794. P. 606–614. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.208>

245. Vorozhtcov V. A., Stolyarova V. L. Semiempirical methods for calculating liquidus temperatures in oxide systems // Technical Physics. 2021. Vol. 66, no. 8. P. 958–968. <http://doi.org/10.1134/S1063784221060219> [Ворожцов В. А., Столярова В. Л. Полуэмпирические методы расчета температур ликвидуса в оксидных системах // Журнал технической физики. 2021. Т. 91, № 6. С. 904–914. <http://doi.org/10.21883/JTF.2021.06.50858.287-20>].

246. Vorozhtcov V. A., Pavelina M. E., Stolyarova V. L., Fedorova A. V., Sinelshchikova O. Y., Almajashev V. I. Liquidus temperatures in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system: Calculation and experiment // Ceramics International. 2025. Vol. 51, no. 1. P. 320–330. <http://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2024.10.463>

247. Фирсова В. А., Бубнова Р. С., Филатов С. К. Работа с базой данных тензора расширения — Tensorbase. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2020612656 (дата публикации: 28.02.2020).

Об авторе

СТОЛЯРОВА ВАЛЕНТИНА ЛЕОНИДОВНА

Академик РАН, профессор, доктор химических наук, профессор кафедры Общей и неорганической химии СПбГУ, руководитель научной группы Высокотемпературной химии оксидных систем и материалов, заведующая лабораторией Высокотемпературной химии гетерогенных процессов филиала ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» — Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова

Валентина Леонидовна Столярова родилась 20 января 1952 года в Ленинграде. Окончив школу в 1969 году с золотой медалью, она поступила на химический факультет Ленинградского государственного университета, с которым в дальнейшем была связана вся ее жизнь. В 1979 году Столярова В. Л. защитила кандидатскую диссертацию на тему «Исследование термодинамических свойств расплавов системы оксид натрия-оксид бора-диоксид германия» по специальности 02.00.04 «Физическая химия», в 1992 году — докторскую диссертацию на тему «Термодинамические свойства и процессы испарения оксидных расплавов и материалов» по той же специальности.

Закончив в 1979 году аспирантуру в Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова АН СССР (ИХС) под руководством академика Шульца М. М. и доцента Семенова Г. А. (ЛГУ), с 1979 по 2006 год Столярова В. Л. продолжила работу в ИХС как инженер, младший научный сотрудник, научный сотрудник, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник и заведующая лабораторией высокотемпературной химии гетерогенных процессов. Необходимо отметить, что в период с 1979 по 2006 год Валентина Леонидовна активно продолжала сотрудничество с лабораторией масс-спектрометрии кафедры общей и неорганической химии химического факультета СПбГУ, которой руководил канд. хим. наук, доцент Семенов Г. А. Итогом совместной работы явилась монография «Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем» Семенова Г. А. и Столяровой В. Л., изданная в 1990 году, которая получила премию СПбГУ за лучшую научную работу.

С 2006 года и по настоящее время Столярова В. Л. работает в должности профессора СПбГУ на кафедре общей и неорганической химии, возглавляя научную группу высокотемпературной химии оксидных систем и материалов. С 2019 года и по настоящее время продолжает по совместительству работу в ИХС как заведующая лабораторией высокотемпературной химии гетерогенных процессов.

В 1997 году Столярова В. Л. была избрана членом-корреспондентом Российской академии наук (РАН) по специальности физикохимия и технология неорганических материалов. В 2007 году Валентине Леонидовне было присвоено ученое звание профессора по специальности 02.00.04 «Физическая химия». В 2022 году была избрана академиком РАН по специальности «Физикохимия и технология неорганических материалов». В 2023 году решением Ученого совета СПбГУ была избрана почетным профессором СПбГУ.

С 1989 по 1993 год Столярова В. Л. активно участвовала в качестве ученого секретаря в работе Совета «Стекломатериалы» Государственного комитета по науке, высшей школе и технической политике СССР (Российской Федерации) и постоянной рабочей группы «Стекломатериалы», объединявшей участников стран социалистического лагеря. В насто-

ящее время является членом диссертационных советов Д 212.230.07 по физической химии и Д 212.230.12 по неорганической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), а также Д 002.107.01 (1.4.4. «Химические науки») Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова. С 2002 года и по настоящее время Столярова В. Л. является членом Северо-Западного отделения Научного совета по горению РАН, с 2022 года и по настоящее время — членом Научного совета по неорганической химии РАН, а также с 2024 года — не только членом Научного совета по физической химии РАН, но и председателем секции по химической термодинамике этого совета. С 2022 года и по настоящее время является членом Бюро Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук. С 2023 года и по настоящее время является членом Президиума СПбО РАН и руководителем Секции химических наук Объединенного научного совета по естественным наукам СПбО РАН.

С 2000 года Столярова В. Л. является членом Правления Санкт-Петербургского отделения Российского химического общества им. Д. И. Менделеева, а с 2022 года и по настоящее время — его председателем. С 2000 по 2022 год возглавляла секцию «Масс-спектрометрия» СПбО РХО им. Д. И. Менделеева и с 2015 по 2024 год — секцию «Физическая и коллоидная химия» этого общества, а также с 2016 по 2023 год экспертную комиссию по выбору Менделеевского чтеца СПбО РХО им. Д. И. Менделеева. С 2016 года по настоящее время Столярова В. Л. — член Правления РХО им. Д. И. Менделеева.

Столярова В. Л. принимает участие в работе редколлегий ведущих рецензируемых научных изданий, являясь членом редколлегии журнала «Физика и химия стекла» с 2001 по 2006 год, а в настоящее время, с 2004 года, — журнала «Общая химия», журнала «Неорганическая химия» с 2018 года, научно-технического сборника «Технология обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок» НИТИ им. А. П. Александрова с 2021 года и журнала «Химическая физика» с 2023 года.

Столярова В. Л. активно участвует в преподавательской деятельности. В настоящее время в Институте химии СПбГУ читает курсы лекций «Физико-химические основы материаловедения», «Масс-спектральные термодинамические исследования», «Высокотемпературная химия неорганических и координационных соединений», «Неорганические материалы», «Принципы и концепции современной химии», «Перспективные материалы при высоких температурах», причем два из них на английском языке. Под ее руководством выполнено пять кандидатских диссертаций и значительное число дипломных работ. С 1993 по 1999 год Валентина Леонидовна работала и преподавала в качестве приглашенного профессора в Отделе теоретической металлургии Королевского института технологий (КТН) в Стокгольме (Швеция), где под ее руководством также выполнялись дипломные и диссертационные исследования, а также были прочитаны курсы лекций по высокотемпературной масс-спектрометрии. Впервые в Скандинавии Столяровой В. Л. были разработаны и созданы две модификации масс-спектрометров для проведения высокотемпературных термодинамических исследований с использованием блока многокамерных испарителей на базе квадрупольного масс-спектрометра QMS 420 фирмы Бальцерс. В этот же период Столярова В. Л. работала также и в Отделе безопасности атомных реакторов Королевского института технологий в качестве консультанта.

Успехи в науке и преподавании обеспечили Столяровой В. Л. широкое международное признание. Она неоднократно выступала с приглашенными лекциями в ведущих научных центрах за рубежом, среди которых Национальный институт стандартов технологии (1989 г., США); Nippon Steel Corporation, Университет Хоккайдо, Университет Токуо, Университет Васэда (1992 г., Япония); Национальная лаборатория им. Лоуренса в Беркли, Университет Калифорнии, Университет Канзаса, Исследовательский центр IBM им. Томаса Дж. Уотсона (1992 г., США); Университет технологии Хельсинки (1995 г., Финляндия); НАСА: Исследовательский центр Гленна (1995 г., США); Университет Толедо (1995 г., США); Научный центр в Юлихе (1997 г., Германия); Лаборатория Ангстрема, Университет Уппсала (1997 г., Швеция);

Университет Шеффилда (2003 г., Великобритания); Пекинский университет (2012 г., Китай); Агентство по атомной энергии Организации экономического содействия и развития (2018, 2019 гг., Франция); Токийский технологический институт (2018 г., Япония); Харбинский технологический институт (2023, 2024 гг., Китай). В 2024 году Столяровой В. Л. было присвоено звание Почетного профессора Харбинского технологического института. В 1997 году она была принята в члены Общества TMS (The Minerals, Metals and Materials Society, USA), США, а с 2016 года она является членом Международной ассоциации по перспективным материалам (International Association of Advanced Materials). С 2000 по 2004 годы Столярова В. Л. представляла ученых Российской Федерации в Правлении Международного масс-спектрометрического общества. С 2001 по 2006 годы являлась председателем Национальной комиссии по стеклу и членом Правления Международной комиссии по стеклу. С 2018 по 2022 год представляла нашу страну в Научном совете TCOFF (Thermodynamic Characterization of Fuel Debris and Fission Products Based on Scenario Analysis of Severe Accident Progression at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station) Агентства по атомной энергии Организации экономического содействия и развития.

Столярова В. Л. — известный специалист и организатор работ в области высокотемпературных масс-спектрометрических исследований оксидных систем и неорганических материалов. Среди основных достижений Столяровой В. Л. создание единой концепции прогнозирования термодинамических свойств и процессов испарения оксидных расплавов — основы оксидных материалов: стекол, керамики, покрытий. Столяровой В. Л. получен значительный объем экспериментальных данных о процессах испарения и термодинамических свойствах силикатных, боратных, фосфатных, германатных, цирконатных, гафнатных систем и материалов при высоких температурах. Благодаря этим исследованиям были впервые найдены оптимальные составы стекол для захоронения радиоактивных отходов с наименьшей летучестью, разработаны различные типы высокотемпературных защитных покрытий для космической и авиационной техники, включая участие в разработке покрытий для космического корабля «Буран», рекомендации по отработке технологии получения особо чистого кварцевого стекла, выбору оптимальных условий синтеза стекол и керамики при длительной эксплуатации при высоких температурах. Результаты, полученные Столяровой В. Л., актуальны и востребованы в работах, связанных с прогнозированием поведения оксидных материалов в экстремальных условиях при протекании высокотемпературных процессов с участием газовой фазы в ядерной энергетике, металлургии и при решении экологических задач.

Значительный объем экспериментальных исследований и теоретических подходов, разработанных для физико-химического описания, а также прогнозирования термодинамических свойств и фазовых равновесий оксидных систем при высоких температурах, нашел отражение в 560 публикациях Столяровой В. Л., среди которых две монографии, двенадцать обзоров, три учебных пособия и четыре патента.

Научные достижения Столяровой В. Л. отмечены премиями Международного научного фонда (1993 г.) и международной Соросовской программой образования в области точных наук (2004 г.); стипендиями Шведского института (1993 г.), Королевской академии наук Швеции (1994–1997) и фонда Wenner-Gren (Швеция, 1998); двумя дипломами Международной академической издательской компании «Наука, Интерпериодика» за лучшую публикацию в издаваемых ею журналах (2003, 2013 гг.); благодарностью Президиума РАН; с 2014 по 2024 год похвальными грамотами издательства Elsevier за рецензирование в журналах *Journal of Chemical Thermodynamics*, *Thermochimica acta*, *Journal of Alloys and Compounds*, *Materials Physics and Chemistry*, *Journal of Molecular Liquids*, *SoftwareX*, *Calphad*, а также издательства Wiley за рецензирование в журналах *Rapid Communications in Mass Spectrometry* и *Journal of American Ceramic Society*. Столярова В. Л. отмечена дипломами победителя Конкурса наиболее актуальных статей за 2020 год «Выбор Главного редактора» «Журнала неорганической химии» и издательством John Wiley & Sons за самую цитируемую статью 2020–2021 годов в журнале *Rapid Communications in Mass Spectrometry*.

В 2005 году Столярова В. Л. награждена медалью «В память 300-летия Санкт-Петербурга», а в 2024 году медалью «190 лет со дня рождения Д. И. Менделеева», медалью «300 лет Российской академии наук» и медалью Ордена «За заслуги перед Отечеством II степени».

Столярова В. Л. неоднократно возглавляла научные проекты, выполняемые при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Российского научного фонда и Министерства образования и науки Российской Федерации, причем не только с участием отечественных исследователей, но и ученых из Армении, Японии и Китая. Под руководством Столяровой В. Л. были выполнены также и международные контракты с фирмой Pittsburgh Plate Glass (2006 г.), с Агентством экологической безопасности Швеции (2009–2010 гг.), с Агентством по атомной энергии Организации экономического содействия и развития (2019–2020 гг.).

Под руководством Столяровой В. Л. как председателя и сопредседателя оргкомитета проведены следующие конференции с международным участием: X Всероссийская конференция «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов» с международным участием, 25–28 сентября 2023 года, Санкт-Петербург; XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы — 2024», 16–20 сентября 2024 года, Санкт-Петербург; XXIV Международная конференция по химической термодинамике в России (RCCT-2024), 1–5 июля 2024 года, Иваново, и XVI Симпозиум «Термодинамика и материаловедение» с международным участием 30 июня — 4 июля 2025 года, Санкт-Петербург. Столярова В. Л. являлась членом оргкомитетов и программных комитетов следующих известных международных конференций:

- IX–XI, XVI Международные конференции по высокотемпературной химии материалов, High Temperature Materials Chemistry (1997, 2000, 2003, 2018 гг.);
- Международный конгресс по стеклу (2001 г.);
- XV и XVI Международные конференции по масс-спектрометрии (2000, 2003 гг.);
- XIV–XXIII Международные конференции по химической термодинамике в России RCCT (2003, 2005, 2007, 2009, 2011, 2013, 2015, 2017, 2019, 2022 гг.);
- I и II Международные симпозиумы по масс-спектрометрии (1990, 2003 гг.);
- II Международная конференция по масс-спектрометрии (2005 г.);
- Fray International Symposium, Cancun, Mexico (2011 г.);
- Международная конференция «Innovations in Mass Spectrometry Instrumentation Conference», Санкт-Петербург (июль 2013 г.);
- Вторая Международная конференция «Инновации в масс-спектрометрии: приборы и методы (2016 г.);
- I–V Международные школы-конференции «Фундаментальные вопросы масс-спектрометрии и ее аналитические применения» (2005, 2007, 2009, 2011, 2013 гг.);
- Shechtman International Symposium, Cancun, Mexico (June 29 — July 4, 2014);
- International Conference of Non-Ferrous Metals, Wisla, Poland (June 4–6, 2014);
- Всероссийская молодежная конференция-школа с международным участием «Достижения и проблемы современной химии», Санкт-Петербург (10–13 ноября 2014 г.);
- Термодинамика и материаловедение: X Всероссийский семинар с международным участием, Санкт-Петербург (7–11 сентября 2015 г.);
- 2015 International Conference on Glass Science and Technology (GST 2015), Shanghai, China (July 19–21, 2015);
- The 2nd International Conference on Glass Science and Technology (GST 2016), Suzhou, China (July 25–27, 2016);
- The 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, Seattle, Washington, USA (May 22–25, 2016);
- XII симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Санкт-Петербург (21–27 мая 2018 г.);
- Advanced Materials World Congress 2018, AMWC 2018, Singapore (February 4–8, 2018);

— 16th IUPAC High Temperature Material Chemistry Conference, HTMC-XVI, Ekaterinburg (July 2–6, 2018);

— IV и V Всероссийские конференции с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов», Апатиты (2023 г.);

— 15-й симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск (2023);

— XXI–XXIII Молодежные научные конференции с международным участием «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (2023–2025 гг.);

— Третья Российская конференция с международным участием «Стекло: наука и практика» GlasSP2021 (2021 г.);

— Научная школа-конференция с международным участием для молодых ученых «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства» GlasSPSchool (2022, 2024, 2025 гг.).

Основные публикации

• Shultz M.M., Stolyarova V.L., Semenov G.A. Mass spectrometric study of thermodynamic properties and vaporization processes in the $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ glass forming melts // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1980. Vol. 38–39. P. 581–586. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90499-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90499-8)

• Stolyarova V.L. High temperature mass spectrometric study of oxide systems and materials // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1993. Vol. 7, no. 11. P. 1022–1032. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290071112>

• Stolyarova V.L., Archakov I. Yu., Shultz M.M., Gordeev I. Yu., Yakushin M.I. Vaporization processes of borosilicate coatings studied by high temperature mass spectrometry and using induction plasma generator // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1993. Vol. 7, no. 3. P. 127–131. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290070203>

• Stolyarova V.L., Semenov G.A. Mass spectrometric study of vaporization processes of oxide systems / ed. by J. H. Beynon. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 434 p.

• Stolyarova V.L. A mass spectrometric study of the thermodynamic properties of oxide melts // *Glass Physics and Chemistry*. 2001. Vol. 27, no. 1. P. 3–15. <https://doi.org/10.1023/A:1009599502138>

• Столярова В.Л., Плотноков Е.Н. Процессы испарения и термодинамические свойства оксидных систем при высоких температурах: экспериментальное исследование и моделирование // *Физика и химия стекла*. 2005. Т. 31, № 1. С. 40–57.

• Stolyarova V.L. Thermodynamic properties and structure of ternary silicate glass-forming melts: experimental studies and modeling // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. Vol. 354, no. 12–13. P. 1373–1377. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.087>

• Stolyarova V.L. Vaporization processes and thermodynamic properties of oxide systems studied by high temperature mass spectrometry // *ECS Transactions*. 2013. Vol. 46, no. 1. P. 55–67. <https://doi.org/10.1149/04601.0055est>

• Stolyarova V.L., Shilov A. L. Application of the Barker lattice theory to modeling of thermodynamic properties of $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ melts // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2013. Vol. 366, no. 1. P. 6–12. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.01.036>

• Stolyarova V.L. High temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties and vaporization processes of oxide systems: Experiment and modeling // *The Open Thermodynamics Journal*. 2013. Vol. 7. Special Issue. P. 57–70. <https://doi.org/10.2174/1874396X01307010057>

• Stolyarova V.L. Vaporization and thermodynamics of glass-forming oxide melts: mass spectrometric study and modeling // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 2015. Vol. 3, no. 7. P. 81–86. <https://doi.org/10.4236/msce.2015.37009>

- Stolyarova V.L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials // Russian Chemical Reviews. 2016. Vol. 85, no. 1. P. 60–80. <https://doi.org/10.1070/RCR4549>
- Stolyarova V.L. Vaporization and thermodynamics of glasses and glass-forming melts in ternary oxide systems // Applied Solid State Chemistry. 2017, no. 1. P. 26–30. <https://doi.org/10.18572/2619-0141-2017-1-1-26-30>
- Stolyarova V.L. Review KEMS 2012 till 2017 // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2019. Vol. 64. P. 258–266. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.12.013>
- Stolyarova V.L., Vorozhtcov V. A., Masaki K., Costa D. High-temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties in the $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ system // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2020. Vol. 34, no. 19. Art. e8862. <https://doi.org/10.1002/rcm.8862>
- Stolyarova V.L., Vorozhtcov V. A. High temperature study of oxide systems: thermal analysis and Knudsen effusion mass spectrometry // Russian Journal of Physical Chemistry. A. 2020. Vol. 94, no. 13. P. 17–24. <https://doi.org/10.1134/S0036024420130257>
- Stolyarova V.L., Vorozhtcov V. A. The Potential of the Wilson Method in the Calculation of the Thermodynamic Properties of Oxide Systems at High Temperatures // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021. Vol. 66, no. 9. P. 1396–1404. <https://doi.org/10.1134/S0036023621090163>
- Perevislov S.N., Sokolova T.V., Stolyarova V.L. The Ti_3SiC_2 max phases as promising materials for high temperature applications: Formation under various synthesis conditions // Materials Chemistry and Physics. 2021. Vol. 267. Art. 124625. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124625>
- Vorozhtcov V. A. Stolyarova V.L. Semiempirical Methods for calculating liquidus temperatures in Oxide Systems // Technical Physics. 2021. Vol. 66, no. 6. P. 872–882.
- Stolyarova V.L., Vorozhtcov V. A. High temperature behavior of oxide systems containing rare earth elements // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2022. Vol. 56, no. 4. P. 600–608. <https://doi.org/10.1134/S0040579522040170>
- Stolyarova V.L., Shilov A.L., Sokolova T.V., Kurata M., Costa D. Thermodynamics and vaporization of Cs-, Sr-, Ba-containing oxide systems valid for nuclear safety problems // Russian Chemical Reviews. 2023. Vol. 92, no. 5. RCR5059. <https://doi.org/10.57634/RCR5059>
- Vorozhtcov V. A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shilov A.L. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization of oxycarbide MAX phase ceramics // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2024. Vol. 69, no. 3. P. 434–448. <https://doi.org/10.1134/S0036023623603045>
- Jacobson N. S., Colle J.-Y., Stolyarova V.L., Markus T., Nuta I. Knudsen Effusion Mass Spectrometry: Current and Future Approaches // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2024. V. 38, no. 14. Art. e9744. <https://doi.org/10.1002/rcm.9744>
- Vorozhtcov V. A., Almjashhev V.I., Stolyarova V.L. Modeling of phase equilibria in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-ZrO}_2$ system using NUCLEA Database // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2024. Vol. 69, no. 3. P. 420–433. <https://doi.org/10.1131/S0036023623623602957>
- Stolyarova V.L., Shilov A.L., Vorozhtcov V. A. Development of the high-temperature Knudsen effusion mass spectrometry in the Nordic countries // Steel Research International. 2024. Art. 2400427. <https://doi.org/10.1002/srin.202400427>
- Stolyarova V.L., Vasileva I. I., Vorozhtcov V. A., Sokolova T. V. Prospects for the development of materials based on high-entropy oxides, carbides, and oxycarbides stable at high temperatures // Russian Chemical Reviews. 2025. Vol. 94, no. 2. RCR5156. <https://doi.org/10.59761/RCR5156>
- Столярова В.Л., Шилов А.Л. Перспективы развития высокотемпературной масс-спектрометрии для изучения неорганических материалов // Научное приборостроение. 2025. Т. 35, № 1. С. 22–40.
- Stolyarova V.L., Vorozhtcov V. A. Thermal stability of hafnia-containing ceramics for high temperature coatings // Acta Astronautica. 2025. Vol. 229. P. 866–873. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2025.02.007>

Список научных трудов Столяровой В. Л.

1. Столярова В. Л., Амброк А. Г., Николаев Е. Н., Семенов Г. А., Определение коэффициентов испарения компонентов в системе B_2O_3 - GeO_2 // Физика и химия стекла. 1977. Т. 3, № 6. С. 635–637.
2. Столярова В. Л. Исследование процессов испарения стеклообразующих расплавов системы GeO_2 - B_2O_3 масс-спектрометрическим методом // Современные проблемы неорганической химии. ЛГУ, Ленинград, депонировано ОНИИТЭХИМ 2215/78, Черкассы, 1978. С. 88–92.
3. Шульц М. М., Столярова В. Л., Семенов Г. А. Исследование термодинамических свойств расплавов системы GeO_2 - B_2O_3 масс-спектрометрическим методом // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4, № 6. С. 653–661.
4. Шульц М. М., Столярова В. Л., Семенов Г. А. Исследование термодинамических свойств расплавов в системе диоксид германия-метагерманат натрия масс-спектрометрическим методом // Тезисы научных сообщений III Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч. 3. Свердловск: Урал. науч. центр Акад. наук СССР, 1978. С. 160–163.
5. Столярова В. Л., Семенов Г. А. Исследование термодинамических свойств системы Na_2O - B_2O_3 - GeO_2 масс-спектрометрическим методом // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5, № 1. С. 127–128.
6. Шульц М. М., Столярова В. Л., Семенов Г. А. Исследование термодинамических свойств расплавов системы $2NaBO_2$ - B_2O_3 масс-спектрометрическим методом // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5, № 1. С. 42–51.
7. Шульц М. М., Столярова В. Л., Семенов Г. А. Термодинамические функции расплавов системы Na_2O - B_2O_3 - GeO_2 // Доклады Академии наук СССР. 1979. Т. 246, № 1. С. 154–156.
8. Шульц М. М., Семенов Г. А., Столярова В. Л. Исследование термодинамических свойств расплавов системы Na_2O - B_2O_3 - GeO_2 масс-спектрометрическим методом // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15, № 6. С. 1002–1007.
9. Шульц М. М., Семенов Г. А., Столярова В. Л., Шахматкин Б. А. Термодинамические функции в системе Na_2O - GeO_2 при температурах 1330–1540 К // Физика и химия стекла. 1979. Т. 5, № 6. С. 651–658.
10. Столярова В. Л. Исследование термодинамических свойств расплавов системы оксид натрия-оксид бора-диоксид германия: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1979. 18 с.
11. Shultz M. M., Stolyarova V. L., Semenov G. A. Mass spectrometric study of thermodynamic properties and vaporization processes in the Na_2O - B_2O_3 - GeO_2 glass forming melts // Journal of Non-Crystalline Solids. 1980. Vol. 38–39. P. 581–586. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(80\)90499-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90499-8)
12. Столярова В. Л., Черемисин И. И., Боганов А. Г. Определение значений термодинамических функций щелочных оксидов в SiO_2 при максимальном разбавлении // VIII Всесоюзная конференция по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Ч. 2. Л.: Наука, 1983. С. 220–222.
13. Столярова В. Л., Черемисин И. И., Боганов А. Г. Исследование испарения примесей, содержащихся в SiO_2 , масс-спектрометрическим методом // Краткие тезисы докладов V Всесоюзной конференции по кварцевому стеклу. М., 1983. С. 144–146.
14. Столярова В. Л., Шульц М. М., Шахматкин Б. А., Иванов Г. Г. Исследование термодинамических свойств расплавов системы B_2O_3 - SiO_2 масс-спектрометрическим методом // Тезисы научных сообщений V Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч. 3. Свердловск, 21–23 сентября 1983 г. Свердловск: Урал. науч. центр Акад. наук СССР, 1983. С. 226.
15. Боганов А. Г., Черемисин И. И., Столярова В. Л. Усовершенствование ионного источника масс-спектрометра МС-1301 // Приборы и техника эксперимента. 1984, № 4. С. 147–149.

16. Шульц М. М., Иванов Г. Г., Столярова В. Л., Шахматкин Б. А. Изучение термодинамических свойств системы $B_2O_3-SiO_2$ при высоких температурах // Структура и свойства шлаковых расплавов. Т. 1. Курган, 1984. С. 42–46.

17. Shultz M. M., Stolyarova V. L., Semenov G. A., Ivanov G. G. High temperature mass spectrometric study of thermodynamic functions in glass-forming melts // *Advances in Mass Spectrometry: Proceedings of the 10th International Mass Spectrometry Conference*. Vol. 10. Swansea, Wales, UK, September 9–13, 1985 / ed. by J. F. J. Todd. Chichester: John Wiley & Sons, 1986. P. 263.

18. Шульц М. М., Иванов Г. Г., Столярова В. Л. Расчет термодинамических свойств расплавов системы GeO_2-SiO_2 // Применение результатов физико-химических исследований металлургических и шлаковых расплавов для разработки металлургических технологий. Свердловск: Урал. науч. центр. Акад. наук СССР, 1985. С. 22.

19. Шульц М. М., Столярова В. Л., Иванов Г. Г. Исследование термодинамических свойств расплавов и стекол системы Na_2O-SiO_2 масс-спектрометрическим методом // Высокотемпературная физическая химия и электрохимия: тез. докл. IV Урал. конф. по высокотемпературной физической химии и электрохимии, посвящ. 40-летию Победы. Ч. 1. Пермь, 30–31 октября 1985 г. Свердловск: Урал. науч. центр Акад. наук СССР, 1985. С. 19–20.

20. Шульц М. М., Иванов Г. Г., Столярова В. Л. Изучение термодинамических свойств компонентов системы $B_2O_3-GeO_2-SiO_2$ // XI Всесоюзная конференция по калориметрии и химической термодинамике: тез. докл. Ч. 1. Новосибирск, 17–19 июня 1986 г. Новосибирск, 1986. С. 130–131.

21. Кулигина Л. А., Семенов Г. А., Столярова В. Л. Масс-спектрометрическое исследование газообразного хрома та таллия // Журнал общей химии. 1986. Т. 56, № 8. С. 1678–1684.

22. Шульц М. М., Столярова В. Л., Иванов Г. Г. Изучение испарения силикатных стекол методом высокотемпературной масс-спектрометрии // Строение и свойства силикатных и оксидных систем: тез. докл. Третьего чехословац.-совет. симп., Смоленице, 15–19 сентября 1986 г. Братислава, 1986. С. 136–138.

23. Боганов А. Г., Столярова В. Л., Черемисин И. И. Изучение испарения примесей, содержащихся в SiO_2 , масс-спектрометрическим методом // VIII Всесоюзное совещание по стеклообразному состоянию: тез. докл., Ленинград, 28–31 октября 1986 г. Л., 1986. С. 101–102.

24. Шульц М. М., Иванов Г. Г., Столярова В. Л. Применение метода Баркера для расчета термодинамических свойств расплавов двух оксидов-стеклообразователей // VI Всесоюзная конференция по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов: тез. науч. сообщ. Ч. 3. Свердловск, 17–19 сентября 1986 г. Свердловск, 1986. С. 103–104.

25. Шульц М. М., Иванов Г. Г., Столярова В. Л. Определение термодинамических функций тройных систем высокотемпературной масс-спектрометрией // IV Всесоюзная конференция по масс-спектрометрии: тез. докл., Сумы, 16–21 июня 1986 г. Сумы, 1986. С. 57–58.

26. Шульц М. М., Иванов Г. Г., Столярова В. Л., Шахматкин Б. А. Термодинамические свойства расплавов и стекол системы $B_2O_3-SiO_2$ // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12, № 3. С. 285–292.

27. Шульц М. М., Иванов Г. Г., Столярова В. Л. Расчет термодинамических свойств расплавов, состоящих из двух стеклообразователей // Стеклообразное состояние: тр. VIII Всесоюз. совещ., Ленинград, 28–31 октября 1986 г. / Акад. наук СССР, Ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова; отв. ред. Е. А. Порай-Кошиц. Л.: Наука, 1986. С. 446–447.

28. Шульц М. М., Иванов Г. Г., Столярова В. Л., Шахматкин Б. А. Расчет термодинамических свойств стеклообразующих расплавов $B_2O_3-GeO_2$ и $B_2O_3-SiO_2$ // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12, № 4. С. 385–390.

29. Шульц М. М., Столярова В. Л., Иванов Г. Г. Изучение термодинамических свойств расплавов и стекол системы GeO_2-SiO_2 методом высокотемпературной масс-спектрометрии // VI Всесоюзная конференция по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов: тез. науч. сообщ. Ч. 3. Свердловск, 17–19 сентября 1986 г. Свердловск, 1986. С. 45–47.

30. Shultz M. M., Stolyarova V. L., Semenov G. A., Ivanov G. G. High temperature mass spectrometric study of glass-forming melts // *Advances in Mass Spectrometry* — 1985. Part B. Chichester; New York: John Wiley & Sons, 1986. P. 997–998.

31. Shultz M. M., Ivanov G. G., Stolyarova V. L., Semenov G. A. High temperature mass spectrometric study of the thermodynamic properties of glasses in the systems Na_2O-SiO_2 and GeO_2-SiO_2 // XIV

International Congress on Glass: collected papers, New Delhi, 1986. Calcutta: Indian Ceramic Society, 1986. P. 268.

32. Боганов А. Г., Столярова В. Л., Черемисин И. И. Изучение испарения примесей в кремне-земле масс-спектрометрическим методом // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13, № 2. С. 242–246.

33. Шульц М. М., Столярова В. Л., Иванов Г. Г. Исследование термодинамических свойств расплавов и стекол системы $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ масс-спектрометрическим методом // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13, № 2. С. 168–172.

34. Лукьянова Н. А., Столярова В. Л., Цехомская Т. С., Чуркина Е. В. Некоторые аспекты применения боросиликатных расплавов в термической обработке керамических материалов // Электронная техника. Серия 6. Материалы. 1988. С. 65–67.

35. Шульц М. М., Столярова В. Л., Иванов Г. Г. Термодинамические свойства расплавов и стекол системы $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 1987. Т. 13, № 6. С. 830–838.

36. Иванов Г. Г., Столярова В. Л., Шульц М. М. Применение решеточных моделей для расчета термодинамических свойств стеклообразующих расплавов // Тезисы докладов семинара «Строение и природа металлических и неметаллических стекол», Ижевск, 20–23 октября 1987 г. Ижевск, 1987. С. 6.

37. Шульц М. М., Столярова В. Л. Применение метода высокотемпературной масс-спектрометрии для исследования ионных стеклообразующих расплавов // IX Всесоюзная конференция по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов: тез. докл. Т. 1. Свердловск, 20–22 октября 1987 г. Свердловск, 1987. С. 224–225.

38. Шульц М. М., Иванов Г. Г., Столярова В. Л. Прогнозирование термодинамических свойств расплавов бинарных стеклообразующих оксидов // Доклады Академии наук СССР. 1987. Т. 292, № 5. С. 1198–1202.

39. Арчаков И. Ю., Столярова В. Л. Исследование испарения некоторых боросиликатных стекол методом высокотемпературной масс-спектрометрии // Физика и химия стекла. 1988. Т. 14, № 3. С. 440–444.

40. Вовк О. М., Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н., Столярова В. Л., Шахматкин Б. А., Рахимов В. И. Определение термодинамических свойств в натриево-силикатной системе методом ионно-молекулярных равновесий // Физика и химия стекла. 1988. Т. 14, № 2. С. 218–225.

41. Вовк О. М., Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н., Столярова В. Л., Шахматкин Б. А., Рахимов В. И. Применение метода ионно-молекулярных равновесий для определения активности щелочного оксида в натриево-силикатных расплавах // Физика и химия стекла. 1988. Т. 14, № 3. С. 453–462.

42. Stolyarova V. L., Ivanov G. G., Shultz M. M. Mass spectrometric study and calculation of thermodynamic properties of melts of the $\text{B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ system // XI International Mass Spectrometric Conference. Bordeaux, France. 1988. P. WEM 24.

43. Stolyarova V. L., Ivanov G. G., Shultz M. M. Mass spectrometric study and calculation of thermodynamic properties of melts of the $\text{B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ system // Advances in Mass Spectrometry. 1988. Part B. Chichester; New York: John Wiley & Sons, 1988. P. 1021–1022.

44. Шульц М. М., Столярова В. Л., Иванов Г. Г. Расчет парциальных давлений пара компонентов в силикатных системах // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов: тез. докл. VI Всесоюз. совещ., Ленинград, 19–21 апреля 1988 г. Л., 1988. С. 420–421.

45. Столярова В. Л., Шульц М. М. Исследование термодинамических свойств шлаковых расплавов методом высокотемпературной масс-спектрометрии // Всесоюзное межотраслевое совещание «Базы физико-химических и технологических данных для оптимизации металлургических технологий»: сб. тез. Днепропетровск, 1988. С. 215–225.

46. Stolyarova V. L., Shultz M. M., Ivanov G. G. Method of calculation of thermodynamic properties of glasses and fluxes // XV Conference of Silicate Industry and Silica Science: SILICONF-88. Budapest, 1988. P. 61–62.

47. Stolyarova V. L., Rakhimov V. I., Shultz M. M. Oxide melts evaporation regularities with regard to the acid-base concept // Proceedings of the 10th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics. Part II. Prague, Czechoslovakia, 1988. P. A3.

48. Столярова В. Л., Иванов Г. Г., Шульц М. М. Термодинамические свойства стекол и расплавов борогерманокремнеземной системы // Доклады Академии наук СССР. 1989. Т. 305, № 2. С. 383–386.

49. Stolyarova V.L., Archakov I.Yu., Shultz M.M. Mass spectrometric study of vaporization behavior and thermodynamic properties of the $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ system // International Symposium on Thermochemistry and Chemical Processing: Book of Abstracts. Kalpakam, 1989. P. 85.

50. Stolyarova V.L., Archakov I.Yu., Shultz M.M. High temperature mass spectrometric study of the thermodynamic properties of borosilicate system // 6th International Conference on high temperature chemistry of inorganic materials. Gaithersburg: National Institute of Standards & Technology, 1989. P. 2.32/2C.

51. Столярова В.Л. Применение ЭВМ в научных исследованиях и разработках // VI Международная конференция по высокотемпературной химии неорганических материалов. Днепропетровск: Черметинформация, 1989. С. 11.

52. Stolyarova V.L. Mass spectrometric study and calculation of thermodynamic properties of glass-forming oxide systems // 6th International Conference on high temperature chemistry of inorganic materials. Gaithersburg: National Institute of Standards & Technology, 1989. P. 2.18/2C.

53. Арчаков И.Ю., Столярова В.Л., Сазонова М.В., Шульц М.М. Масс-спектрометрическое исследование высокотемпературного покрытия на основе системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и дисилицида молибдена для защиты углеродных материалов // Тезисы докладов Всесоюзной конференции по углеродным материалам. Киржач, 1989. М., 1989. С. 124–125.

54. Шульц М.М., Рахимов В.И., Столярова В.Л. Основность и летучесть оксидных материалов при высоких температурах // XIV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: реф. докл. и сообщ. М., 1989. С. 197.

55. Арчаков И.Ю., Столярова В.Л., Шульц М.М. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств системы $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ // V Уральская конференция по высокотемпературной физической химии и электрохимии: тез. докл. Т. 1. Свердловск, 31 октябрь — 2 ноябрь 1989 г. Свердловск, 1989. С. 11.

56. Шульц М.М., Шорников С.И., Столярова В.Л., Иванов Г.Г., Бондарь И.А., Мальшиков А.Е. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств системы $\text{GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ // V Уральская конференция по высокотемпературной физической химии и электрохимии: тез. докл. Т. 1. Свердловск, 31 октябрь — 2 ноябрь 1989 г. Свердловск, 1989. С. 279.

57. Shultz M.M., Rakhimov V.I., Stolyarova V.L. Basicity and volatility of oxide systems at high temperatures // 32nd IUPAC Congress: Book of Abstracts. Stockholm, August 2–7, 1989. Stockholm, 1989. P. 121.

58. Ivanov G.G., Stolyarova V.L. Correlation between structure and thermodynamic properties of glass-forming melts // Glass'89: Proceedings of the XV International Congress on Glass. Vol. 1a. Leningrad, July 3–7, 1989. Leningrad: Nauka Publ., 1989. P. 138–143 [Иванов Г.Г., Столярова В.Л. Связь структуры и термодинамических свойств стеклообразующих расплавов // Glass'89: Proceedings of the XV International Congress on Glass. Vol. 1a. Leningrad, July 3–7, 1989. Л.: Наука, 1989. С. 138–143].

59. Shultz M.M., Stolyarova V.L., Archakov I.Yu. Acid-base concept of vaporization of glass-forming melts // Glass'89: Proceedings of the XV International Congress on Glass. Vol. 1a. Leningrad, July 3–7, 1989. Leningrad: Nauka Publ., 1989. P. 126–131 [Шульц М.М., Столярова В.Л., Арчаков И.Ю. Кислотно-основная концепция испарения стеклообразующих расплавов // Glass'89: Proceedings of the XV International Congress on Glass. Vol. 1a. Leningrad, July 3–7, 1989. Л.: Наука, 1989. С. 126–131].

60. Stolyarova V.L., Bondary I. A., Malyshikov A. E., Shultz M. M. Constitution and thermodynamic properties of phosphate of group IV elements (Si, Ge, Ti, Zr, Hf) // XI International Conference on Phosphorous Chemistry: Abstracts of Posters. Tallinn, 1989. P. 5.2.

61. Shultz M.M., Stolyarova V.L., Ivanov G.G. Method of calculation of thermodynamic properties of glasses and fluxes // XV Conference of Silicate Industry and Silica Science: SILICONF-89. Budapest, June 12–16, 1989. P. 61–62 [Шульц М.М., Столярова В.Л., Иванов Г.Г. Способ расчета термодинамических свойств стекол и плавней // Силиконференция, 1989: XV Конференция Силикатной промышленности и науки о силикатах. Будапешт, 12–16 июня 1989. Б.м. С. 61–62].

62. Stolyarova V.L., Shornikov S. I., Ivanov G. G., Shultz M. M. High temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties of the CaO-SiO_2 system // Extended Abstracts. The 178th Meeting of the Electrochemical Society. Seattle, Washington, 1990. P. 756.

63. Stolyarova V.L. Mass spectrometric study of thermodynamic properties of glass-forming systems // *High Temperature Science*. 1990. Vol. 26. P.405–414.
64. Stolyarova V.L., Shornikov S.I., Ivanov G.G., Shultz M.M. Mass spectrometric study of vaporization processes and thermodynamic properties in the $\text{GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ system // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1990. Vol. 4, no. 12. P.510–512.
65. Семенов Г. А., Столярова В. Л. Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем: монография / Акад. наук СССР, Ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова; отв. ред. А. В. Суворов. Л.: Наука, 1990. 299 с.
66. Shul'ts M.M., Archakov I.Y., Sazonova M.V., Stolyarova V.L. Evaporation processes of borosilicate glass melts and glass-silicate coatings // *Soviet Journal of Glass Physics and Chemistry*. 1991. Vol. 16, no. 2. P.158–167. [Шульц М. М., Арчаков И. Ю., Сазонова М. В., Столярова В. Л. Процессы испарения расплавов боросиликатного стекла и стеклосилицидного покрытия // *Физика и химия стекла*. 1990. Т. 16, № 2. С. 276–285].
67. Столярова В. Л., Шорников С. И., Шульц М. М. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств и процессов испарения в системе CaO-SiO_2 // *Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: тез. докл. VII Всесоюз. конф.* Т. 3, ч. 1. Челябинск, 1990. Екатеринбург: Урал. отд-ние РАН, 1990. С. 73–76.
68. Столярова В. Л. Перспективы применения метода высокотемпературной масс-спектрометрии для исследования новых материалов // *Новые материалы: Научные доклады 2-го совещания координационного комитета Академии наук социалистических стран*. София, 1990. С. 50–55.
69. Stolyarova V.L., Shultz M.M., Shornikov S.I., Nerad I. Mass spectrometric study of the vaporization behaviour and thermodynamic properties of the $2\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // *International Conference on Advances in the Fusion and Processing of Glass II*, October 22–25, 1990. Dusseldorf, 1990. P. 136–139.
70. Столярова В. Л., Иванов Г. Г., Шорников С. И., Шульц М. М. Масс-спектрометрическое исследование относительной летучести компонентов бетона // *Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов: тез. докл. межотр. науч. конф., совещ., сем. Ч. 1*. Обнинск, 26–28 ноября 1990 г. М., 1990. С. 146.
71. Столярова В. Л. Фундаментальные принципы организации банка данных «Масс-спектрометрия» // *Базы физико-химических данных для оптимизации металлургических технологий: тез. докл. II Всесоюз. совещ.* Курган: Полиграфист, 1990. С. 14–15.
72. Кайбичева Е. А., Рудный Е. Б., Сидоров Л. Н., Столярова В. Л. Определение активностей оксидов щелочных металлов в расплавах системы $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$ методом ионно-молекулярных равновесий // *Физика и химия стекла*. 1990. Т. 16, № 3. С. 431–438.
73. Stolyarova V.L., Shornikov S.I., Ivanov G.G., Shultz M.M. Mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties of the $\text{GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ system // *JU MASS-4. Cetvrta Letnja skola I simposium o spektrometriji masa*. Donji Milanovicac. Jugoslaviya, 1990. P. 83.
74. Shultz M.M., Stolyarova V.L., Ivanov G.G., Shornikov S.I. Mass spectrometric study of the thermodynamic properties of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // *Materials and Technologies 90: 1st European Eastern Symposium on Materials and Processing*. Helsinki, 1990. P. 195.
75. Stolyarova V.L., Ivanov G.G. The reliability and prediction of high temperature behaviour of multicomponent oxide systems // *International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics*. Moscow, June 23–27, 1991 / ed. by M. V. Korobov. Moscow: Academy of Sciences of USSR Press, 1991. P. 80.
76. Stolyarova V.L., Archakov I. Yu., Shultz M.M. Mass spectrometric study of thermodynamic properties of multicomponent borosilicate systems // *11th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics*. Como, 1990. P. 488.
77. Stolyarova V.L., Archakov I. Yu., Shultz M.M. High temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties of borosilicate systems // *High Temperature Science*. 1990. Vol. 28, no. 1. P. 79–86.
78. Stolyarova V.L. Mass spectrometric study of thermodynamic properties of glass-forming systems // *Materials Chemistry at High Temperatures*. Vol. 1. Characterization / ed. by J. W. Hastie. Clifton, NJ: Humana Press, 1990. P. 405–414.

79. Stolyarova V.L., Archakov I. Yu., Shultz M. M. Mass spectrometric study of relative volatility of borosilicate glasses // Glass and Fine Ceramics. X National Science and Technology Conference with International Participation: summary. Vol. 1. Varna, October 18–20, 1990. Varna: Bulgarian Academy of Sciences, 1990. P. 15–16. [Столярова В.Л., Арчаков И.Ю., Шульц М.М. Масс-спектрометрическое исследование относительной летучести боросиликатных стекол // Glass and Fine Ceramics. X National Science and Technology Conference with International Participation: summary. Vol. 1. Varna, October 18–20, 1990. Varna: Bulgarian Academy of Sciences, 1990. С. 15–16].
80. Bondar' I. A., Mal'shikov A. E., Stolyarova V. L., Shultz M. M. Constitution and thermodynamic properties of phosphate of group IV elements (Si, Ge, Ti, Zr, Hf) // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. 1990. Vol. 51, no. 1–4. P. 424. <https://doi.org/10.1080/10426509008040948>
81. Столярова В.Л., Иванов Г.Г., Шульц М.М. Масс-спектрометрическое изучение термодинамических свойств расплавов системы B_2O_3 - GeO_2 - SiO_2 при температурах 1373–1453 К // Физика и химия стекла. 1991. Т. 17, № 5. С. 689–697.
82. Stolyarova V. L., Shornikov S. I., Ivanov G. G., Shultz M. M. High Temperature Mass Spectrometric study of thermodynamic properties of the CaO - SiO_2 system // Journal of the Electrochemical Society 1991. Vol. 138, no. 12. P. 3710–3714. <https://doi.org/10.1149/1.2085485>
83. Stolyarova V. L., Ivanov G. G. High Temperature behaviour of multicomponent silicate systems: semiempirical approaches // International VII Conference “High Temperature Materials”. Orleans, France. 1991. P. 32.
84. Stolyarova V. L., Archakov I. Yu., Shultz M. M. Mass spectrometric study and predictions of vaporization processes of multicomponent borosilicate glasses // 5th National Symposium on Mass Spectrometry, Ahmedabad, January 7–9, 1991. Karnataka: Indian Academy of Sciences, 1991. P. IT-16/1–16/10.
85. Rakhimov V. I., Stolyarova V. L. Thermodynamic regularities and reliability of high temperature mass spectrometric data for glass-forming oxide systems // Dalian International Conference on Glass. Dalian, June 16–19, 1991. Dalian: China Science and Technology Press, 1991. P. 3.
86. Столярова В.Л., Шорников С.И., Шульц М.М. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств в системе CaO - SiO_2 // 8-е Всесоюзное научно-техническое совещание по химии и технологии цемента. Союз-стройматериалы. Москва, октябрь 1991 г. М., 1991. С. 8–11.
87. Иванов Г.Г., Столярова В.Л. Применение банка данных «Масс-спектрометрия» для расчета термодинамических свойств силикатных систем в рамках полуэмпирических моделей // Моделирование физико-химических систем и технологических процессов в металлургии: тез. докл. Всесоюз. совещ., 14–19 октября 1991 г. Новокузнецк: Сиб. металлург ин-т, 1991. С. 101–102.
88. Шорников С.И., Столярова В.Л. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств системы CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - FeO - MgO // Перспективные направления развития науки и технологии силикатов и тугоплавких неметаллических материалов: тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. Ч. 1. Днепропетровск, 11–13 сентября 1991 г. Днепропетровск, 1991. С. 22.
89. Хахмотько А.Ф., Руденко Т.Б., Столярова В.Л., Востряков А.А., Смирнов Ю.М. Фактологические базы физико-химических данных // Известия Академии наук СССР. Металлы. 1991. № 4. С. 221–223.
90. Иванов Г.Г., Арчаков И.Ю., Шорников С.И., Столярова В.Л. Корреляция полуэмпирических методов расчета термодинамических свойств силикатных расплавов с данными высокотемпературной масс-спектрометрии // Физико-химические основы металлургических процессов: мат-лы конф. Ч. 1. Москва, 11–13 июня 1991 г. М., 1991. Ч. 1. С. 138–141.
91. Денисов В.В., Иванов Г.Г., Столярова В.Л. Процессы испарения и термодинамические свойства компонентов в системе UO_2 - ZrO_2 // Оксид циркония: тез. докл. Всесоюз. конф., Звенигород, 23–25 сентября 1991 г. Л.: Наука, 1991. С. 61.
92. Столярова В.Л., Шорников С.И. Масс-спектрометрическое исследование относительной летучести и термодинамических свойств системы CaO - Al_2O_3 - SiO_2 // Аморфно-кристаллические материалы: синтез, структура, свойства, применение: сб. науч. тр. М., 1991. С. 63–69.
93. Stolyarova V. L., Archakov I. Yu., Shultz M. M. Mass spectrometric study of vaporization behaviour and thermodynamic properties of the BaO - B_2O_3 system // Proceedings of the Sundaram Symposium / ed. by C. K. Mathews. Kalpakam: Indian Institute of Metals, 1991. P. 429–431.

94. Rakhimov V.I., Stolyarova V.L., Thermodynamic regularities and reliability of high temperature mass spectrometric data for glass-forming oxide systems // Dalian International Conference on Glass. Dalian, June 16–19, 1991. Dalian: China Science and Technology Press, 1991. P.38–41.

95. Stolyarova V.L., Ivanov G.G., Shornikov S.I. Mass spectrometric study and prediction of high temperature behaviour of multi-component oxide systems // 12th International Mass Spectrometric Conference (IMSC '91), Amsterdam, August 26–30, 1991. P.322.

96. Stolyarova V.L., Shornikov S.I., Ivanov G.G., Shultz M.M. High temperature mass spectrometry study of multicomponent silicate system // Proceedings 4th International Conference on Molten Slags and Fluxes (Molten Slags & Fluxes '92), Sendai, June 8–11, 1992. Sendai: Sendai International Centre, 1992. P.41, 185–188.

97. Stolyarova V.L., Shornikov S.I., Ivanov G.G., Shultz M.M. High temperature mass spectrometry study of multicomponent silicate system // Proceedings of 4th International Conference on Molten Slags and Fluxes (Molten Slags & Fluxes '92), Sendai, June 8–11, 1992. Sendai: Sendai International Centre, 1992. P.185–188.

98. Столярова В.Л. Термодинамические свойства и процессы испарения оксидных расплавов и материалов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. СПб., 1992. 42 с.

99. Столярова В.Л. Перспективы применения метода высокотемпературной масс-спектрометрии для исследования высокотемпературоустойчивых покрытий // Коррозионноустойчивые покрытия. СПб.: Наука, 1992. С.49–51.

100. Stolyarova V.L., Archakov I.Yu., Ivanov G.G. High temperature mass spectrometric study of multicomponent borosilicate glass-forming systems // XVI International Congress on Glass. Vol. 3. Madrid: Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1992. P.395–400.

101. Stolyarova V.L., Shilov A.L. Thermodynamic properties of the $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ system studied by high temperature mass spectrometry // 12th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics. Snowbird, Uta, USA, August 16–21, 1992. P.312–313.

102. Шульц М.М., Столярова В.Л., Шорников С.И., Иванов Г.Г., Бондарь И.А., Мальшиков А.Е. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств системы $\text{GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ // Специальные вяжущие и изделия (технология и свойства): сб. науч. тр. М., 1992. С.31–45.

103. Stolyarova V.L., Archakov I.Yu., Gordeev I.Yu., Yakushin M.I., Shultz M.M. Vaporization processes of borosilicate coatings studied by high temperature mass spectrometry and using induction plasma generator // Extended Abstracts of the 182nd Meeting of the Electrochemical Society. Toronto, October 11–16, 1992. P.744.

104. Столярова В.Л. Перспективы применения метода высокотемпературной масс-спектрометрии для исследования жаростойких покрытий // Коррозионные покрытия: тр. 14-го Всесоюз. совещ. по жаростойким покрытиям, Одесса, 2–4 октября 1989 г. СПб.: Наука, 1992. С.49–51.

105. Stolyarova V.L., Archakov I.Yu., Shultz M.M., Gordeev I.Yu., Yakushin M.I. Vaporization processes of borosilicate coatings studied by high temperature mass spectrometry and using induction plasma generator // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1993. Vol.7, no.3. P.127–131. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290070203>

106. Stolyarova V.L. High temperature mass spectrometric study of oxide systems and materials // TRITA-MEL 135. Stockholm: Royal Institute of Technology, 1993. 42 p.

107. Stolyarova V.L. High temperature mass spectrometric study of oxide systems and materials // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1993. Vol.7, no.11. P.1022–1032. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290071112>

108. Столярова В.Л., Лопатин С.И., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование некоторых особенностей процессов испарения в оксидных системах, содержащих диоксид германия // Тезисы докладов Республиканской научно-технической конференции «Физико-химия металлических и оксидных расплавов». Екатеринбург, 1993. С.39.

109. Stolyarova V.L., Semenov G.A. Mass spectrometric study of vaporization processes of oxide systems / ed. by J. H. Beynon. Chichester: John Wiley & Sons, 1994. 434 p.

110. Shornikov S.I., Stolyarova V.L., Shultz M.M. High temperature mass spectrometric study of $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1994. Vol.8, no.5. P.478–480. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290080610>

111. Шульц М. М., Шорников С. И., Столярова В. Л. Процессы испарения и термодинамические свойства муллита // Доклады Академии наук. 1994. Т. 336, № 3. С. 368–371.
112. Stolyarova V.L. Prediction of vaporization processes of oxide system and materials based on high temperature mass spectrometric data // 8th International Conference on High Temperature Materials Chemistry: Abstracts. Vienna: Institut fur Anorganische Chemie, 1994. P. 11.
113. Stolyarova V.L., Ivanov G.G., Shultz M.M., Seetharaman S. High temperature mass spectrometric study of the $B_2O_3-Al_2O_3$ system at 1248–1850 K // TRITA-MEL 156. Stockholm: Royal Institute of Technology, 1994. P. 31.
114. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Kocherbitov V.V. High temperature mass spectrometric study of the $B_2O_3-Al_2O_3$ system // 8th International Conference on High Temperature Materials Chemistry: Abstracts. Vienna: Institut fur Anorganische Chemie, 1994. P. 73.
115. Stolyarova V.L., Du Sichen, Seetharaman S. High temperature mass spectrometric study of the $DyF_3-Dy_2O_3$ system // TRITA-MEL 143. Stockholm: Royal Institute of Technology, 1994. P. 22.
116. Stolyarova V.L., Dalhstedt A., Seetharaman S. High temperature mass spectrometric study of the $DyF_3-Dy_2O_3$ system // 13th International Mass Spectrometric Conference (IMSC '94): Book of Abstracts. Budapest, August 29 — September 2, 1994. P. 61.
117. Stolyarova V.L., Seetharaman S. High temperature mass spectrometry: study of vaporization processes and thermodynamic properties of materials // Abstracts and Final Programme. Materials Science Up-date' 94. Göteborg, 1994. P. 10.
118. Stolyarova V.L., Dalhstedt A., Seetharaman S. Thermodynamics of the $DyF_3-Dy_2O_3$ system studied by high temperature mass spectrometric method // 13th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics. Clermont-Ferrand, 1994. P. 25.
119. Stolyarova V.L., Du Sichen, Seetharaman S. Application of a QMG-420 mass spectrometer for high temperature studies // 4th European Vacuum Conference and 1st Swedish Vacuum Meeting: Abstracts. Uppsala, Sweden, June 13–17, 1994. P. 69.
120. Stolyarova V.L., Aune R.A., Seetharaman S. Thermodynamic study of DyF_3 by high temperature mass spectrometry // Light Metals 1995: Proceedings of the Technical Sessions Presented by the TMS Light Metals Committee at the 124th TMS Annual Meeting. Las Vegas, February 12–16, 1995 / ed. by J. V. Evans. Pittsburgh: Minerals, Metals & Materials Society, 1995. P. 11–12.
121. Stolyarova V.L., Shornikov S.I., Shultz M.M. High temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties of the $CaO-Al_2O_3$ system // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1995. Vol. 9, no. 8. P. 686–692. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290090811>
122. Stolyarova V.L., Aune R.A., Seetharaman S. Thermodynamic study of DyF_3 by high temperature mass spectrometry // Trace and reactive metals: Processing and Technology: Proceedings of International Symposium on Trace Metals and Re-active Metals: The 124th TMS Annual Meeting / eds R. G. Reddy, B. Mishra. 1995. P. 43–54.
123. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Ivanov G.G., Shornikov S.I., Shultz M.M. High temperature mass spectrometric study of the $ZnO-P_2O_5$ system // Proceedings of the 35th IUPAC Congress. Istanbul, Turkey, August 14–19, 1995. Istanbul: Turkish Chemistry Society, 1995. P. 39.
124. Stolyarova V.L., Shultz M.M., Archakov I. Yu., Ivanov G.G. High temperature mass spectrometric study of SiO_2 evaporation // Glastechnische Berichte [Glass Science and Technology]: Proceedings of the 3rd European Society Glass Conference. Vol. 68, no. 1. Würzburg, 1995. P. 320–325.
125. Shultz M.M., Archakov I. Yu., Ivanov G.G., Stolyarova V.L. The study of the evaporation of the multicomponent borosilicate glasses containing cesium oxide // Glastechnische Berichte [Glass Science and Technology]: Proceedings of the 3rd European Society Glass Conference. Würzburg 1995. Vol. 68, no. 1. P. 326–331.
126. Stolyarova V.L., Du Sichen, Seetharaman S. Application of a QMG-420 mass spectrometer for high temperature studies // Vacuum. 1995. Vol. 46, no. 8–10. P. 871–874. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(95\)00060-7](https://doi.org/10.1016/0042-207X(95)00060-7)
127. Stolyarova V.L., Shilov A.L. The Knudsen effusion mass spectrometry for study admixtures at high temperature vapours // Application of Modern Mass Spectrometric Methods to Plant Science Research. A Joint Meeting of the Phytochemical Society of Europe and British Mass Spectrometry Society: Abstracts of the International Symposium. Swansea, Wales: University of Wales Swansea, 1995. P. M3.

128. Stolyarova V.L. Prediction of vaporization processes of oxide glasses and melts based on high temperature mass spectrometric data // *Proceedings of XVII International Congress on Glass*. Vol. 6. Beijing: Chinese Ceramic Society, 1995. P. 108–113.

129. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Seetharaman S. Relative volatility of borate glasses and melts studied by high temperature mass spectrometry // *Proceedings of XVII International Congress on Glass*. Vol. 7. Beijing: Chinese Ceramic Society, 1995. P. 155–160.

130. Stolyarova V.L., Shilov A.L. Relative volatility of binary and multicomponent borate systems studied by high temperature mass spectrometry // *Symposium on High Temperature Materials Chemistry. The 188th Electrochemical Society Meeting: Abstracts*. Chicago, IL, October 8–13, 1995. P. 164.

131. Stolyarova V.L., Shilov A.L. Relative volatility of binary and multicomponent borate systems studied by high temperature mass spectrometry // *Symposium on High Temperature Materials Chemistry. The 188th Electrochemical Society Meeting: Extended Abstracts*. Vol. 95-2. Chicago, IL, October 8–13, 1995. P. 1088.

132. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Ivanov G.G., Shultz M.M., Seetharaman S. High temperature mass spectrometric study of the B_2O_3 - Al_2O_3 system at 1248–1850 K // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1995. Vol. 9, no. 13. P. 1244–1251. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290091306>

133. Stolyarova V.L., Aune R.A., Seetharaman S. High temperature mass spectrometric study of the vaporization of Dysprosium Trifluoride // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1996. Vol. 10, no. 5. P. 501–508. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(19960331\)10:5<501::AID-RCM503>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19960331)10:5<501::AID-RCM503>3.0.CO;2-Y)

134. Шорников С.И., Столярова В.Л., Шульц М.М. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы CaO - Al_2O_3 // *Журнал общей химии*. 1996. Т. 70, № 11. С. 1953–1957.

135. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Shultz M.M. Thermodynamic properties of the UO_2 - ZrO_2 system studied by the isothermal mass spectrometric vaporization method // *14th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics*. Osaka, Japan, August 25–30, 1996 / eds Koichiro Nakanishi, Sachio Murakami, Tadakatsu Takahashi. Elsevier, 1997. P. 288.

136. Шорников С.И., Столярова В.Л., Шульц М.М. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы CaO - Al_2O_3 - SiO_2 // *Техника и технология силикатов*. 1996. Т. 3, № 1–2. С. 8–22.

137. Stolyarova V.L., Aune R.A., Seetharaman S. High temperature mass spectrometric study of the vaporization processes in the DyF_3 - Dy_2O_3 system // *Rapid Communication in Mass Spectrometry*. 1996. Vol. 10, no. 7. P. 781–789. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(199605\)10:7<781::AID-RCM547>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(199605)10:7<781::AID-RCM547>3.0.CO;2-6)

138. Stolyarova V.L., Shornikov S.I., Shultz M.M. Mass spectrometric study of vaporization processes and thermodynamic properties of diopside // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1996. Vol. 10, no. 4. P. 443–446. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(19960315\)10:4<443::AID-RCM488>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19960315)10:4<443::AID-RCM488>3.0.CO;2-C)

139. Stolyarova V.L., Seetharaman S. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes in the DyF_3 - Dy_2O_3 system // *TRITA-MEL 163*. Stockholm: Royal Institute of Technology, 1996. P. 26.

140. Stolyarova V.L., Seetharaman S. Application of a QMS-420 mass spectrometer for thermodynamic studies: four Knudsen cell configuration // *Proceedings of the 5th European Vacuum Conference. (EVC-5)*. Salamanca, Spain, September 23–27, 1996 / eds J. Smallwood Colligon, J. L. de Segovia, José M. Matínez-Duart, A. Kiejna. Pergamon, 1997. P. 56.

141. Stolyarova V.L. Vaporization features of oxide systems studied by high temperature mass spectrometry // *14th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics*. Osaka, Japan, August 25–30, 1996 / eds Koichiro Nakanishi, Sachio Murakami, Tadakatsu Takahashi. Elsevier, 1997. P. 242.

142. Stolyarova V.L., Shornikov S.I., Shultz M.M. High-temperature mass spectrometric study of the thermodynamic properties of the CaO - Al_2O_3 - SiO_2 system // *High Temperature Science and Materials*. 1996. Vol. 36, no. 1. P. 15–35.

143. Шорников С.И., Столярова В.Л., Шульц М.М. Процессы испарения и термодинамические свойства диопсида // *Журнал физической химии*. 1997. Т. 71, № 2. С. 230–234.

144. Шорников С.И., Столярова В.Л., Шульц М.М. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы CaO - Al_2O_3 // *Журнал физической химии*. 1997. Т. 71, № 1. С. 23–27.

145. Шорников С. И., Столярова В. Л., Шульц М. М. Термодинамические свойства и оценка энтальпий плавления в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ // Журнал физической химии. 1997. Т. 71, № 1. С. 28–32.
146. Stolyarova V. L., Seetharaman S. Mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties in the $\text{DyF}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ system // The 126th TMS Annual Meeting and Exhibition. Minerals, Metals and Materials Society. Orlando, Florida, February 9–13, 1997. P. 28.
147. Stolyarova V. L., Seetharaman S. Thermodynamic studies of oxide systems using a QMS-420 mass spectrometer: four Knudsen cell configuration // TRITA 180. Stockholm: Royal Institute of Technology, 1997. P. 9.
148. Stolyarova V. L., Shilov A. L., Shornikov S. I., Archakov I. Yu., Ivanov G. G., Shultz M. M. High-temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties and vaporization processes in the $\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ system // High Temperature Materials Chemistry IX. Vol. 97-39 / ed. by K. A. Spear. Pennington, NJ: Electrochemical Society, 1997. P. 726–730.
149. Stolyarova V. L. Vaporization features of oxide systems studied by high temperature mass spectrometry // Journal of Nuclear Materials. 1997. Vol. 247. P. 7–10. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00025-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00025-1)
150. Stolyarova V. L., Shilov A. L., Shultz M. M. Thermodynamic properties of the $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ system studied by the isothermal mass spectrometric vaporization method // Journal of Nuclear Materials. 1997. Vol. 247. P. 41–45. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00029-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00029-9)
151. Stolyarova V. L., Seetharaman S. Mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties of the $\text{DyF}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ system // Rare Earths. Science, Technology and Applications. Vol. 3 / ed. by R. G. Bautista. Warrendale, Pennsylvania: Minerals, Metals and Materials Society, 1997. P. 23–33.
152. Stolyarova V. L. Application of the Belton-Fruehan mass spectrometric method to study thermodynamic properties of oxide melts // Proceedings of the 5th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts '97. Sydney, Australia, January 5–8, 1997. Sydney: Iron and Steel Society, 1997. P. 761–768.
153. Stolyarova V. L., Seetharaman S. Thermodynamic studies of oxide systems using a QMS-420 mass spectrometer: four Knudsen cell configuration // IX International Conference on High Temperature Materials Chemistry: Book of Abstracts. Penn State, University Park, USA, 1997. P. 126.
154. Stolyarova V. L., Shornikov S. I., Archakov I. Yu., Ivanov G. G., Shultz M. M. Mass spectrometric study of vaporization processes and thermodynamic properties of SiO_2 // IX International Conference on High Temperature Materials Chemistry: Book of Abstracts. Penn State, University Park, USA, 1997. P. 130.
155. Stolyarova V. L., Shilov A. L., Shornikov S. I., Archakov I. Yu., Ivanov G. G., Shultz M. M. High-temperature mass spectrometry International Conference on High Temperature Materials Chemistry: Book of Abstracts. Penn State, University Park, USA, 1997. P. 141.
156. Stolyarova V. L., Shornikov S. I., Archakov I. Yu., Ivanov G. G., Shultz M. M. Mass spectrometric study of vaporization processes and thermodynamic properties of SiO_2 // High Temperature Materials Chemistry IX. Vol. 97-39 / ed. by K. A. Spear. Pennington, NJ: Electrochemical Society, 1997. P. 674–681.
157. Stolyarova V. L., Shilov A. L., Holappa L. E. High temperature mass spectrometric study of Cu-Mg alloys // 14th International Mass Spectrometric Conference: Book of Abstracts. Tampere, Finland, August 25–29, 1997 / ed. by E. J. Karjalainen. Helsinki: Association of the Finnish Chemical Societies, 1997. P. 266.
158. Stolyarova V. L., Green J. A. Physicochemical properties of the binary systems // Reference for use in severe accident experimental and analytical simulation. NPS-LAB-97-02 MIRA Laboratory Report. 09.02.97. NPS-FDPR-97-25. Royal Institute of Technology. Stockholm, 1997. P. 35.
159. Stolyarova V. L., Shornikov S. I., Archakov I. Yu., Ivanov G. G., Shultz M. M. High-temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties and vaporization processes in the $\text{SnO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ system // High Temperature Materials Chemistry IX. Vol. 97-39 / ed. by K. A. Spear. Pennington, NJ: Electrochemical Society, 1997. P. 682–689.
160. Shilov A. L., Holappa L. E., Stolyarova V. L. The Knudsen effusion high temperature assembly for a quadrupole QMG-400 mass spectrometer // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1997. Vol. 11, no. 13. P. 1425–1429. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(19970830\)11:13<1425::AID-RCM6>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19970830)11:13<1425::AID-RCM6>3.0.CO;2-V)

161. Stolyarova V.L., Seetharaman S. Vaporization studies of oxide systems using a QMS-420 mass spectrometer // 2nd Swedish Vacuum Meeting (SVM 2). Sweden, August 18–20, 1997. Linköping: Linköping University, 1997. P. 31.
162. Stolyarova V.L., Green D. A. Physicochemical properties of multicomponent oxide system (I) // Reference for use in severe accident experimental and analytical simulation. NPS-LAB-97-02 MIRA Laboratory Report. 09.02.97. NPS-FDPR-97-23. Royal Institute of Technology. Stockholm, 1997. P. 35.
163. Stolyarova V.L., Green D. A. Physicochemical properties of multicomponent oxide system (II) // Reference for use in severe accident experimental and analytical simulation. NPS-LAB-97-02 MIRA Laboratory Report. 09.02.97. NPS-FDPR-97-24. Royal Institute of Technology. Stockholm, 1997. P. 40.
164. Stolyarova V.L., Shornikov S. I., Shultz M. M. High temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties of diopside // 14th International Mass Spectrometric Conference: Book of Abstracts. Tampere, Finland, August 25–29, 1997 / ed. by E. J. Karjalainen. Helsinki: Association of the Finnish Chemical Societies, 1997. P. 267.
165. Stolyarova V.L., Green D. A. Physicochemical properties of the CaO-B₂O₃ system // Reference for use in severe accident experimental and analytical simulation. Internal RIT/NPS Report. 22.01.1997, NPS-FDPR-97-22. Royal Institute of Technology. Stockholm, 1997. P. 50.
166. Stolyarova V.L., Du Sichen, Seetharaman S. A thermodynamic study of the system Na-Fe-O // Internal Report no. R050. Royal Institute of Technology. Stockholm, 1997. P. 22.
167. Stolyarova V.L., Nzotta M. M., Seetharaman S. A study of CaCl₂ and CaF₂ containing slags // Internal Report no. R059. Division of Theoretical Metallurgy. Royal Technology Institute. Stockholm, 1997. P. 27.
168. Stolyarova V.L., Seetharaman S. High temperature mass spectrometric study of vaporization processes of fluxes based on the CaO-CaCl₂ and CaO-CaF₂ systems // Internal Report no. R060. Division of Theoretical Metallurgy. Royal Technology Institute. Stockholm, 1997. P. 27.
169. Stolyarova V.L., Seetharaman S. High temperature mass spectrometric study of interaction processes of carbon with ErF₃ and Er₂O₃ // Internal Report no. R61. Division of Theoretical Metallurgy. Royal Technology Institute. Stockholm, 1997. P. 27.
170. Шилов А. Л., Шорников С. И., Арчаков И. Ю., Иванов Г. Г., Столярова В. Л., Шульц М. М. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств системы SnO-ZnO-P₂O₅ // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24, № 5. С. 568–574.
171. Archakov I. Yu., Stolyarova V.L., Shultz M. M. Relative volatility of borosilicate glasses: a mass spectrometric study // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1998. Vol. 12, no. 19. P. 1330–1334. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(19981015\)12:19<1330::AID-RCM294>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19981015)12:19<1330::AID-RCM294>3.0.CO;2-Z)
172. Stolyarova V.L., Seetharaman S. High temperature mass spectrometric study of the thermodynamic properties of the DyF₃-Dy₂O₃ system // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1998. Vol. 12, no. 11. P. 736–740. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(19980615\)12:11<736::AID-RCM221>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19980615)12:11<736::AID-RCM221>3.0.CO;2-H)
173. Stolyarova V.L., Seetharaman S., Svard D., Semenov G. A. A high temperature mass spectrometric study of the vaporization processes of fluxes based on CaO-CaCl₂ and CaO-CaF₂ systems // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1998. Vol. 12, no. 19. P. 1335–1343. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(19981015\)12:19<1335::AID-RCM295>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19981015)12:19<1335::AID-RCM295>3.0.CO;2-H)
174. Shilov A. L., Holappa L. E., Stolyarova V. L. A high temperature Mass Spectrometric study of Cu-Mg alloys // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 1998. Vol. 12, no. 17. P. 1133–1136. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(19980915\)12:17<1133::AID-RCM298>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19980915)12:17<1133::AID-RCM298>3.0.CO;2-G)
175. Stolyarova V.L., Seetharaman S. Vaporization of oxide systems studied by high temperature mass spectrometry // The 10th Nordic Conference on Mass Spectrometry. Umea, 1998. P. 37.
176. Stolyarova V.L., Seetharaman S. Vaporization studies of oxide systems using QMS-420 mass spectrometer // Vacuum. 1998. Vol. 49, no. 3. P. 161–165.
177. Столярова В. Л., Арчаков И. Ю., Ишкильдин А. И., Шорников С. И. Процессы испарения и термодинамические свойства расплавов системы CaO-TiO₂-SiO₂ // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. Т. 2. Свердловск: Урал. науч. центр Акад. наук, 1998. С. 117.
178. Stolyarova V.L., Bjorkvall J., Du Sichen, Seetharaman S. A Model Description of the thermodynamic properties of multicomponent slag sandits application to slag viscosities // Международная конференция «Термодинамика и химическое строение расплавов и стекол». СПб.: Ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова, 1999. С. 45–46.

179. Столярова В.Л. Процессы испарения и термодинамические свойства оксидных расплавов // Международная конференция «Термодинамика и химическое строение расплавов и стекол». СПб.: Ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова, 1999. С. 154–155.
180. Stolyarova V.L. Mass spectrometric study of the vaporization of oxide systems // 15th International Mass Spectrometry Conference. Book of Abstracts. Barcelona, Spain, August 27 — September 1, 2000. P. 58.
181. Stolyarova V.L. High temperature mass spectrometric study of oxide melts // Proceedings of the Sixth International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts. Stockholm, Sweden — Helsinki, Finland, June 12–17, 2000 / eds Seshadri Seetharaman, Du Sichen. Organizing Committee, 2000. P. 028.
182. Stolyarova V.L. High temperature mass spectrometric study of oxide melts // High Temperature Materials Chemistry. Abstracts of the 10th International IUPAC Conference. Vol. 10 / eds K. Hilpert, F.W. Froben, L. Singheiser. Jülich: Forschungszentrum Jülich, Central Library, 2000. P. 16.
183. Ostrovski O., Tranell G., Stolyarova V.L., Shultz M.M., Shornikov S.I., Ishkilydin A.I. High Temperature mass spectrometric study of the CaO-TiO₂-SiO₂ system // High Temperature Materials and Processes. 2000. Vol. 19, no. 5. P. 345–356. <https://doi.org/10.1515/HTMP.2000.19.5.345>
184. Столярова В.Л., Иванов Г.Г., Столяр С.В. Физико-химические свойства расплавов системы Na₂O-B₂O₃-SiO₂: расчет и эксперимент // Компьютерное моделирование расплавов и стекол: мат-лы V Рос. сем. Курган: Курган. гос. ун-т, 2000. С. 41–42.
185. Bjorkvall J., Stolyarova V.L. A mass spectrometric study of Al₂O₃-SiO₂ melts using a Knudsen cell // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2001. Vol. 15, no. 10. P. 836–842. <https://doi.org/10.1002/rcm.251>
186. Шульц М.М., Столярова В.Л., Иванов Г.Г. Исследование термодинамических свойств расплавов и стекол системы Na₂O-SiO₂ масс-спектрометрическим методом // Физика и химия стекла. 2001. Т. 13, № 2. С. 168–172.
187. Stolyarova V.L. A mass spectrometric study of the thermodynamic properties of oxide melts // Glass Physics and Chemistry. 2001. Vol. 27, no. 1. P. 3–15. <https://doi.org/10.1023/A:1009599502138> [Столярова В.Л. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств оксидных расплавов // Физика и химия стекла. 2001. Т. 27, № 1. С. 5–21].
188. Столярова В.Л., Столяр С.В., Цапко К.А., Иванов Г.Г. Линейное расширение (сжатие) двухфазных и пористых стекол стеклообразующих расплавов системы Na₂O-B₂O₃-SiO₂ // Труды X Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Взаимосвязь строения и свойств различных состояний (кристаллическое, квазикристаллическое, жидкое). Т. 4. Екатеринбург; Челябинск: Изд-во Юж.-Урал. ун-та, 2001. С. 142–144.
189. Bjorkvall J., Sichen Du, Stolyarova V.L., Seetharaman S.A. Model description of the thermodynamic properties of multicomponent slags and its application to slag viscosities // Glass Physics and Chemistry. 2001. Vol. 27, no. 2. P. 132–147. <https://doi.org/10.1023/A:1011332410674> [Бьерквалл Д., Сичен Ду, Столярова В.Л., Ситараман С. Моделирование термодинамических свойств многокомпонентных шлаков и его применение к вязкости шлаков // Физика и химия стекла. 2001. Т. 27, № 2. С. 200–227].
190. Stolyarova V.L. Vaporization features of glass forming oxide melts studied by high temperature mass spectrometry // Proceedings of the XIX International Congress on Glass. Vol. 2. Edinburgh, Scotland, July 1–6, 2001. Edinburgh: Edinburgh International Conference Centre, 2001. P. 82–83.
191. Stolyarova V.L., Ivanov G., Stolyar S.V., Lopatin S.I. Physicochemical properties of the Na₂O-B₂O₃-SiO₂ system: calculation and experimental studies // Proceedings of the XIX International Congress on Glass. Vol. 2. Edinburgh, Scotland, July 1–6, 2001. Edinburgh: Edinburgh International Conference Centre, 2001. P. 84–85.
192. Antropova T.V., Stolyar S.V., Stolyarova V.L., Shandybina G.D., Tsapko K.A. Thermophysical characteristics of glasses based on the Na₂O-B₂O₃-SiO₂ system // Journal of Optical Technology. 2002. Vol. 69, no. 3. P. 207–208. <https://doi.org/10.1364/JOT.69.000207> [Антропова Т.В., Столяр С.В., Столярова В.Л., Шандыбина Г.Д., Цапко К.А. Исследование теплофизических характеристик стекол Na₂O-B₂O₃-SiO₂ // Оптический журнал. 2002. Т. 69, № 3. С. 88–90].
193. Stolyarova V.L., Mamyryn B.A. Professor Victor L'vovich Talroze: Congratulations on his 80th birthday // European Journal of Mass Spectrometry. 2002. Vol. 8, no. 2. P. 73–75.
194. Stolyarova V.L. Vaporization features of glass forming melts studied by high temperature mass spectrometry // Physics and Chemistry of Glasses. 2002. Vol. 43C. P. 330–338.

195. Stolyarova V.L., Ivanov G.G., Stolyar S.V. Vaporization and thermodynamic properties of melts in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system // *Glass Physics and Chemistry*. 2002. Vol. 28, no. 2. P. 112–116. <https://doi.org/10.1023/A:1015333715687> [Столярова В.Л., Иванов Г.Г., Столяр С.В. Процессы испарения и термодинамические свойства расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // *Физика и химия стекла*. 2002. Т. 28, № 2. С. 160–165].
196. Столярова В.Л., Столяр С.В. Физико-химические свойства расплавов системы $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$: расчет и эксперимент // «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов»: тр. VI Рос. сем. Курган: Курган. гос. ун-т, 2002. С. 25–26.
197. Столярова В.Л., Столяр С.В. Физико-химические свойства расплавов системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: расчет и эксперимент // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: мат-лы VI Рос. сем. Курган: Курган. гос. ун-т, 2002. С. 24–25.
198. Столярова В.Л. Процессы испарения оксидных систем и материалов по данным высокотемпературной масс-спектрометрии // Труды Всероссийской конференции «Процессы горения и взрыва в физико-химии и технологии неорганических материалов». М., 2002. С. 414–418.
199. Столярова В.Л. Применение высокотемпературной масс-спектрометрии для решения экологических задач // Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии: мат-лы школы-семинара. Звенигород, 2002. С. 173–174.
200. Stolyarova V.L., Ivanov G.G., Stolyar S.V. Vaporization and physico-chemical properties of glasses and melts of the $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ system // 7th International Otto Schott Colloquium: Programme & Abstracts. Jena, Germany, July 7–11, 2002. P. 58–59.
201. Stolyarova V.L., Gusarov V.V. Mass spectrometric study of glasses and melts in the $\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ System: Vaporization, Thermodynamics and Phase Diagram // Proceedings of the Mills Symposium on Molten Slags and Fluxes: Book of Abstracts. No. 20. London, 2002. P. 18.
202. Stolyarova V.L., Gusarov V.V. Mass spectrometric study of glasses and melts in the $\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ System: Vaporization, Thermodynamics and Phase Diagram // Proceedings of the Mills Symposium on Molten Slags and Fluxes: Book of Abstracts. No. 20. London, 2002. P. 495–500.
203. Stolyarova V.L., Zapko K.A., Zhegalin D.O., Stolyar S.V. Vaporization and physico-chemical properties of glasses and melts of the $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ system // 2002 Glass Odyssey. Proceedings of the 6th ESC Conference. Montpellier, 2002. P. A 2–9.
204. Столярова В.Л., Доманский А.И., Румянцев П.Ф. Низкотемпературные методы получения вязущих материалов // Тезисы докладов 8-го Всероссийского совещания. Высокотемпературная химия силикатов и оксидов. СПб., 2002. С. 28.
205. Столярова В.Л., Белоусова О.Л., Рахманкулов Р.М. Влияние оксидов РЗЭ на прочностные характеристики ZrO_2 // Тезисы докладов 8-го Всероссийского совещания. Высокотемпературная химия силикатов и оксидов. СПб., 2002. С. 132.
206. Столярова В.Л., Бондарь В.В. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств многокомпонентных силикатных систем // Тезисы докладов 8-го Всероссийского совещания. Высокотемпературная химия силикатов и оксидов. СПб., 2002. С. 16.
207. Столярова В.Л., Лопатин С.И. Определение активности метабората рубидия в системе $\text{Rb}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии // Тезисы докладов 8-го Всероссийского совещания. Высокотемпературная химия силикатов и оксидов. СПб., 2002. С. 116.
208. Stolyarova V.L. Calculation of thermodynamic properties of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ melts using the generalized lattice theory of associated solutions // Proceedings of the 2nd International Conference on Mathematical Modelling and Computer Simulation of Metal Technologies. MMT-2002. Ariel, Israel. 2002. P. 1–65–1–70.
209. Столярова В.Л., Зайцев А.И. Высокотемпературное масс-спектральное исследование и статистико-термодинамическое моделирование многокомпонентных оксидных систем // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Достижения и перспективы химической науки: тез. докл. Казань, 2003. С. 287.
210. Bus'ko I. Zh., Golubkov V. V., Stolyarova V. L. On the structure of low-alkali rubidium and cesium borate glasses and melts // *Glass Physics and Chemistry*. 2003. Vol. 29, no. 3. P. 267–275. <https://doi.org/10.1023/A:1024434132075> [Бусько И. Ж., Голубков В. В., Столярова В. Л. О структуре мало-

- щелочных рубидиево- и цезиевооборотных стекол и расплавов // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29, № 3. С. 378–390].
211. Plotnikov E.N., Lopatin S.I., Stolyarova V.L. Application of the Sanderson method to the calculation of bonding energies in oxide glass-forming systems // *Glass Physics and Chemistry*. 2003. Vol. 29, no. 6. P. 267–275. <https://doi.org/10.1023/B:GPAC.0000007924.65496.ea> [Плотников Е.Н., Лопатин С.И., Столярова В.Л. Применение метода Сандерсона для расчета энергий связей в оксидных стеклообразующих системах // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29, № 3. С. 717–723].
212. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Stolyar S.V. Determination of the SiO_2 activity in melts of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system by high temperature mass spectrometry // *Glass Physics and Chemistry*. 2003. Vol. 29, no. 5. P. 451–455. <https://doi.org/10.1023/A:1026382828677> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Столяр С.В. Определение активности SiO_2 в расплавах системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ методом высокотемпературной масс-спектрометрии // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29, № 5. С. 685–690].
213. Столярова В.Л. Термодинамические свойства и процессы испарения многокомпонентных оксидных расплавов: высокотемпературные масс-спектрометрические исследования // Герасимовские чтения: мат.-лы юбил. науч. конф., посвящ. 100-летию со дня рождения чл.-корр. Акад. наук СССР Я. И. Герасимова, 29–30 сентября 2003 г., М.: Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова, 2003. С. 65.
214. Stolyarova V.L. High temperature mass spectrometric study of vaporization processes and thermodynamic properties of multicomponent oxide melts // 16th International Mass Spectrometry Society Conference (IMSC-2003). Edinburgh, Scotland, August 31 — September 5, 2003. P. 90.
215. Stolyarova V.L. High temperature mass spectrometric study of vaporization processes and thermodynamic properties of multicomponent oxide melts // 16th International Mass Spectrometry Conference. Proceedings. Edinburgh, 2003. CD. N 885.
216. Shikhaleeva M.S., Stolyarova V.L. Study of the refractive index variation of glasses in the $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system during isothermal evaporation // *Journal of Optical Technology*. 2003. Vol. 70, no. 1. P. 58–59. <https://doi.org/10.1364/JOT.70.000058> [Шихалиева М.С., Столярова В.Л., Исследование изменения показателя преломления стекол в системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при изотермическом испарении // Оптический журнал. 2003. Т. 70, № 1. С. 69–71].
217. Столярова В.Л., Галль Л.Н., Леднев В.А., Семенов Г.А. Масс-спектрометры для высокотемпературных термодинамических исследований // Proceedings of the II International Symposium on High Temperature Mass Spectrometry, July 7–10, 2003, Plyos, Russia / eds L. S. Kudin, M. F. Butman, A. A. Smirnov. Иваново: Иванов. гос. хим.-технол. ун-т, 2003. P. 76–80.
218. Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шихалиева М.С. Определение активности двуокиси кремния в системе $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ методом высокотемпературной масс-спектрометрии // Proceedings of the II International Symposium on High Temperature Mass Spectrometry, July 7–10, 2003, Plyos, Russia / eds L. S. Kudin, M. F. Butman, A. A. Smirnov. Иваново: Иванов. гос. хим.-технол. ун-т, 2003. P. 159–163.
219. Stolyarova V.L., Plotnikov E.N., Lopatin S.I. Bond energies in oxide systems: calculated and experimental data // Proceedings of the 203rd Meeting of Electrochemical Society. Paris, April 27 — May 2, 2003.
220. Stolyarova V.L., Lopatin S.I. Mass spectrometric study of the thermodynamic properties of melts in the $\text{Rb}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ system // *Glass Physics and Chemistry*. 2004. Vol. 30, no. 2. P. 151–156. <https://doi.org/10.1023/B:GPAC.0000023999.31256.7d> [Столярова В.Л., Лопатин С.И. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{Rb}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30, № 2. С. 204–211].
221. Stolyarova V.L., Zhegalin D.O., Stolyar S.V. Mass spectrometric study of the thermodynamic properties of melts in the CaO-TiO_2 system // *Glass Physics and Chemistry*. 2004. Vol. 30, no. 2. P. 142–150 / <https://doi.org/10.1023/B:GPAC.0000023998.43001.f1> [Столярова В.Л., Жегалин Д.О., Столяр С.В. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30, № 2. С. 192–203].
222. Shugurov S.V., Lopatin S.I., Stolyarova V.L. Thermochemical study of gaseous salts of oxygen-containing acids: XV. Manganese molybdates and tungstates // *Russian Journal of General Chemistry*. 2004. Vol. 74, no. 7. P. 983–988. <https://doi.org/10.1023/B:RUGC.0000045851.86543.8c> [Шугуров С.М., Лопатин С.И., Столярова В.Л. Термохимическое исследование газообразных

- солей кислородсодержащих кислот XV. Молибдаты и вольфраматы марганца // Журнал общей химии. 2004. Т. 74, № 7. С. 1066–1071].
223. Столярова В. Л. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения компонентов при конденсировании радиоактивных отходов и в условиях тяжелых аварий // Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии: мат-лы II Междунар. shk.-сем. М., 2004. С. 202–203.
224. Столярова В. Л., Бондарь В. В., Лопатин С. И. Процессы испарения и термодинамические свойства компонентов системы MgO-SiO_2 // Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии: мат-лы II Междунар. shk.-сем. М., 2004. С. 144–145.
225. Столярова В. Л., Тюрнина З. Г., Лопатин С. И. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств стекол и расплавов системы $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ // Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии: мат-лы II Междунар. shk.-сем. М., 2004. С. 208–209.
226. Столярова В. Л., Тюрнина Н. Г., Лопатин С. И. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств стекол и расплавов системы $\text{SrO-B}_2\text{O}_3$ // Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии: мат-лы II Междунар. shk.-сем. М., 2004. С. 210–211.
227. Столярова В. Л., Бондарь В. В. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств стекол и расплавов системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Всероссийский научный симпозиум по термохимии и калориметрии: тез. докл. Нижний Новгород, 2004. С. 145.
228. Столярова В. Л. Термодинамические свойства многокомпонентных силикатных систем при высоких температурах // Всероссийский научный симпозиум по термохимии и калориметрии: тез. докл. Нижний Новгород, 2004. С. 82–83.
229. Столярова В. Л., Плотников Е. Н. Расчет термодинамических свойств бинарных силикатных расплавов на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов // Всероссийский научный симпозиум по термохимии и калориметрии: тез. докл. Нижний Новгород, 2004. С. 233.
230. Столярова В. Л., Плотников Е. Н. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств стекол и расплавов системы $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ // Всероссийский научный симпозиум по термохимии и калориметрии: тез. докл. Нижний Новгород, 2004. С. 160.
231. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Thermodynamic properties of gaseous iron (II) salts // Doklady Physical Chemistry. 2004. Vol. 398, no. 1–3. P.208–210. <https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000041488.54884.08> [Столярова В. Л., Лопатин С. И., Шугуров С. М. Термодинамические свойства газообразных солей железа (II) // Доклады Академии наук. 2004. Т. 398, № 1. С. 77–79].
232. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Thermodynamic properties of gaseous strontium and barium ferrates // Doklady Physical Chemistry. 2004. Vol. 397, no. 1–3. P.158–160. <https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000035403.25942.96> [Столярова В. Л., Лопатин С. И., Шугуров С. М. Термодинамические свойства газообразных ферратов стронция и бария // Доклады Академии наук. 2004. Т. 397, № 3. С. 355–357].
233. Столярова В. Л., Плотников Е. Н. Расчет термодинамических свойств расплавов системы $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: мат-лы VII Рос. сем. Курган: Курган. гос. ун-т, 2004. С. 62–63.
234. Stolyarova V.L., Plotnikov E.N. Vaporization processes and thermodynamic properties of oxide systems at high temperatures: experimental studies and modeling // The Optimization of Composition, Structure and Properties of Metals, Oxides, Composites, Nano- and Amorphous Materials. 3rd Russian-Israeli Workshop. St. Petersburg, 2004. P.162–188.
235. Stolyarova V.L., Plotnikov E. N. Calculation of thermodynamic properties of glass-forming silicate melts using the general lattice theory of associated solutions // Proceedings of the XX International Congress on Kyoto, Japan, September 26 — October 1, 2004. P.0–10–037.
236. Stolyarova V.L., Lopatin C.I., Shugurov S.M. Gaseous manganese molybdates and tungstates // Doklady Physical Chemistry. 2004. Vol. 395, no. 1–3. P.80–83. <https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000021258.43637.14> [Столярова В. Л., Лопатин С. И., Шугуров С. М. Газообразные молибдаты и вольфраматы марганца // Доклады Академии наук. 2004. Т. 395, № 2. С. 207–211].

237. Столярова В.Л., Плотников Е.Н. Расчет термодинамических свойств расплавов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов // Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов: тр. XI Рос. конф. Т. 3. Екатеринбург, 14–16 сентября 2004 г. С. 103–107.

238. Stolyarova V.L. High temperature mass spectrometric study of vaporization processes and thermodynamic properties of multicomponent oxide glasses // Proceedings of the XX International Congress on Glass. Kyoto, Japan, September 26 — October 1 2004. P. 121.

239. Stolyarova V.L., Plotnikov E.N. Calculation of thermodynamic properties of glass-forming silicate melts using the general lattice theory of associated solutions // Proceedings of the XX International Congress on Glass. Kyoto, Japan, September 26 — October 1, 2004. P. 194.

240. Столярова В.Л., Лопатин С.И., Бондарь В.В. Процессы испарения и термодинамические свойства в системе MgO-SiO_2 при высоких температурах // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2004. № 11. С. 14–17.

241. Stolyarova V.L., Plotnikov E.N. Bond energies in glass-forming oxide systems: calculated and experimental data // 7th ESG Conference on Glass Science and Technology: Book of Abstracts. Athens, Greece, April 25–28, 2004. European Society of Glass Science and Technology, 2004. P. 114.

242. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Plotnikov E.N. Thermodynamic properties and vaporization processes of ternary glass-forming silicate systems: $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ and $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // 7th ESG Conference on Glass Science and Technology: Book of Abstracts. Athens, Greece, April 25–28, 2004. European Society of Glass Science and Technology, 2004. P. 32.

243. Stolyarova V.L. Mass spectrometric study of the thermal vaporization of oxide systems // Desorption 2004. Scientific Program and Abstracts of the 10th International Conference. St. Petersburg, 2004. P. 69.

244. Столярова В.Л., Плотников Е.Н. Расчет термодинамических свойств силикатных стекол и расплавов на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов // Химия твердого тела и функциональные материалы: сб. докл. Всерос. конф. Екатеринбург: Урал. отд-ние РАН, 2004. С. 322.

245. Столярова В.Л. Термодинамические свойства оксидных систем и материалов при высоких температурах: эксперимент и расчет // Химия твердого тела и функциональные материалы: сб. докл. Всерос. конф. Екатеринбург: Урал. отд-ние РАН, 2004. С. 382.

246. Столярова В.Л., Тюрнина З.Г. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств стекол и расплавов системы $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ // Химия твердого тела и функциональные материалы: сб. докл. Всерос. конф. Екатеринбург: Урал. отд-ние РАН, 2004. С. 412.

247. Столярова В.Л., Тюрнина Н.Г. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств стекол и расплавов системы $\text{SrO-B}_2\text{O}_3$ // Сборник докладов Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы». Екатеринбург: Урал. отд-ние РАН, 2004. С. 413.

248. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Bondar' V.V. Thermodynamic properties of the MgO-SiO_2 system by high temperature mass spectrometry // Doklady Physical Chemistry. 2004. Vol. 399, no. 1–3. P. 275–277. <https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000048073.28930.91> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Бондарь В.В. Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств системы MgO-SiO_2 // Доклады Академии наук. 2004. Т. 399, № 1. С. 82–84].

249. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Bondar' V.V. Mass spectrometric study of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // Doklady Physical Chemistry. 2004. Vol. 399, no. 4–6. P. 302–304. <https://doi.org/10.1007/s10634-005-0015-6> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Бондарь В.В. Масс-спектрометрическое исследование системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Доклады Академии наук. 2004. Т. 399, № 5. С. 644–646].

250. Folomeikin Yu.I., Demonis I. M., Kablov E. N., Lopatin S. I., Stolyarova V. L. Mass spectrometric study of evaporation of alumina in the presence of carbon // Doklady Chemistry. 2004. Vol. 399, no. 6. P. 257–260. <https://doi.org/10.1007/s10631-005-0007-4> [Фоломейкин Ю.И., Демонис И.М., Каблов Е.Н., Лопатин С.И., Столярова В.Л. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения оксида алюминия с углеродом // Доклады Академии наук. 2004. Т. 399, № 6. С. 795–798].

251. Бондарь В.В., Лопатин С.И., Столярова В.Л. Термодинамические свойства системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при высоких температурах // Неорганические материалы. 2005. Т. 41, № 4. С. 434–441.

252. Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шугуров С.М. Термодинамические свойства солей, образованных оксидом кобальта (II) // Доклады Академии наук. 2005. Т. 401, № 4. С. 493–495.
253. Шугуров С.М., Лопатин С.И., Семенов Г.А., Столярова В.Л. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. XVI. Соли железа // Журнал общей химии. 2005. Т. 75, № 3. С. 357–363.
254. Шугуров С.М., Лопатин С.И., Семенов Г.А., Столярова В.Л. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. XVIII. Соли кобальта (II) // Журнал общей химии. 2005. Т. 75, № 8. С. 1252–1258.
255. Столярова В.Л. Термодинамические свойства и процессы испарения многокомпонентных силикатных систем // XV Международная конференция по химической термодинамике в России: тез. докл. Т. 1. 27 июня — 2 июля 2005 г. М., 2005. С. 116.
256. Столярова В.Л., Плотников Е.Н. Моделирование термодинамических свойств стекол и расплавов щелочноборосиликатных систем на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов // XV Международная конференция по химической термодинамике в России: тез. докл. Т. 1. 27 июня — 2 июля 2005 г. М., 2005. С. 230.
257. Столярова В.Л., Тюрнина З.Г., Лопатин С.И. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств стекол и расплавов системы BaO-SiO₂ // XV Международная конференция по химической термодинамике в России: тез. докл. Т. 1. 27 июня — 2 июля 2005 г. М., 2005. Т. 1. С. 231.
258. Столярова В.Л., Тюрнина Н.Г., Лопатин С.И. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств стекол и расплавов системы SrO-SiO₂ // XV Международная конференция по химической термодинамике в России. Тезисы докладов. 27 июня — 2 июля 2005 г. М., 2005. Т. 1. С. 232.
259. Stolyarova V.L. High temperature behaviour of glasses and melts in the Cs₂O-B₂O₃-SiO₂ system // The 2005 Annual Meeting of the Society of Glass Technology "Glass: Past, Present and Future": Abstracts in Physics and Chemistry of Glasses. Vol. 46, no. 3. Sheffield, UK, September 12–14, 2005.
260. Plotnikov E.N., Stolyarova V.L. Calculations of the thermodynamic properties of glasses and melts in the Na₂O-SiO₂ and B₂O₃-SiO₂ systems on the basis of the generalized lattice theory of associated solutions // Glass Physics and Chemistry. 2005. Vol. 31, no. 6. P. 763–788. [Плотников Е.Н., Столярова В.Л. Расчет термодинамических свойств стекол и расплавов систем Na₂O-SiO₂ и B₂O₃-SiO₂ на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31, № 6. С. 1048–1086].
261. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Sycheva G. A., Plotnikov E. N. Mass spectrometric study of the thermodynamic properties of melts in the Cs₂O-B₂O₃ system // Glass Physics and Chemistry. 2005. Vol. 31, no. 6. P. 789–796. [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Сычева Г.А., Плотников Е.Н. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы Cs₂O-B₂O₃ // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31, № 6. С. 1087–1098].
262. Боков Н.А., Столярова В.Л. Особенности рассеяния света после температурных скачков в интервале стеклования // Доклады Академии наук. 2005. Т. 405, № 1. С. 70–72.
263. Stolyarova V.L. Thermodynamic properties and structure of ternary silicate glass-forming melts: experimental studies and modeling // Program & Digest ISG/ICG'2005. International Symposium on Glass in Connection with Annual Meeting of the International Commission on Glass. April 10–14, 2005. Shanghai, China. P. SC2-1.
264. Столярова В.Л., Плотников Е.Н. Применение обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов для расчета термодинамических свойств силикатных расплавов // V Школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения». Программа лекций и тезисы докладов. Звенигород, 18–22 ноября 2005 г. М.: Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова, Хим. фак., С. 66.
265. Столярова В.Л., Тюрнина З.Г., Лопатин С.И. Термодинамические свойства расплавов системы BaO-SiO₂ // V Школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения». Программа лекций и тезисы докладов. Звенигород, 18–22 ноября 2005 г. М.: Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова, Хим. фак., С. 83.
266. Столярова В.Л., Тюрнина З.Г., Белоусова О.Л., Доманский А.И. Фазовые равновесия в системе SrO-B₂O₃-SiO₂ // V Школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической

- ской химии и материаловедения». Программа лекций и тезисы докладов. Звенигород, 18–22 ноября 2005 г. М.: Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова, Хим. фак., С. 84.
267. Столярова В. Л., Лопатин С. И. Памяти Германа Александровича Семенова // Масс-спектрометрия. 2005. Т. 2, № 4. С. 322.
268. Столярова В. Л., Лопатин С. И. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств системы BaO-TiO₂-SiO₂ // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31, № 2. С. 179–186.
269. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Plotnikov E. N. Thermodynamic properties and vaporization processes of ternary glass-forming silicate systems CaO-Al₂O₃-SiO₂, CaO-TiO₂-SiO₂ and BaO-TiO₂-SiO₂ // Physics and Chemistry of Glasses. 2005. Vol. 46, no. 2. P. 119–127.
270. Plotnikov E. N., Stolyarova V. L. Bond energies in glass-forming oxide systems: calculated and experimental data // Physics and Chemistry of Glasses. 2005. Vol. 46, no. 2. P. 187–189.
271. Столярова В. Л., Плотников Е. Н. Процессы испарения и термодинамические свойства оксидных систем при высоких температурах: экспериментальное исследование и моделирование // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31, № 1. С. 40–57.
272. Столяр С. В., Грищенко Л. В., Сычева Г. А., Столярова В. Л. Температурные зависимости вязкости некоторых стекол системы Cs₂O-B₂O₃-SiO₂ // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32, № 1. С. 76–79. <https://doi.org/10.1134/S1087659606010068>
273. Столярова В. Л., Лопатин С. И., Белоусова О. Л., Грищенко Л. В. Фазовые равновесия и термодинамические свойства компонентов системы Cs₂O-B₂O₃-SiO₂ при высоких температурах // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32, № 1. С. 80–89. <https://doi.org/10.1134/S108765960601007X>
274. Столярова В. Л., Лопатин С. И., Шугуров С. М. Термодинамические свойства газообразных солей, образованных оксидом никеля (II) // Доклады Академии наук. 2006. Т. 406, № 4. С. 489–491. <https://doi.org/10.1134/S0012501606020011>
275. Plotnikov E. N., Stolyarova V. L. Calculation of the thermodynamic properties of glasses and melts in the Cs₂O-B₂O₃-SiO₂ system in the framework of the generalized lattice theory of associated solutions // Glass Physics and Chemistry. 2006. Vol. 32, no. 2. P. 181–190. <https://doi.org/10.1134/S1087659606020106> [Плотников Е. Н., Столярова В. Л. Термодинамические свойства стекол и расплавов системы Cs₂O-B₂O₃-SiO₂, рассчитанные на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32, № 2. С. 251–264].
276. Фоломейкин Ю. И., Демонис И. М., Каблов Е. Н., Лопатин С. И., Столярова В. Л. Исследование процессов испарения Al₂O₃ в присутствии углерода при высоких температурах // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32, № 2. С. 265–270. <https://doi.org/10.1134/S1087659606020118>
277. Golubkov V. V., Stolyarova V. L. Glass transition and liquidus temperatures of low alkali rubidium and cesium borosilicate glasses from the small-angle-x-ray scattering data // Glass Physics and Chemistry. 2006. Vol. 32, no. 3. P. 287–292. <https://doi.org/10.1134/S1087659606030059> [Голубков В. В., Столярова В. Л. Температуры стеклования и ликвидуса малощелочных составов рубидиево- и цезиевоборосиликатных систем по данным РМУ // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32, № 3. С. 395–403].
278. Лопатин С. И., Столярова В. Л. Термодинамические свойства и строение газообразных метаборатов // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32, № 3. С. 489–510. <https://doi.org/10.1134/S1087659606030163>
279. Шугуров С. М., Лопатин С. И., Столярова В. Л. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. XIX. Соли никеля (II) // Журнал общей химии. 2006. Т. 76, № 3. С. 359–364. <https://doi.org/10.1134/S1070363206030029>
280. Столярова В. Л., Лопатин С. И., Шугуров С. М., Тюрнина З. Г. Термодинамические свойства газообразных силикатов бария // Доклады Академии наук. 2006. Т. 407, № 4. С. 492–495. <https://doi.org/10.1134/S0012501606040014>
281. Tyurnina Z. G., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Plotnikov E. N. Mass-spectrometric study of evaporation processes and thermodynamic properties of BaO-SiO₂ melts // Doklady Physical Chemistry. 2006. Vol. 409. P. 186–187. <https://doi.org/10.1134/S0012501606070037> [Тюрнина З. Г., Столярова В. Л., Лопатин С. И., Плотников Е. Н. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств расплавов системы BaO-SiO₂ // Доклады Академии наук. 2006. Т. 409, № 1. С. 71–72].

282. Plotnikov E.N., Stolyarova V.L. Simulation of the thermodynamic properties of glass-forming melts in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system in the framework of the generalized lattice theory of associated solutions // *Glass Physical Chemistry*. 2006. Vol. 32. P. 422–435. <https://doi.org/10.1134/S1087659606040067> [Плотников Е.Н., Столярова В.Л. Моделирование термодинамических свойств стеклообразующих расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов // *Физика и химия стекла*. 2006. Т. 32, № 4. С. 580–598].

283. Tyurnina Z. G., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Plotnikov E. N. Mass spectrometric investigation of the vaporization and thermodynamic properties of components in the $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ system // *Glass Physical Chemistry*. 2006. Vol. 32. P. 533–542. <https://doi.org/10.1134/S1087659606050075> [Тюрнина З. Г., Столярова В. Л., Лопатин С. И., Плотников Е. Н. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств компонентов системы $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ // *Физика и химия стекла*. 2006. Т. 32, № 5. С. 729–741].

284. Plotnikov E. N., Stolyarova V. L. Simulation of the thermodynamic properties of glass melts in the $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system in the concentration range 0.06–0.50 mole fractions of Cs_2O at a temperature of 1020 K // *Glass Physical Chemistry*. 2006. Vol. 32. P. 550–564. <https://doi.org/10.1134/S1087659606050099> [Плотников Е. Н., Столярова В. Л. Моделирование термодинамических свойств расплавов стекол системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при 1020 К в области составов 0.06–0.5 мол. дол. Cs_2O // *Физика и химия стекла*. 2006. Т. 32, № 5. С. 753–772].

285. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Plotnikov, E. N. Mass spectrometric investigation of the thermodynamic properties of glass melts in the $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system at high temperatures. *Glass Physical Chemistry*. 2006. Vol. 32. P. 543–549. <https://doi.org/10.1134/S1087659606050087> [Столярова В. Л., Лопатин С. И., Плотников Е. Н. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // *Физика и химия стекла*. 2006. Т. 32, № 5. С. 742–752].

286. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Tyurnina N. G. Thermodynamic properties of gaseous strontium silicates // *Doklady Physical Chemistry* 2006. Vol. 411. P. 315–316. <https://doi.org/10.1134/S0012501606110078> [Столярова В. Л., Лопатин С. И., Шугуров С. М., Тюрнина Н. Г. Термодинамические свойства газообразных силикатов стронция // *Доклады Академии наук*. 2006. Т. 411, № 3. С. 1–2].

287. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Tyurnina N. G. A mass spectrometric study of evaporation processes and thermodynamic properties of $\text{SrO}-\text{SiO}_2$ melts // *Doklady Physical Chemistry*. 2006. Vol. 411. P. 309–311. <https://doi.org/10.1134/S0012501606110054> [Столярова В. Л., Лопатин С. И., Тюрнина Н. Г. Масс спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств расплавов $\text{SrO}-\text{SiO}_2$ // *Доклады Академии наук*. 2006. Т. 411, № 2. P. 220–222].

288. Stolyarova V. L. High temperature mass spectrometric study and modeling of thermodynamic properties of multicomponent silicate glasses and melts // *Mathematical Modeling and Computer Simulation of Material Technologies*. 4th International Conference MMT-2006. Vol. 1. College of Judea and Samaria, Ariel, Israel. September 11–15, 2006. P. 3–54–3–64.

289. Stolyarova V. L. High temperature physicochemical properties and structure of multicomponent borosilicate glasses and melts // 12th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (HTMCXII). Vienna, September 17–22, 2006. P. 12.

290. Lopatin S. I., Shugurov S. M., Stolyarova V. L., Tyurnina Z. G. Thermodynamic properties of the gaseous barium silicates BaSiO_2 and BaSiO_3 // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2006. Vol. 38, no. 12. P. 1706–1710. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.03.005>

291. Tyurnina Z. G., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Stolyarova V. L. Thermodynamic properties of silicate glasses and melts: I. System $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ // *Russian Journal of General Chemistry*. 2006. Vol. 76. P. 1522–1530. <https://doi.org/10.1134/S1070363206100021> [Тюрнина З. Г., Лопатин С. И., Шугуров С. М., Столярова В. Л. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов. I. Система $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ // *Журнал общей химии*. 2006. Т. 76, № 10. С. 1588–1596].

292. Lopatin S. I., Stolyarova V. L., Tyurnina N. G. et al. Thermodynamic properties of melts of $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ systems // *Russian Journal of General Chemistry*. 2006. Vol. 76. P. 1687–1692. <https://doi.org/10.1134/S1070363206110016> [Лопатин С. И., Столярова В. Л., Тюрнина Н. Г., Тюрнина З. Г. Термодинамические свойства расплавов систем $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ // *Журнал общей химии*. 2006. Т. 76, № 11. С. 1761–1767].

293. Folomeikin Y.I., Lopatin S.I., Stolyarova V.L. Vaporization of aluminum oxide in neutral and reductive conditions // *Russian Journal of General Chemistry*. 2006. Vol. 76. P. 1693–1697. <https://doi.org/10.1134/S1070363206110023> [Фоломейкин Ю.И., Лопатин С.И., Столярова В.Л. Исследование испарения оксида алюминия в нейтральных и восстановительных условиях // *Журнал общей химии*. 2006. Т. 76, № 11. С. 1768–1772].
294. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Stolyarova V.L., Tyurnina N.G. Thermodynamic properties of silicate glasses and melts: II. System SrO-SiO_2 // *Russian Journal of General Chemistry*. 2006. Vol. 76. P. 1878–1884. <https://doi.org/10.1134/S1070363206120073> [Лопатин С.И., Шугуров С.М., Столярова В.Л., Тюрнина Н.Г. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов. II. Система SrO-SiO_2 // *Журнал общей химии*. 2006. Т. 76, № 12. С. 1966–1973].
295. Столярова В.Л. Thermodynamic properties and structure of oxide melts: experiment and modeling // *Proceedings of the XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007)*. Vol. 1. Suzdal, July 1–6. 2007. P. 3/S-204–3/S-205.
296. Stolyarova V.L., Tyurnina Z.G., Lopatin S.I. Thermodynamic studying of properties melts in system $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007)*. Vol. 1. Suzdal, July 1–6. 2007. P. 3/S-338–3/S-339.
297. Столярова В.Л., Ожован М.И. О геометрической структуре топологически разупорядоченных окисных систем при стекловании // *Proceedings of the XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007)*. Abstracts. Suzdal. July 1–6. 2007. Vol. II. P. 4/S–381.
298. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Stolyarova, V.L. Thermodynamic properties of silicate glasses and melts: III. System $\text{Rb}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Russian Journal of General Chemistry*. 2007. Vol. 77. P. 997–1001. <https://doi.org/10.1134/S1070363207060060> [Лопатин С.И., Шугуров С.М., Столярова В.Л. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов III. Система $\text{Rb}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Журнал общей химии*. 2007. Т. 77, № 6. С. 905–909].
299. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Stolyarova V.L. Thermodynamics of Gaseous Calcium Silicates // *Doklady Physical Chemistry*. 2008. Vol. 418. Part 1. P. 5–6. <https://doi.org/10.1134/S0012501608010028> [Лопатин С.И., Шугуров С.М., Столярова В.Л. Термодинамика газообразных силикатов кальция // *Доклады Академии наук*. 2008. Т. 418, № 2. С. 205–206].
300. Stolyarova V.L. Thermodynamic properties and structure of ternary silicate glass-forming melts: experimental studies and modeling // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. Vol. 354, no. 12–13. P. 1373–1377. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.087>
301. Tyurnina Z.G., Lopatin S.I., Stolyarova, V.L. Thermodynamic properties of silicate glasses and melts: IV. System $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Russian Journal of General Chemistry*. 2008. Vol. 78. P. 14–18. <https://doi.org/10.1134/S1070363208010039> [Тюрнина З.Г., Лопатин С.И., Столярова В.Л. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов IV. Система $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Журнал общей химии*. 2008. Т. 78, № 1. С. 17–21].
302. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Thermodynamic properties of melts of the system $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ // *Russian Journal of General Chemistry*. 2008. Vol. 78, P. 1139–1145. <https://doi.org/10.1134/S1070363208060078> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шугуров С.М. Термодинамические свойства расплавов системы $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ // *Журнал общей химии*. 2008. Т. 78, № 6. С. 912–918].
303. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Thermodynamic properties of silicate glasses and melts: V. Systems $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{-CaSiO}_3$ and $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{-CaSiO}_3$ // *Russian Journal of General Chemistry*. 2008. Vol. 78. P. 1877–1881. <https://doi.org/10.1134/S1070363208100083> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шугуров С.М. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов. V. Система $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{-CaSiO}_3$ и $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{-CaSiO}_3$ // *Журнал общей химии*. 2008. Т. 78, № 10. С. 1639–1643].
304. Столярова В.Л., Лопатин С.И. Термодинамические свойства расплавов систем $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: тр. XII Рос. конф. Т. 3. Екатеринбург, 22–26 сентября 2008 г. Екатеринбург: Урал. отд.-ние РАН, 2008. С. 33–36.*
305. Столярова В.Л., Лопатин С.И. Термодинамика расплавов системы $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: тр. XII Рос. конф. Т. 3. Екатеринбург, 22–26 сентября 2008 г. Екатеринбург: Урал. отд.-ние РАН, 2008. С. 212–215.*
306. Stolyarova V.L., Bokov N. A. Modification of the glass structure produced by thermal prehistory. *Mathematical Modeling and Computer Simulation of Materials Technologies* // 5th International

- Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Materials Technologies (MMT-2008). Ariel, Israel, September 8–12, 2008. P. 1–178–1–185.
307. Wang L. J., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Seetharaman S. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$ // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2009. Vol. 23, no. 14. P. 2233–2239. <https://doi.org/10.1002/rcm.4127>
308. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Shilov A. L. Thermodynamic Properties of Silicate Glasses and Melts: VI. System $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Russian Journal of General Chemistry*. 2009. Vol. 79, no. 9. P. 1778–1784. <https://doi.org/10.1134/S1070363209090035> [Столярова В. Л., Лопатин С. И., Шилов А. Л. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов: VI. Система $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Журнал общей химии*. 2009. Т. 79, № 9. С. 1422–1429].
309. Golubkov V. V., Tyurnina N. G., Tyurnina Z. G., Stolyarova V. L. On the fluctuation structure of single-phase glasses in the $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // *Glass Physics and Chemistry*. 2009. Vol. 35, no. 5. P. 455–462. <https://doi.org/10.1134/S1087659609050010> [Голубков В. В., Тюрнина Н. Г., Тюрнина З. Г., Столярова В. Л. О флуктуационной структуре однофазных стекол системы $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *Физика и химия стекла*. 2009. Т. 35, № 5. С. 601–611].
310. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Gunina A. O. Thermodynamic properties of melts in $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ system // XVII International Conference of Chemical Thermodynamics in Russia. Vol. 2. Kazan, Russian Federation, June 29 — July 3, 2009. P. 271.
311. Stolyarova V. L., Lopatin S. I. Thermodynamic properties of borosilicate melts containing alkali earth oxides // XVII International Conference of Chemical Thermodynamics in Russia. Vol. 2. Kazan, Russian Federation, June 29 — July 3, 2009. P. 329.
312. Stolyarova V. L., Lopatin S. I. Borosilicate glasses and melts containing alkaline-earth oxides: vaporization and thermodynamics // *Proceedings of the 33rd International Symposium “Scientific Basis for Nuclear Waste Management”*. St. Petersburg, May 24–29, 2009. P. 108.
313. Столярова В. Л. Процессы испарения и термодинамические свойства оксидных систем и материалов // Международная конференция по химии «Основные тенденции развития химии в начале XXI века». Санкт-Петербург, 21–24 апреля 2009 г. С. 39.
314. Lopatin S. I., Shugurov S. M., Stolyarova V. L. Thermochemical Study of Gaseous Salts of Oxygen-Containing Acids: XXV. 1 Magnesium Borates // *Russian Journal of General Chemistry*. 2010. Vol. 80, no. 3. P. 379–384. <https://doi.org/10.1134/S1070363210030011> [Лопатин С. И., Шугуров С. М., Столярова В. Л. Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот XXV. Бораты магния // *Журнал общей химии*. 2010. Т. 80, № 3. С. 353–358].
315. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Shilov A. L. Thermodynamic Properties of the System $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ Melts // *Russian Journal of General Chemistry*. 2010. Vol. 80, no. 4. P. 689–694. <https://doi.org/10.1134/S1070363210040018> [Столярова В. Л., Лопатин С. И., Шугуров С. М., Шилов А. Л. Термодинамические свойства расплавов системы $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ // *Журнал общей химии*. 2010. Т. 80, № 4. С. 529–534].
316. Wang H., Seetharaman S., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Kutuzova M. E. High temperature mass spectrometric study on the vaporization processes of V_2O_3 and vanadium-containing slags // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2010. Vol. 24, no. 16. P. 2420–2430. <https://doi.org/10.1002/rcm.4657>
317. Столярова В. Л., Кутузова М. Е., Лопатин С. И., Шугуров С. М. Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование испарения силикатных расплавов, содержащих тяжелые металлы // *Фундаментальные вопросы масс-спектрометрии и ее аналитические применения: сб. тез. докл. IV Всерос. конф.-шк., Звенигород, 10–14 октября 2010 г.* С. 77.
318. Столярова В. Л. Масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов // *Фундаментальные вопросы масс-спектрометрии и ее аналитические применения: сб. тез. докл. IV Всерос. конф.-шк., Звенигород, 10–14 октября 2010 г.* С. 83.
319. Stolyarova V. L., Sevastyanov V., Simonenko E., Ezhov Y., Lopatin S., Kuznetsov N. Synthesis of fine-dispersed $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ and study of the compound vaporization processes // *Abstracts of the 7th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites*. Bayreuth, Germany, September 20–22, 2010. P. 45.
320. Столярова В. Л., Лопатин С. И. Термодинамические свойства боросиликатных расплавов, содержащих щелочноземельные оксиды // *Вестник Казанского технологического университета*. 2010, № 1. С. 98–101.

321. Stolyarova V.L., Sevastyanov V.G., Simonenko E. P., Ezhov Yu.S., Lopatin S. I., Kuznetsov N. T. Synthesis of superfine $Gd_2Hf_2O_7$ and study of its vaporization // Proceedings of the 7th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites. Bayreuth, Germany, September 20–22, 2010. P. 761–766.

322. Столярова В.Л. Роль М.М. Шульца в развитии масс-спектральных термодинамических исследований оксидных систем и материалов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4. 2010. № 1. С. 130–138.

323. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L. Thermodynamic Properties of Silicate Glasses and Melts: VII. System $MgO-B_2O_3-SiO_2$ // Russian Journal of General Chemistry. 2010. Vol. 80. P. 2405–2413. <https://doi.org/10.1134/S1070363210120029> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шугуров С.М., Шилов А.Л. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов. VII. Система $MgO-B_2O_3-SiO_2$ // Журнал общей химии. 2010. Т. 80, № 12. С. 1943–1951].

324. Shilov A.L., Stolyarova V.L. Simulation of Thermodynamic Properties of Borosilicate Melts Containing Alkaline-Earth Metal Oxides // Russian Journal of General Chemistry. 2010. Vol. 80, no. 12. P. 2414–2424. <https://doi.org/10.1134/S1070363210120030> [Шилов А.Л., Столярова В.Л. Моделирование термодинамических свойств боросиликатных расплавов, содержащих оксиды щелочноземельных металлов // Журнал общей химии. 2010. Т. 80, № 12. С. 1952–1962].

325. Golubkov V.V., Stolyarova V.L., Tyurnina Z.G., Tyurnina N.G. On the Structure of Glasses in the $BaO-B_2O_3-SiO_2$ System // Glass Physics and Chemistry. 2010. Vol. 36, no. 5. P. 554–560. <https://doi.org/10.1134/S1087659610050020> [Голубков В.В., Столярова В.Л., Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г. О структуре стекол системы $BaO-B_2O_3-SiO_2$ // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36, № 5. С. 554–560].

326. Шилов А.Л., Столярова В.Л. Моделирование термодинамических свойств расплавов системы $PbO-B_2O_3$ на основе ОПТАР // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: тр. X Рос. сем. Курган: Курган. гос. ун-т, 2010. С. 56–58.

327. Stolyarova V.L. Thermodynamic properties and vaporization processes of ternary silicate systems studied by high temperature mass spectrometry // Processing Towards Properties. Seetharaman Seminar, Stockholm, June 14–15, 2010. P. 11.

328. Stolyarova V.L., Bokov N.A. Determination of the mass diffusion coefficient in melts using the light scattering method // 1st International Conference on Reaction Kinetics in Condensed Matter (RCKM'10): Book of Abstracts. Moscow, September 22–26, 2010. P. 92.

329. Stolyarova V.L., Shilov A.L. Modelling of thermodynamic properties and structure of borosilicate melts using high temperature mass spectrometric data // 6th International Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Material Technologies. Ariel, Israel, August 23–27, 2010. Ariel: Ariel University Center of Samaria, 2010. P. 1–56–1–64.

330. Stolyarova V.L., Bokov N.A. Thermal-diffusion induced by temperature gradient in the lithium borate melt // 6th International Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Material Technologies. Ariel, Israel, August 23–27, 2010. Ariel: Ariel University Center of Samaria, 2010. P. 1–18–1–23.

331. Stolyarova V.L. Thermodynamic properties, vaporization processes and modeling of ternary borosilicate melts // 25th European Symposium on Applied Thermodynamics (ESAT 2011): Book of Abstracts. St. Petersburg, Russia, June 24–27, 2011. P. 295.

332. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shilov A.L., Shugurov S.M. Thermodynamic properties of melts in the $PbO-B_2O_3-SiO_2$ and $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ systems: experimental study and modeling // 25th European Symposium on Applied Thermodynamics (ESAT 2011): Book of Abstracts. St. Petersburg, Russia, June 24–27, 2011. P. 296.

333. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Fabrichnaya O.B. Thermodynamic Properties of Silicate Glasses and Melts: VIII.1 System $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ // Russian Journal of General Chemistry. 2011. Vol. 81, no. 10. P. 2051–2061. <https://doi.org/10.1134/S1070363211100033> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Фабричная О.Б. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов. VIII. Система $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ // Журнал общей химии. 2011. Т. 81, № 10. С. 1597–1607].

334. Golubkov V.V., Stolyarova V.L. Kinetics of Phase Separation in Glasses of the $PbO-B_2O_3$ System // Glass Physics and Chemistry. 2011. Vol. 37, no. 3. P. 252–257. <https://doi.org/10.1134/S1087659611030047> [Голубков В.В., Столярова В.Л. Кинетика ранних стадий фа-

зового разделения в стеклах системы $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37, № 3. С. 340–349].

335. Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шугуров С.М., Шилов А.Л. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: тр. XIII Рос. конф. Т. 3. Екатеринбург, 12–16 сентября 2011 г. С. 36–39.

336. Столярова В.Л. Термодинамические свойства, процессы испарения и моделирование трехкомпонентных боросиликатных расплавов // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. Т. 2. Волгоград, 25–30 сентября 2011 г. С. 104.

337. Stolyarova V.L. High temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties of oxide systems // XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2011): Abstracts. Vol. 2. Samara, Russian Federation, October 3–7, 2011. P. 133–134.

338. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L. Mass spectrometric study of thermodynamic properties of the $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ melts // XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2011): Abstracts. Vol. 2. Samara, Russian Federation, October 3–7, 2011. P. 135–136.

339. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Fabrichnaya O.B. Thermodynamic properties and phase equilibria in the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ at high temperatures // Russian Chemical Bulletin. International Edition. 2012. Vol. 61, no. 4. P. 809–812. <https://doi.org/10.1007/s11172-012-0112-8> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Фабричная О.Б. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при высоких температурах // Известия Академии наук. Серия химическая. 2012. № 4. С. 806–809].

340. Lopatin S.I., Stolyarova V.L., Sevast'yanov V.G., Nosatenko P.Ya., Gorskii V.V., Sevast'yanov D.V., Kuznetsov N.T. Determination of the Saturation Vapor Pressure of Silicon by Knudsen Cell Mass Spectrometry // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2012. Vol. 57, no. 2. P. 219–225. <https://doi.org/10.1134/S0036023612020167> [Лопатин С.И., Столярова В.Л., Севастьянов В.Г., Носатенко П.Я., Горский В.В., Севастьянов Д.В., Кузнецов Н.Т. Определение давления насыщенного пара кремния масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57, № 2. С. 262–269].

341. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Sevastyanov D.V., Kuznetsov N.T. Synthesis, Sintering and Study of the Vaporization Processes and Thermodynamic properties of $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ // FRAY International Symposium. Vol. 7: Composites, Ceramics, Nanomaterials & Titanium Processing: Collection of Papers. Cancun, Mexico, November 27 — December 1, 2011 / ed. by F. Kongoli. Québec: FLOGEN Stars Outreach, 2012. P. 345–354.

342. Shilov A.L., Stolyarova V.L. Modeling of thermodynamic properties of binary melts containing lead oxide // FRAY International Symposium. Vol. 4: Materials Recycling, Silicon Photovoltaic Cells, Boron & Borates: Collection of Papers. Cancun, Mexico, November 27 — December 1, 2011 / ed. by F. Kongoli. Québec: FLOGEN Stars Outreach, 2012. P. 605–614.

343. Stolyarova V.L. Thermodynamic properties and vaporization processes of ternary borosilicate melts studied by high temperature mass spectrometry // FRAY International Symposium. Vol. 4: Materials Recycling, Silicon Photovoltaic Cells, Boron & Borates: Collection of Papers. Cancun, Mexico, November 27 — December 1, 2011 / ed. by F. Kongoli. Québec: FLOGEN Stars Outreach, 2012. P. 615–616.

344. Stolyarova V.L. Thermodynamic properties and vaporization processes of the ionic silicate melts // Proceedings of the 9th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts (MOLTEN12). Beijing, China, May 27–30, 2012. CD, no. 159. P. 14.

345. Stolyarova V.L. Thermodynamic properties and vaporization processes of the ionic silicate melts // The 9th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts (MOLTEN12). Extended Abstracts. Beijing, China. May 27–30, 2012. P. 31.

346. Stolyarova V.L. Vaporization processes and thermodynamic properties of oxide systems studied by high temperature mass spectrometry // Proceedings of the 1st Workshop on Knudsen Effusion Mass Spectrometry. April 23–25. Jülich: Forschungszentrum Jülich, 2012. P. 16.

347. Столярова В.Л. Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование оксидных систем и материалов: испарение и термодинамика // Новые материалы и технологии глубо-

кой переработки сырья — основа инновационного развития экономики России: тез. Междунар. науч.-техн. конф. Москва, 25–28 июня 2012 г. М.: НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ, 2012. CD. С. 5У.05.

348. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Sevastyanov D.V., Simonenko N.P., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kuznetsov N.T. Synthesis, Vaporization and Thermodynamics of Ultrafine $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ powders // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2013. Vol. 58, no. 1. P. 1–8. <https://doi.org/10.1134/S0036023613010178> [Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Севастьянов Д.В., Симоненко Н.П., Столярова В.Л., Лопатин С.И., Кузнецов Н.Т. Синтез, парообразование и термодинамика высокодисперсного порошка $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 1, С. 3–10. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13010170>].

349. Stolyarova V.L. Vaporization processes and thermodynamic properties of oxide systems studied by high temperature mass spectrometry // ECS Transactions. 2013. Vol. 46, no. 1. P. 55–67. <https://doi.org/10.1149/04601.0055est>

350. Stolyarova V.L., Shilov A.L. Application of the Barker lattice theory to modeling of thermodynamic properties of $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ melts // Journal of Non-Crystalline Solids. 2013. Vol. 366, no. 1. P. 6–12. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.01.036>

351. Stolyarova V.L. High temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties and vaporization processes of oxide systems: Experiment and modeling // The Open Thermodynamics Journal. 2013. Vol. 7. Special Issue. P. 57–70. <https://doi.org/10.2174/1874396X01307010057>

352. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shilov A.L., Shugurov S.M. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties of melts in the $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2013. Vol. 27, no. 13. P. 1559–1566. <https://doi.org/10.1002/rcm.6606>

353. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kuznetsov N.T. Synthesis, vaporization and thermodynamic properties of superfine $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ // European Journal of Inorganic Chemistry. 2013. Vol. 2013, no. 26. P. 4636–4644. <https://doi.org/10.1002/ejic.201300253>

354. Golubkov V.V., Onushchenko P.A., Stolyarova V.L. On the structure of glass of the $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{CdO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ systems // Glass Physics and Chemistry. 2013. Vol. 39, no. 6. P. 624–633. <https://doi.org/10.1134/S1087659613060059> [Голубков В.В., Онущенко П.А., Столярова В.Л. О структуре стекол систем $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{CdO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39, № 6. С. 879–890].

355. Столярова В.Л., Гозданкер Ю.А., Лопатин С.И. Процессы испарения и термодинамические свойства расплавов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ // Стекло: наука и практика: тез. Рос. конф. с междунар. участием, Санкт-Петербург, 6–8 ноября 2013 г. 2013. С. 60.

356. Столярова В.Л., Емельянова К.А., Шугуров С.М. Процессы испарения и термодинамические свойства расплавов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Стекло: наука и практика: тез. Рос. конф. с междунар. участием, Санкт-Петербург, 6–8 ноября 2013 г. 2013. С. 71.

357. Stolyarova V.L., Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Lopatin S.I., Kuznetsov N.T. Synthesis, study of the vaporization processes and thermodynamic properties of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ in the temperature range 2200–2800 K // XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2013): Book of Abstracts. Moscow, June 24–28, 2013. P. 159.

358. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shilov A.L., Shugurov S.M. Thermodynamic properties of borosilicate glasses and melts containing oxides of heavy metals (Cd, Zn, Pb) // XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2013): Book of Abstracts. Moscow, June 24–28, 2013. P. 318.

359. Fabrichnaya O.B., Lakiza S.M., Savinykh G.B., Schreiber G., Lopatin S.I., Stolyarova V.L. Experimental study and thermodynamic calculations in the $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system // XLII CALPHAD International Conference on Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry: program and abstracts. May 26–31, 2013. San Sebastián: University of Navarra, 2013. P. 77.

360. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shilov A.L., Shugurov S.M. Application of Knudsen effusion mass spectrometric method for environmental science: vaporization of heavy metals from borosilicate melts // Innovations in Mass Spectrometry Instrumentation Conference: Book of Abstracts. St. Petersburg, Russia, July 14–18, 2013. P. 54–55.

361. Stolyarova V.L., Shugurov S.M., Lopatin S.I., Emelyanova K. A. Thermodynamic properties of silicate glasses and melts: IX. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // Russian Journal of General Chemistry. 2014. Vol. 84, no. 3. P.419–423. <https://doi.org/10.1134/S1070363214030025> [Столярова В.Л., Шугуров С.М., Лопатин С.И., Емельянова К.А. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов // Журнал общей химии. 2014. Т. 84, № 3. С. 359–363].
362. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Fabrichnaya O.B. Mass spectrometric study of thermodynamic properties in the $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system at high temperatures // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2014. Vol. 28, no. 1. P. 109–114. <https://doi.org/10.1002/rcm.6764>
363. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M. High-temperature mass spectrometric study and modeling of thermodynamic properties of binary glass-forming systems containing Bi_2O_3 // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2014. Vol. 28, no. 7. P. 801–810. <https://doi.org/10.1002/rcm.6842>
364. Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шугуров С.М., Шилов А.Л. Термодинамические свойства стекол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ // Материалы XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (PKTC-14). Т. 2. Казань, 15–17 октября 2014 г. Казань: Казан. нац. исслед. технолог. ун-т, 2014. С. 251–253.
365. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T., Stolyarova V.L., Lopatin S.I. Synthesis, vaporization and thermodynamics of ceramic powders based on the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system // Materials Chemistry and Physics. 2015. Vol. 153, no. 1. P. 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.12.037>
366. Kablov E.N., Folomeikin Yu.I., Stolyarova V.L., Lopatin S.I. Mass-spectrometric study of vaporization of high refractory ceramics // Doklady Physical Chemistry. 2015. Vol. 463, no. 1. P. 150–153. <https://doi.org/10.1134/S0012501615070039> [Каблов Е.Н., Фоломейкин Ю.И., Столярова В.Л., Лопатин С.И. Масс-спектрометрическое исследование испарения керамики высшей огнеупорности // Доклады Академии наук. 2015. Т. 463, № 1. С. 63–66].
367. Golubkov V.V., Onushchenko P.A., Stolyarova V.L. Studies of glass structure in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Glass Physics and Chemistry. 2015. Vol. 41, no. 3. P. 247–253. <https://doi.org/10.1134/S1087659615030074> [Голубков В.В., Онущенко П.А., Столярова В.Л. Исследование структуры стекол в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41, № 3. С. 340–349].
368. Stolyarova V.L. Vaporization and thermodynamics of glass-forming oxide melts: mass spectrometric study and modeling // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. 2015. Vol. 3, no. 7. P. 81–86. <https://doi.org/10.4236/msce.2015.37009>
369. Столярова В.Л. Керамика на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов: испарение и термодинамика // Труды Кольского научного центра. 2015. Т. 5. Специальный выпуск. С. 47–50.
370. Stolyarova V.L. Vaporization and thermodynamics of glass-forming oxide melts: mass spectrometric study and modeling // International Conference on Glass Science and Technology (GST 2015), Shanghai, China, July 19–21, 2015. P. 51.
371. Столярова В.Л. Термодинамические свойства оксидных стеклообразующих систем при высоких температурах // Термодинамика и материаловедение: тез. докл. X Всерос. симп. с междунар. участием, Санкт-Петербург, 7–11 сентября, 2015. С. 10.
372. Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шилов А.Л., Шугуров С.М. Термодинамические свойства стекол и расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$: масс-спектрометрическое исследование и моделирование // Термодинамика и материаловедение: тез. докл. X Всерос. симп. с междунар. участием, Санкт-Петербург, 7–11 сентября 2015 г. С. 67.
373. Stolyarova V.L. Thermodynamic mass spectrometric studies of multicomponent silicate systems // XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015): Book of Abstracts. Nizhny Novgorod, June 22–26, 2015. P. 27.
374. Shilov A.L., Stolyarova V.L. Modeling of thermodynamic properties of melts in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(B}_2\text{O}_3, \text{GeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5)\text{-SiO}_2$ systems // XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015): Book of Abstracts. Nizhny Novgorod, June 22–26, 2015. P. 308.
375. Stolyarova V.L. Design and physicochemical studies of advanced materials at Saint Petersburg State University // Russian Chemical Reviews. 2016. Vol. 85, no. 1. P. E01–E02. <https://doi.org/10.1070/>

- RCR4598 [Столярова В.Л. Создание и физико-химическое исследование новых материалов в Санкт-Петербургском государственном университете // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 1. С. 1–2].
376. Stolyarova V.L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials // Russian Chemical Reviews. 2016. Vol. 85, no. 1. P. 60–80. <https://doi.org/10.1070/RCR4549> [Столярова В.Л. Масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 1. С. 60–80. <https://doi.org/10.1070/RCR4549?locatt=label:RUSSIAN>].
377. Kablov E.N., Folomeikin Yu. I., Stolyarova V.L., Lopatin S.I. Reactions of niobium silicide melt with refractory ceramics // Russian Journal of General Chemistry. 2016. Vol. 86, no. 9. P. 2105–2108. <https://doi.org/10.1134/S1070363216090218> [Каблов Е.Н., Фоломейкин Ю.И., Столярова В.Л., Лопатин С.И. Процессы взаимодействия ниобий-кремнивого расплава с огнеупорной керамикой // Журнал общей химии. 2016. Т. 86, № 9. С. 1542–1546].
378. Столярова В.Л. Оксидные системы и материалы при высоких температурах: испарение и термодинамика // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. в 5 т. Екатеринбург: Урал. отд.-ние РАН, 2016. С. 122.
379. Столярова В.Л., Лопатин С.И., Ворожцов В.А., Карачевцев Ф.Н. Термодинамические свойства системы $Gd_2O_3-Y_2O_3$ при высоких температурах // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы — 2016», XI семинар «Термодинамика и материаловедение»: сб. тр. конф., Екатеринбург, 20–23 сентября 2016 г. Екатеринбург, 2016. С. 290.
380. Столярова В.Л., Лопатин С.И., Ворожцов В.А., Карачевцев Ф.Н. Термодинамические свойства системы $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ при высоких температурах // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы — 2016», XI семинар «Термодинамика и материаловедение»: сб. тр. конф., Екатеринбург, 20–23 сентября 2016 г. Екатеринбург, 2016. С. 289.
381. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A. High temperature mass spectrometric study of ceramics based on hafnia for protective coatings for spacecrafts // INNMS 2016: 2nd International Conference “Innovations in Mass Spectrometry: Instrumentation and Methods”, Moscow, November 7–11, 2016. P. 45.
382. Vorozhtcov V.A., Ugolkov V.L., Stolyarova V.L. Simultaneous thermal analysis of samples in the $Bi_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ system // Proceedings of the International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016). Vol. 2. September 19–23, 2016. P. 470–473.
383. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A. L., Sapega V.F. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties of samples in the $Bi_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ system // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2017. Vol. 31, no. 1. P. 111–120. <https://doi.org/10.1002/rcm.7764>
384. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A., Karachevtsev F.N., Folomeikin Yu.I. Mass spectrometric study of thermodynamic properties in the $Gd_2O_3-Y_2O_3$ system at high temperatures // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2017. Vol. 31, no. 6. P. 538–546. <https://doi.org/10.1002/rcm.7809>
385. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A., Karachevtsev F.N., Folomeikin Yu.I. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties in the $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ system // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2017. Vol. 31, no. 13. P. 1137–1146. <https://doi.org/10.1002/rcm.7892>
386. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Karachevtsev F.N. Thermodynamic properties of the $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ system at the temperature 2500 K // XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017): Book of Abstracts. Novosibirsk, June 26–30, 2017. P. 226.
387. Stolyarova V.L. Thermodynamics and vaporization of binary and multicomponent ceramics based on hafnia // XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017): Book of Abstracts. Novosibirsk, June 26–30, 2017. P. 19.
388. Lopatin S.I., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A. High temperature mass spectrometric study of vaporization and thermodynamic properties of $La_2Hf_2O_7$ // Knudsen Effusion Mass Spectrometry KEMS Workshop: Book of Abstracts. Jülich, October 23–25, 2017. P. 29.
389. Stolyarova V.L. High-temperature mass spectrometric study of ceramics based on hafnia // Knudsen Effusion Mass Spectrometry KEMS Workshop: Book of Abstracts. Jülich, October 23–25, 2017. P. 13.
390. Ворожцов В.А., Столярова В.Л., Лопатин С.И. Испарение и термодинамические свойства системы $La_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ при температуре 2337 К // Двенадцатая студенческая конферен-

ция-конкурс «Химия, физика и механика материалов»: тез. докл., Санкт-Петербург, 8 декабря 2017 г. Краснодар: Соло, 2017. С. 12.

391. Stolyarova V.L. Vaporization and thermodynamics of glasses and glass-forming melts in ternary oxide systems // *Applied Solid State Chemistry*. 2017, no. 1. P. 26–30. <https://doi.org/10.18572/2619-0141-2017-1-1-26-30>

392. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sakharov K.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Vaporization and thermodynamic properties of lanthanumhafnate // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 735. P. 2348–2355. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.319>

393. Kablov E.N., Karachevtsev F.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Fabrichnaya O.B., Ilatovskaya M.O. Vaporization and thermodynamics of ceramics based on the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system studied by the high temperature mass spectrometric method // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2018. Vol. 32, no. 9. P. 686–694. <https://doi.org/10.1002/rcm.8081>

394. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shilov A.L. Thermodynamic properties of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system at high temperatures // *Thermochimica Acta*. 2018. Vol. 668, no. 10. P. 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.08.014>

395. Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A. Synthesis, vaporization and thermodynamic properties of superfine yttrium aluminum garnet // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 764. P. 397–405. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.060>

396. Столярова В.Л., Ворожцов В.А., Лопатин С.И. Особенности термодинамического описания систем на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов при высоких температурах // *Труды Кольского научного центра. Химия и материаловедение*. 2018. Т. 9, № 2. С. 104–107. <https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.104-109>

397. Shilov A.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Stolyarova V.L. Thermodynamic properties of the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system studied by high temperature mass spectrometry and optimized using the barker lattice theory // XVI International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (HTMC-XVI): Book of Abstracts. No. A06. Ekaterinburg, July 2–6, 2018. P. 15.

398. Ворожцов В.А., Шилов А.Л., Столярова В.Л. Оптимизация термодинамических свойств системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при высоких температурах // XVII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение»: сб. тез., Санкт-Петербург, 4–6 декабря 2018 г. СПб.: Ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова; ЛЕМА, 2018. С. 58–59.

399. Ворожцов В.А., Столярова В.Л., Лопатин С.И. Термодинамические свойства гафнатов редкоземельных металлов при высоких температурах: масс-спектрометрическое исследование // VII Всероссийская конференция по структуре и энергетике молекул: сб. тез., Иваново, 19–23 ноября 2018 г. Иваново: Иванов. гос. хим.-технол. ун-т, 2018. С. 90.

400. Столярова В.Л. Термодинамика высокотемпературных химических реакций в материаловедении и экологии // VII Всероссийская конференция по структуре и энергетике молекул: сб. тез., Иваново, 19–23 ноября 2018 г. Иваново: Иванов. гос. хим.-технол. ун-т, 2018. С. 76.

401. Stolyarova V.L. 70 years KEMS anniversary since Professor N.I. Ionov discovery: thermodynamics of oxide systems // *Химия твердого тела и функциональные материалы* — 2018. Термодинамика и материаловедение: тез. докл. Всерос. конф. с междунар. участием и XII Всерос. симп. с междунар. участием / под ред. В. В. Гусарова. СПб., 2018. С. 32.

402. Stolyarova V.L. Review KEMS 2012 till 2017 // *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2019. Vol. 64. P. 258–266. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.12.013>

403. Shilov A.L., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I. Thermodynamic description of the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ and $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ systems at high temperatures // *Calphad*. 2019. Vol. 65. P. 165–170. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.03.001>

404. Vorozhtcov V.A., Shilov A.L., Stolyarova V.L. Features of Thermodynamic Description of Properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ Based Ceramics // *Russian Journal of General Chemistry*. 2019. Vol. 89, no. 3. P. 475–479. <https://doi.org/10.1134/S1070363219030186> [Ворожцов В.А., Шилов А.Л., Столярова В.Л. Особенности термодинамического описания свойств керамики на основе системы

- Gd₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ // Журнал общей химии. 2019. Т. 89, № 3. С. 452–457. <https://doi.org/10.1134/S0044460X19030181>].
405. Kablov E. N., Karachevtsev F. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the Y₂O₃-ZrO₂ system studied by KEMS // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 794. P. 606–614. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.208>
406. Shilov A. L., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Vorozhtcov V. A. Thermodynamic properties of the Gd₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ system studied by high temperature Knudsen effusion mass spectrometry and optimized using the barker lattice theory // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Т. 774. С. 1207–1212. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.182>
407. Folomeikin Y. I., Karachevtsev F. N., Stolyarova V. L. Production of Ceramics Based on the Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ System for Casting Molds // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2019. Vol. 64, no. 7. P. 934–940. <https://doi.org/10.1134/S0036023619070088> [Фоломейкин Ю. И., Карачевцев Ф. Н., Столярова В. Л. Получение керамики на основе системы Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ для литейных форм // Журнал неорганической химии. 2019. Т. 64, № 7. С. 774–781].
408. Vorozhtcov V. A., Stolyarova V. L., Shilov A. L., Zvereva I. A., Simonenko E. P., Simonenko N. P. Thermodynamic properties of lanthanum, neodymium, gadolinium hafnates (Ln₂Hf₂O₇): Calorimetric and KEMS studies // Journal of Materials Research. 2019. Vol. 34, no. 19. P. 3326–3336. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.206>
409. Kablov E. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Karachevtsev F. N. Vaporization and thermodynamics of ceramics in Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ system // Rapid communications in mass spectrometry. 2019. Vol. 33, no. 19. P. 1537–1546. <https://doi.org/10.1002/rcm.8501>
410. Shilov A. L., Stolyar V. S., Stolyarova V. L., Ojovan M. I. The viscosity of Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glasses and melts // Glass Technology-European Journal of Glass Science and Technology. Part A. Vol. 60, no. 4. P. 105–110. <https://doi.org/10.13036/17533546.60.4.016>
411. Vorozhtcov V. A., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Karachevtsev F. N. Vaporization and thermodynamics of the ceramics based on the Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ system // XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2019): Book of Abstracts. St. Petersburg, June 19–23, 2019. P. 183.
412. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I. Comparison of thermodynamic properties in the Gd₂O₃-ZrO₂-HfO₂, Sm₂O₃-ZrO₂-HfO₂ and Sm₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ systems at high temperatures // XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2019): Book of Abstracts. St. Petersburg, June 19–23, 2019. P. 40.
413. Stolyarova V. L. Developing of thermodynamic approach to study of oxide systems and materials by Academician M. M. Shultz // XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2019): Book of Abstracts. St. Petersburg, June 19–23, 2019. P. 118.
414. Stolyarova V. L. Vaporization and thermodynamic properties of oxide systems and materials: from borate to hafnate // Mechanisms and Non-linear Problems of Nucleation and Growth of. Crystals and Thin Films (MGCTF 2019): Book of Abstracts. St. Petersburg, July 1–5, 2019. P. 204.
415. Ворожцов В. А., Столярова В. Л. Оксидные системы и материалы при высоких температурах: эксперимент и моделирование // Наноматериалы и технологии-VIII: Mechanisms and Non-linear Problems of Nucleation and Growth of. Crystals and Thin Films (MGCTF 2019): Book of Abstracts. St. Petersburg, July 1–5, 2019.
416. Столярова В. Л., Ворожцов В. А., Лопатин С. И., Шугуров С. М., Карачевцев Ф. Н. Термодинамика и испарение систем на основе оксидов гафния и РЗЭ при высоких температурах // Химия и химическая технология: сб. мат-лов VI Междунар. конф., Ереван, Армения, 23–27 сентября 2019 г. Ереван: Ин-т общ. и неорган. химии Нац. акад. наук Республики Армения, 2019. С. 31–33.
417. Ворожцов В. А., Столярова В. Л., Лопатин С. И., Карачевцев Ф. Н. Процессы испарения и термодинамические свойства трехкомпонентных систем на основе оксида гафния // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сб. тез. в 6 т. Т. 26. Санкт-Петербург, 9–13 сентября 2019 г. Федеральная территория «Сириус», 2019. С. 131.
418. Столярова В. Л. Термодинамический подход для прогнозирования свойств оксидных материалов при высоких температурах // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сб. тез. в 6 т. Т. 2а. Санкт-Петербург, 9–13 сентября 2019 г. Федеральная территория «Сириус», 2019. С. 43.

419. Аруев Н. Н., Галль Л. Н., Столярова В. Л. Мамырин Борис Александрович. К 100-летию со дня рождения // Масс-спектрометрия. 2019. Т. 16, № 3. С. 170–173.
420. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Ugolkov V.L. Simultaneous thermal analysis of samples in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ system: Comparison with KEMS data // *Thermochimica Acta*. 2020. Vol. 685, no. 3. P. 178531. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.1788531>
421. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Karachevtsev F.N., Medvedev P.N. Vaporization and thermodynamics of ceramics in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system // *Rapid communications in mass spectrometry*. 2020. Vol. 34, no. 8. P. e8693. <https://doi.org/10.1002/rcm.8693>
422. Shilov A.L., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Optimization of the thermodynamic properties of the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system at high temperatures by the Barker method // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 65, no. 5. P. 773–780. <https://doi.org/10.1134/S0036023620050216> [Шилов А. Л., Столярова В. Л., Ворожцов В. А., Лопатин С. И., Шугуров С. М. Оптимизация термодинамических свойств системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при высоких температурах на основе метода Баркера // *Журнал неорганической химии*. 2020. Т. 65, № 5. С. 703–710. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20050219>].
423. Kablov E.N., Doronin O.N., Artemenko N.I., Stekhov P.A., Marakhovskii P.S., Stolyarova V.L. Investigation of the physicochemical properties of ceramics in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system for developing promising thermal barrier coatings // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 65, no. 6. P. 914–923. <https://doi.org/10.1134/S0036023620060078> [Каблов Е. Н., Доронин О. Н., Артеменко Н. И., Стехов П. А., Мараховский П. С., Столярова В. Л. Исследование физико-химических свойств керамики на основе системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ для разработки перспективных теплозащитных покрытий // *Журнал неорганической химии*. 2020. Т. 65, № 6. С. 1–10. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20060070>].
424. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Shilov A.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Ceramics based on the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ and $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ systems at high temperatures: Thermodynamics and modeling // *Materials Chemistry and Physics*. 2020. Vol. 252. 123240. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys>
425. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M. Samarium oxide at high temperatures: sublimation and thermodynamics // *Russian Journal of General Chemistry*. 2020. Vol. 90, no. 5. P. 874–876. <https://doi.org/10.1134/S1070363220050199> [Столярова В. Л., Ворожцов В. А., Лопатин С. И., Шугуров С. М. Оксид самария при высоких температурах. Сублимация и термодинамика // *Журнал общей химии*. 2020. Т. 90, № 5. С. 787–790. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20050194>].
426. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Shilov A.L., Sokolova T.V. Thermodynamic approach for prediction of oxide materials properties at high temperatures // *Pure and Applied Chemistry*. 2020. Vol. 92, no. 8. P. 1259–1264. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1217>
427. Guskov, V.N., Ryumin, M. A., Ivanov, V. K., Stolyarova, V.L., Verevkin, S. P. Special Issue of *Thermochimica Acta*: “Heat capacity: trends and current problems” on the occasion of the 70th birthday of Dr. habil. Konstantin S. Gavrichiev // *Thermochimica Acta*. 2020. Vol. 690. P. 178653. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178653>
428. Stolyarova, V.L., Vorozhtcov, V.A., Masaki, K., Costa, D. High-temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties in the $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ system. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2020. Vol. 34, no. 19. Art. e8862. <https://doi.org/10.1002/rcm.8862>
429. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A. High temperature study of oxide systems: thermal analysis and Knudsen effusion mass spectrometry // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020. Vol. 94, no. 13. P. 17–24. <https://doi.org/10.1134/S0036024420130257>
430. Golubkov V.V., Onushchenko P.A., Stolyarova V.L. On glass structure of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$ system // *Glass Physics and Chemistry*. 2020. Vol. 46, no. 3. P. 234–241. <https://doi.org/10.1134/S1087659620030025>
431. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A. High temperature study of oxide systems: thermal analysis and Knudsen effusion mass spectrometry // XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2020): Book of Abstracts. Moscow, July 6, 2020. Moscow: Pero Publ., 2020. P. 204.
432. Столярова В. Л. Высокотемпературные масс-спектральные исследования оксидных систем и материалов: эксперимент и моделирование // *Термодинамика и материаловедение (рос-*

сийско-китайский семинар «Advanced Materials and Structures»): тез. докл. 13-го симп. с междунар. участием. 26–30 октября 2020 г. Новосибирск: Ин-т неорган. химии им. А. В. Николаева Сиб. отд-ния РАН, 2020. С. 125.

433. Ворожцов В. А., Столярова В. Л. Расчет термодинамических свойств системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ на основе полуэмпирических подходов // Термодинамика и материаловедение (российско-китайский семинар «Advanced Materials and Structures»): тез. докл. 13-го симп. с междунар. участием. 26–30 октября 2020 г. Новосибирск: Ин-т неорган. химии им. А. В. Николаева Сиб. отд-н РАН, 2020. С. 133.

434. Ворожцов В. А., Столярова В. Л. Расчет температур ликвидуса и термодинамических свойств в трехкомпонентных системах на основе ZrO_2 // Термодинамика и материаловедение (российско-китайский семинар «Advanced Materials and Structures»): тез. докл. 13-го симп. с междунар. участием. 26–30 октября 2020 г. Новосибирск: Ин-т неорганич. химии им. А. В. Николаева Сиб. отд-ния РАН, 2020. С. 165.

435. Кириллова С. А., Тимчук А. В., Данилович Д. П., Альмяшев В. И., Столярова В. Л. Исследование фазовых равновесий в системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ // Термодинамика и материаловедение (российско-китайский семинар «Advanced Materials and Structures»): тез. докл. 13-го симп. с междунар. участием. 26–30 октября 2020 г. Новосибирск: Ин-т неорганич. химии им. А. В. Николаева Сиб. отд-ния РАН, 2020. С. 169.

436. Столярова В. Л., Ворожцов В. А., Шилов А. Л., Лопатин С. И., Шугуров С. М. Термодинамические свойства керамики на основе систем $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ // Термодинамика и материаловедение (российско-китайский семинар «Advanced Materials and Structures»): тез. докл. 13-го симп. с междунар. участием, 26–30 октября 2020 г. Новосибирск: Ин-т неорганич. химии им. А. В. Николаева Сиб. отд-ния РАН, 2020. С. 180.

437. Ворожцов В. А., Столярова В. Л. Термодинамические свойства трехкомпонентных систем, содержащих оксид гафния, при высоких температурах // Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии»: сб. мат-лов. Т. 2. Москва, 23–27 ноября 2020 г. М.: Центр научно-технических решений, 2020. С. 57–65.

438. Столярова В. Л. Высокотемпературные термодинамические исследования оксидных систем и материалов: проблемы и перспективы // XIX Всероссийская молодежная научная конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение»: тез. докл. конф., г. Санкт-Петербург, 1–3 декабря 2020 г. СПб.: ЛЕМА, 2020. С. 18–19.

439. Ворожцов В. А., Столярова В. Л., Лопатин С. И., Симоненко Е. П., Симоненко Н. П. Процессы испарения и термодинамические свойства цирконата самария // XIX Всероссийская молодежная научная конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение»: тез. докл. конф., г. Санкт-Петербург, 1–3 декабря 2020 г. СПб.: ЛЕМА, 2020. С. 30–32.

440. Столярова В. Л., Ворожцов В. А., Карачевцев Ф. Н. Изучение термодинамики и испарения трехкомпонентных систем на основе оксида гафния для повышения высокотемпературных эксплуатационных характеристик керамических материалов и покрытий // Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия: мат-лы IX Всерос. науч.-техн. конф., Москва, 11 декабря 2020 г. М.: НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ, 2020. С. 126–139.

441. Столярова В. Л. Развитие масс-спектральных термодинамических исследований в Санкт-Петербургском государственном университете // Наука СПбГУ-2020: сб. мат-лов Всерос. конф. по естеств. и гуманитар. наукам с междунар. участием, Санкт-Петербург, 24 декабря 2020 г. СПб.: Скифия-принт, 2021. С. 493.

442. Vorozhtcov V. A., Kirillova S. A., Shilov A. L., Lopatin S. I., Stolyarova V. L. The hafnia-based ceramics containing lanthana or samaria: Mass spectrometric study and calculation of the thermodynamic properties at high temperatures // Materials Today Communications. 2021. Vol. 29. Art. 102952. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102952>

443. Vorobëva V. P., Zelenaya A. E., Lucyk V. I., Almjashëv V. I., Vorozhtcov V. A., Stolyarova V. L. Prediction of the Liquidus of the Quaternary System of Titanium, Aluminium, Silicon, and Zirconium Oxides // Glass Physics and Chemistry. 2021. Vol. 47, no. 6. P. 616–621. <https://doi.org/10.1134/S1087659621060328> [Воробьева В. П., Зеленая А. Э., Луцык В. И., Альмяшев В. И., Ворожцов В. А.,

Столярова В. Л. Прогнозирование ликвидуса четверной системы оксидов титана, алюминия, кремния, циркония // *Физика и химия стекла*. 2022. Т. 48, № 3. С. 343–349. <https://doi.org/10.31857/S0132665121060366>].

444. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Shemchuk D.V., Lopatin S.I., Bogdanov O.A. High Temperature Mass Spectrometric Study of the $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ System // *Russian Journal of General Chemistry*. 2021. Vol. 91, no. 10. P. 1999–2007. <https://doi.org/10.1134/S107036322110011X> [Столярова В. Л., Ворожцов В. А., Шемчук Д. В., Лопатин С. И., Богданов О. А. Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование системы $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Журнал общей химии*. 2021. Т. 91, № 10. С. 1558–1567].

445. Vorozhtcov V.A., Yurchenko D.A., Almashev V.I., Stolyarova V.L. Phase Equilibriums in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ System: Calculation and Experiment // *Glass Physics and Chemistry*. 2021. Vol. 47, no. 5. P. 417–426. <https://doi.org/10.1134/S1087659621050175> [Ворожцов В. А., Юрченко Д. А., Альмяшев В. И., Столярова В. Л. Фазовые равновесия в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$: расчет и эксперимент // *Физика и химия стекла*. 2021. Т. 47, № 5. С. 504–517].

446. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A. The Potential of the Wilson Method in the Calculation of the Thermodynamic Properties of Oxide Systems at High Temperatures // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021. Vol. 66, no. 9. P. 1396–1404. <https://doi.org/10.1134/S0036023621090163> [Столярова В. Л., Ворожцов В. А. Возможности метода Вильсона для расчета термодинамических свойств оксидных систем при высоких температурах // *Журнал неорганической химии*. 2021. Т. 66, № 9. С. 1303–1313].

447. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Shilov A.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Karachevtsev F.N. Thermodynamics and vaporization of the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system studied by Knudsen effusion mass spectrometry // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2021. Vol. 156. P. 110156. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110156>

448. Perevislov S.N., Sokolova T.V., Stolyarova V.L. The Ti_3SiC_2 max phases as promising materials for high temperature applications: Formation under various synthesis conditions // *Materials Chemistry and Physics*. 2021. Vol. 267. Art. 124625. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124625>

449. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kurata M., Costa D. High-temperature mass spectrometric study of vaporization and thermodynamics of the $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ system: Review and experimental investigation // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2021. Vol. 35, no. 11. P. e9079. <https://doi.org/10.1002/rcm.9079>

450. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Masaki K., Costa D. Vaporization and thermodynamics of the $\text{Cs}_2\text{O-MoO}_3$ system studied using high-temperature mass spectrometry // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2021. Vol. 35, no. 12. Art. e9097. <https://doi.org/10.1002/rcm.9097>

451. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Semiempirical Methods for calculating liquidus temperatures in Oxide Systems // *Technical Physics*. 2021. Vol. 66, no. 6. P. 872–882. <https://doi.org/10.1134/S1063784221060219> [Ворожцов В. А., Столярова В. Л. Полуэмпирические методы расчета температур ликвидуса в оксидных системах. К 125-летию со дня рождения лауреата Нобелевской премии академика Николая Николаевича Семенова // *Журнал технической физики*. 2021. Т. 91, № 6. С. 902–912. <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.06.50858.287-20>].

452. Bakradze M.M., Doronin O.N., Artemenko N.I., Stekhov P.A., Marakhovskii P.S., Stolyarova V.L. Physicochemical Properties of $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ Ceramics for the Development of Promising Thermal Barrier Coatings // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021. Vol. 66, no. 5. P. 789–797. <https://doi.org/10.1134/S003602362105003X> [Бакрадзе М. М., Доронин О. Н., Артеменко Н. И., Стехов П. А., Мараховский П. С., Столярова В. Л. Исследование физико-химических свойств керамики на основе системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ для разработки перспективных теплозащитных покрытий // *Журнал неорганической химии*. 2021. Т. 66, № 5. С. 695–704].

453. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Simonenko E.P., Simonenko N.P. Samarium zirconate: thermodynamics and vaporization at high temperatures // *Materials Today Communications*. 2021. Vol. 27. Art. 102200. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102200>

454. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Karachevtsev F.N. Mass spectrometric study of ceramics in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system at high temperatures // *Rapid*

Communications in Mass Spectrometry. 2021. Vol.35, no. 9. Art.e9066. <https://doi.org/10.1002/rcm.9066>

455. Yurchenko D., Evstrop'ev S., Shashkin A., Knyazyan N., Manukyan G., Stolyarova V.L. Modification of the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ Glass by Silver diffusion for the formation of Luminescent Molecular Clusters // *Doklady Chemistry*. 2021. Vol.499, no. 2. P.159–162. <https://doi.org/10.1134/S0012500821080048> [Юрченко Д., Евстропьев С., Шашкин А., Князян Н., Манукян Г., Столярова В.Л. Модифицирование $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ стекла диффузией серебра для формирования люминесцентных молекулярных кластеров // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 499, № 1. С. 40–44].

456. Столярова В.Л., Ворожцов В.А. Высокотемпературное поведение оксидных систем, содержащих редкоземельные элементы // *Химическая технология*. 2021. Т. 22, № 3. С. 123–133.

457. Kirillova S.A., Almajashev V.I., Stolyarova V.L. Phase equilibria and materials in the $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ system: a review // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2021. Vol.12, no. 6. P.711–727. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-6-711-727>

458. Столярова В.Л. Масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов // Всероссийский симпозиум с международным участием «Физика и химия процессов и материалов: от идей к современной технике и технологии», посвященный 125-летию со дня рождения академика Н.Н. Семенова: сб. тез., Санкт-Петербург, 26–28 апреля 2021 г. СПб.: ЛЕМА, 2021. С. 17–18.

459. Ворожцов В.А., Столярова В.Л., Стехов П.А., Доронин О.Н. Особенности процессов испарения керамики на основе системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ // Всероссийский симпозиум с международным участием «Физика и химия процессов и материалов: от идей к современной технике и технологии», посвященного 125-летию со дня рождения академика Н.Н. Семёнова: сб. тез., Санкт-Петербург, 26–28 апреля 2021 г. СПб.: ЛЕМА, 2021. С. 128–131.

460. Столярова В.Л. Кислотно-основная концепция испарения оксидных стеклообразующих систем // Третья Российская конференция с международным участием «Стекло: наука и практика» GlasSP2021: сб. тез., Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г. СПб.: ЛЕМА, 2021. С. 78–80.

461. Шемчук Д.В., Богданов О.А., Лопатин С.И., Ворожцов В.А., Столярова В.Л. Испарение и термодинамические свойства расплавов системы $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Третья Российская конференция с международным участием «Стекло: наука и практика» GlasSP2021: сб. тез., Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г. СПб.: ЛЕМА, 2021. С. 24–25.

462. Юрченко Д.А., Ворожцов В.А., Альмяшев В.И., Столярова В.Л. Расчет фазовых равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ // Третья Российская конференция с международным участием «Стекло: наука и практика» GlasSP2021: сб. тез., Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г. СПб.: ЛЕМА, 2021. С. 91.

463. Юрченко Д.А., Евстропьев С.К., Шашкин А.В., Столярова В.Л. Диффузионное формирование люминесцентных молекулярных кластеров серебра в поверхностных слоях бесщелочного ситаллообразующего стекла // Третья Российская конференция с международным участием «Стекло: наука и практика» GlasSP2021: сб. тез., Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г. СПб.: ЛЕМА, 2021. С. 92–93.

464. Шемчук Д.В., Дымшиц О.С., Алексеева И.П., Жилин А.А., Ворожцов В.А., Столярова В.Л. Фазовые превращения в ситализирующем стекле системы $\text{K}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Третья Российская конференция с международным участием «Стекло: наука и практика» GlasSP2021: сб. тез., Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г. СПб.: ЛЕМА, 2021. С. 127–128.

465. Ворожцов В.А., Кириллова С.А., Шилов А.Л., Лопатин С.И., Столярова В.Л. Масс-спектрометрическое изучение термодинамических свойств в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ // IX Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы»: сб. тез., Москва, 8–22 октября 2021 г. М.: Всерос. масс-спектрометр. об-во, 2021. С. 35.

466. Ворожцов В.А., Кириллова С.А., Шилов А.Л., Лопатин С.И., Столярова В.Л. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств в системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ // IX Всероссийская конференция с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы»: сб. тез., Москва, 8–22 октября 2021 г. М.: Всерос. масс-спектрометр. об-во, 2021. С. 39.

467. Ворожцов В. А., Кириллова С. А., Шилов А. Л., Лопатин С. И., Столярова В. Л. Расчет термодинамических свойств и фазовых равновесий в системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ // Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства», посвященный 100-летию со дня рождения академика М. Г. Воронкова. ISCHEM 2021: сб. тез. докл., Санкт-Петербург, 6–8 декабря 2021 г. СПб.: ЛЕМА, 2021. С. 59.

468. Ворожцов В. А., Шемчук Д. В., Альмяшев В. И., Шилов А. Л., Лопатин С. И., Столярова В. Л. Расчет термодинамических свойств и высокотемпературных равновесий в системе $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства», посвященный 100-летию со дня рождения академика М. Г. Воронкова. ISCHEM 2021: сб. тез. докл., Санкт-Петербург, 6–8 декабря 2021 г. СПб.: ЛЕМА, 2021. С. 6.

469. Юрченко Д. А., Ворожцов В. А., Богданов О. А., Столярова В. Л. Синтез и идентификация образцов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ // Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства», посвященный 100-летию со дня рождения академика М. Г. Воронкова. ISCHEM 2021: сб. тез. докл., Санкт-Петербург, 6–8 декабря 2021 г. СПб.: ЛЕМА, 2021. С. 162–164.

470. Kablov E. N., Shilov A. L., Stolyarova V. L., Karachevtsev F. N., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Vorozhtcov V. A. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ systems studied by KEMS // Journal of Alloys and Compounds. 2022. Vol. 908. Art. 164575. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164575>

471. Kablov E. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Shilov A. L., Karachevtsev F. N. High temperature mass spectrometric study of the thermodynamic properties in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2022. Vol. 36, no. 7. Art. e9238. <https://doi.org/10.1002/rcm.9238>

472. Doronin O. N., Artemenko N. I., Stekhov P. A., Marakhovskiy P. S., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A. Physicochemical properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ ceramics as promising thermal barrier coatings // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2022. Vol. 67, no. 5. P. 732–739. <https://doi.org/10.1134/S0036023622050060> [Доронин О. Н., Артеменко Н. И., Стехов П. А., Мараховский П. С., Столярова В. Л., Ворожцов В. А. Исследование физико-химических свойств керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ для разработки перспективных теплозащитных покрытий // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67, № 5. С. 653–660. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22050063>].

473. Kablov E. N., Shilov A. L., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Karachevtsev F. N., Lopatin S. I., Shugurov S. M. Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties in the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system at high temperatures // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2022. Vol. 36, no. 13. P. e9306. <https://doi.org/10.1002/rcm.9306>

474. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A. High temperature behavior of oxide systems containing rare earth elements // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2022. Vol. 56, no. 4. P. 600–608. <https://doi.org/10.1134/S0040579522040170>

475. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Shemchuk D. V., Shilov A. L., Lopatin S. I., Almjashv V. I., Shuvaeva E. B., Kirillova S. A. High-temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties in the $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system and modeling // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2022. Vol. 36, no. 19. Art. e9359. <https://doi.org/10.1002/rcm.9359>

476. Воробьева В. П., Зеленая А. Э., Луцык В. И., Альмяшев В. И., Ворожцов В. А., Столярова В. Л. Прогнозирование ликвидуса четверной системы оксидов титана, алюминия, кремния, циркония // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48, № 3. С. 343–349. <https://doi.org/10.31857/S0132665121060366>

477. Evstropiev S. K., Shashkin A. V., Timchuk A. V., Knyazyan N. B., Manukyan G. G., Bagramyan V. V., Stolyarova V. L. Eu-doped $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgF}_2$ glass and glass ceramics // Journal of Non-Crystalline Solids. 2022. Vol. 580. Art. 121386. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2021.121386>

478. Evstropiev S. K., Yurchenko D. A., Stolyarova V. L., Knyazyan N. B., Manukyan G. G., Shashkin A. V. Some features of the surface modification of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ glass and glass ceramics by Ag diffusion // Ceramics International. 2022. Vol. 48, no. 17. P. 24517–24522. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.090>

479. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Selyutin A. A., Vorozhtcov V. A., Shugurov S. M. Vaporization and thermodynamic properties of SrO-Al₂O₃ ceramics at high temperatures // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2022. Vol. 67, no. 12. P. 2077–2083. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601428> [Столярова В. Л., Лопатин С. И., Селютин А. А., Ворожцов В. А., Шугуров С. М. Испарение и термодинамические свойства керамики на основе системы SrO-Al₂O₃ при высоких температурах // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67, № 12. С. 1866–1873. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601110>].
480. Столярова В. Л., Шилов А. Л., Пестова О. Н., Соколова Т. В. Термодинамические свойства и процессы испарения оксидных систем, содержащих цезий и стронций, необходимые для анализа последствий тяжелых аварий на АЭС при высоких температурах // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. 2022. № 3 (29). С. 37–73. https://doi.org/10.52069/2414-5726_2022_3_29_37
481. Stolyarova V. L., Vorozhtsov V. A., Shilov A. L., Yuschenko D. A., Lopatin S. I. High-temperature mass spectrometric study of the Al₂O₃-ZrO₂ and SiO₂-ZrO₂ systems // Proceedings of the International Conference “Materials Science of the Future: Research, Development, Scientific Training (MSF’2022)”: Nizhny Novgorod, April 5–7, 2022. Nizhny Novgorod: Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod Press, 2022. P. 120.
482. Столярова В. Л., Ворожцов В. А. Перспективная высокотемпературная керамика на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов: испарение и термодинамика // III Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья — основа инновационного развития экономики России»: мат-лы конф., Москва, 27 июня 2022 г. М.: НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ, 2022. С. 116–131.
483. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Kirillova S. A., Lopatin S. I., Shilov A. L. High temperature mass spectrometric study of the multicomponent systems based on rare earth oxides and hafnia // XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2022): Book of Abstracts. Kazan. August 22–27, 2022. Kazan: Kazan Federal University, 2022. P. 23.
484. Vorozhtcov V. A., Stolyarova V. L., Shilov A. L., Lopatin S. I., Yurchenko D. A., Knyazyan N. B., Manukyan G. G. Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties of the Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ system // XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2022): Book of Abstracts. Kazan. August 22–27, 2022. Kazan: Kazan Federal University, 2022. P. 141.
485. Vorozhtcov V. A., Almjashiev V. I., Stolyarova V. L. Modeling of the phase equilibria in the Zr-C-O system // XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2022): Book of Abstracts. Kazan. August 22–27, 2022. Kazan: Kazan Federal University, 2022. P. 193.
486. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Perevislov S. N., Vorozhtcov V. A. Vaporization and thermodynamic properties of the MAX-phases containing ZrO₂ at high temperatures // XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2022): Book of Abstracts. Kazan. August 22–27, 2022. Kazan: Kazan Federal University, 2022. P. 314.
487. Ворожцов В. А., Столярова В. Л., Лопатин С. И., Селютин А. А., Шугуров С. М. Термодинамические свойства стеклообразующих расплавов системы SrO-Al₂O₃ при высоких температурах // Научная школа-конференция с международным участием для молодых ученых «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства» GlasSPSchool: сб. тез., Санкт-Петербург, 3–7 октября 2022 г. СПб.: ЛЕМА, 2022. С. 53.
488. Соколова Т. В., Юрченко Д. А., Альмяшев В. И., Столярова В. Л., Ворожцов В. А. Моделирование фазовых равновесий в системе Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ на основе термодинамического подхода с использованием базы данных NUCLEA // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы — 2022», XIV Симпозиум «Термодинамика и материаловедение»: мат-лы XII-й Всерос. конф., Екатеринбург, 10–13 октября 2022 г. Екатеринбург: ДжиЛайм, 2022. С. 312–313.
489. Столярова В. Л., Ворожцов В. А., Шилов А. Л. Термодинамические свойства твердых растворов на основе оксида гафния при высоких температурах: эксперимент и моделирование // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы — 2022», XIV Симпозиум «Термодинамика и материаловедение»: мат-лы XII-й Всерос. конф., Екатеринбург, 10–13 октября 2022 г. Екатеринбург: ДжиЛайм, 2022. С. 318.
490. Юрченко Д. А., Евстропьев С. К., Шашкин А. В., Столярова В. Л. Модифицирование поверхностных слоев стекол и ситаллов системы MgO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ диффузией серебра //

- Неделя науки — 2022: сб. тез. XII науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием). СПб.: Изд-во С.-Петерб. гос. технол. ин-та (техн. ун-та), 2022. С. 13.
491. Юрченко Д. А., Евстропьев С. К., Шашкин А. В., Дукельский К. В., Князян Н. Б., Манукян Г. Г., Столярова В. Л. Спектральные свойства Eu-содержащей стеклокерамики $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgF}_2$ // XI Международная конференция по фотонике и информационной оптике: сб. науч. тр. М.: Нац. исслед. ядер. ун-т «МИФИ», 2022. С. 92–93.
492. Столярова В. Л., Шилов А. Л., Лопатин С. И., Юрченко Д. А., Тимчук А. В., Князян Н. Б., Манукян Г. Г. Керамика на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$: термодинамические свойства и моделирование при высоких температурах // Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья — основа инновационного развития экономики России: мат-лы III Междунар. науч.-техн. конф., приуроч. к знаменательной дате — 90-летию со дня основания федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва 27 июня 2022 г. М.: НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ, 2022. С. 444–458.
493. Кириллова С. А., Уголков В. Л., Арлашкин И. Е., Перевислов С. Н., Альмяшев В. И., Столярова В. Л. Композиционные материалы на основе системы «МАХ-ФА3А- ZrO_2 » // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы — 2022», XIV Симпозиум «Термодинамика и материаловедение»: мат-лы XII-й Всерос. конф., Екатеринбург, 10–13 октября 2022 г. Екатеринбург: ДжиЛайм, 2022. С. 154–156.
494. Кириллова С. А., Шуваева Е. Б., Альмяшев В. И., Столярова В. Л. Сτεκκοκεραμικες материалы на основе системы $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы — 2022», XIV Симпозиум «Термодинамика и материаловедение»: мат-лы XII-й Всерос. конф., Екатеринбург, 10–13 октября 2022 г. Екатеринбург: ДжиЛайм, 2022. С. 157–159.
495. Столярова В. Л. Оксидные стеклообразующие системы при высоких температурах: испарение и термодинамика // Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства GlasSPSchool: сб. тез. Науч. шк.-конф. с междунар. участием для молодых ученых, Санкт-Петербург, 3–7 октября 2022 г. СПб.: ЛЕМА, 2022. С. 28–29.
496. Ворожцов В. А., Федорова А. В., Лопатин С. И., Шугуров С. М., Шилов А. Л., Столярова В. Л. Термодинамические свойства системы $\text{Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ при высоких температурах // XX Молодежная научная конференция ИХС РАН, посвященная 135-летию со дня рождения И. В. Гребенщикова (1887–1953): тез. докл. конф., г. Санкт-Петербург, 5–6 декабря 2022 г. СПб.: ЛЕМА, 2022. С. 32–33.
497. Тимчук А. В., Арлашкин И. Е., Шуваева Е. Б., Кириллова С. А., Перевислов С. Н., Альмяшев В. И., Столярова В. Л. Високотемпературное взаимодействие МАХ-фаз с расплавом кориума // XX Молодежная научная конференция ИХС РАН, посвященная 135-летию со дня рождения И. В. Гребенщикова (1887–1953): тез. докл. конф., г. Санкт-Петербург, 5–6 декабря 2022 г. СПб.: ЛЕМА, 2022. С. 114–115.
498. Fedorova A. V., Stolyarov V. A., Pavelina M. E., Kolonitskii P. D., Kirichenko S. O., Timchuk A. V., Stolyarova V. L. Ceramics of the $\text{Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ System prepared by Solid-Phase Technology and the Glycine-Nitrate Combustion Process // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2023. Vol. 68, no. 7. P. 911–922. <https://doi.org/10.1134/s0036023623600909> [Федорова А. В., Столяров В. А., Павелина М. Е., Колоницкий П. Д., Кириченко С. О., Тимчук А. В., Столярова В. Л. Получение керамики на основе системы $\text{Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ методами твердофазного синтеза и глицин-нитратного горения // Журнал неорганической химии. 2023. Т. 68, № 7. С. 975–987. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600275>].
499. Stolyarova V. L., Shilov A. L., Sokolova T. V., Kurata M., Costa D. Thermodynamics and vaporization of Cs-, Sr-, Ba-containing oxide systems valid for nuclear safety problems // Russian Chemical Reviews. 2023. Vol. 92, no. 5. P. 1–23. RCR5059. <https://doi.org/10.57634/RCR5059> [Столярова В. Л., Шилов А. Л., Соколова Т. В., Курата М., Коста Д. Термодинамические свойства и процессы испарения оксидных систем, содержащих Cs, Sr, Ba, важные для ядерной безопасности // Успехи химии. Т. 92, № 5. С. 1–23. RCR5059. <https://doi.org/10.57634/RCR5059>].
500. Stolyarova V. L., Shilov A. L., Lopatin S. I., Vorozhtcov V. A., Yurchenko D. A., Knyazyan N. B., Manukyan G. G. High-temperature mass spectrometric study and modeling of ceramics based on the

Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ system // *Rapid Communication Mass Spectrometry*. 2023. Vol. 37, no. 3. Art. e9433. <https://doi.org/10.1002/rcm.9433>

501. Столярова В.Л., Ворожцов В.А., Соколова Т.В. Высокотемпературные термодинамические свойства керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов // *Труды Кольского научного центра. Серия: Технические науки*. 2023. Т. 14, № 1. С. 27–35. <https://doi.org/10.37614/2949-1215.2023.14.1.005> [Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Sokolova T.V. High temperature thermodynamic properties of ceramics based on hafnium and rare earth oxides // *Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences*. 2023. Vol. 14, no. 1. P. 27–35. <https://doi.org/10.37614/2949-1215.2023.14.1.005>]

502. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Kirillova S.A., Lopatin S.I., Shilov A.L. Thermodynamic properties of quaternary systems based on hafnia: a high-temperature mass spectrometric study and modeling // *Russian Chemical Bulletin*. 2023. Vol. 72, no. 1. P. 148–157. <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3719-z> [Ворожцов В.А., Столярова В.Л., Кириллова С.А., Лопатин С.И., Шилов А.Л. Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование и моделирование термодинамических свойств четырехкомпонентных систем на основе оксида гафния // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2023. Т. 72, № 1. С. 148–157].

503. Arlashkin I. E., Perevislov S. N., Stolyarova V. L. Synthesis and Study of Dense Materials in the Zr-Al-C System // *Russian Journal of General Chemistry*. 2023. Vol. 93, no. 4. P. 881–885. <https://doi.org/10.1134/S107036322304014X>

504. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Kirillova S.A., Lopatin S.I. High-Temperature Thermodynamic Properties of Hafnium and Rare Earth Oxide Ceramics // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2023. Vol. 68, no. 2. P. 172–182. <https://doi.org/10.1134/S003602362260215X> [Ворожцов В.А., Столярова В.Л., Кириллова С.А., Лопатин С.И. Термодинамические свойства керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов при высоких температурах // *Журнал неорганической химии*. 2023. Т. 68, № 2. С. 209–220. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601055>].

505. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Vorozhtcov V. A., Fedorova A. V., Selyutin A. A., Shilov A. L. Mass Spectrometric Thermodynamic Study of the Fe₂O₃-TiO₂ System // *High Temperature*. 2023. Vol. 61, no. 6. P. 790–800 <https://doi.org/10.1134/S0018151X23060111> [Столярова В.Л., Лопатин С.И., Ворожцов В.А., Федорова А.В., Селютин А.А., Шилов А.Л. Масс-спектрометрическое термодинамическое исследование системы Fe₂O₃-TiO₂ // *Теплофизика высоких температур*. 2023. Т. 61, № 6. С. 859–870. <https://doi.org/10.31857/S0040364423060145>].

506. Лопатин С.И., Столярова В.Л., Федорова А.В., Селютин А.А. Процессы парообразования и термодинамические свойства системы SrO-ZrO₂ при высоких температурах // *Журнал общей химии*. 2023. Т. 93, № 12. С. 1060–1068. <https://doi.org/10.31857/S0044460X23120168>

507. Vorobëva V., Zelenaya A., Lutsyk V., Vorozhtcov V., Almjashëv V., Sokolova T., Stolyarova V. Modeling of the ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ phase diagram using simulation by the 3D computer model and the NUCLEA database // *Materials Science and Engineering B*. 2023. Vol. 297. P. 116790. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116790>

508. Perevislov S. N., Arlashkin I. E., Stolyarova V. L. Synthesis and sintering of MAX phases in the Zr-Al-C system // *Journal of the American Ceramic Society*. 2023. Vol. 107, no. 1. P. 488–500. <https://doi.org/10.1111/jace.19419>

509. Vorobëva V. P., Zelenaya A. E., Lutsyk V. I., Vorozhtcov V. A., Almjashëv V. I., Stolyarova V. L. State diagram of the ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ system with visualization by computer 3D-model and calculation using the NUCLEA database // *Doklady Physical Chemistry*. 2023. Vol. 511, no. 1. P. 107–116. <https://doi.org/10.1134/S0012501623600079> [Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Луцык В.И., Ворожцов В.А., Альмяшев В.И., Столярова В.Л. Диаграмма состояния системы ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ при визуализации компьютерной 3d-моделью и расчете с использованием базы данных NUCLEA // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. 2023. Т. 511, № 1. С. 77–87. <https://doi.org/10.31857/S2686953522600507>].

510. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Selyutin A. A., Shugurov S. M., Shilov A. L., Stolyarov V. A., Almjashëv V. I. Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties of SrO-Al₂O₃ melts at high temperatures // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2023. Vol. 37, no. 5. Art. e9459. <https://doi.org/10.1002/rcm.9459>

511. Альмяшев В.И., Столярова В.Л., Крушинов Е.В., Сулацкий А.А., Шуваева Е.Б., Тимчук А.В., Шевченко Е.В., Котова С.Ю., Витоль С.А., Каляго Е.К., Булыгин В.Р., Беляева Е.М., Арлашкин И.Е., Перевислов С.Н., Данилович Д.П., Хабенский В.Б. Исследование высокотемпературного взаимодействия материалов, содержащих МАХ-фазы, с химически прототипным расплавом активной зоны ВВЭР // Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. 2023. Т. 31, № 1. С. 60–71. https://doi.org/10.52069/2414-5726_2023_1_31_60
512. Evstropiev S.K., Stolyarova V.L., Knyazyan N.B., Manukyan G.G., Shashkin A.V. Structural design of Eu^{2+} -containing glasses and glass-ceramics based on the $\text{BaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-MgF}_2$ system for LED application // *Doklady Chemistry*. 2023. Vol. 512. Part 2. P. 304–308. <https://doi.org/10.1134/S0012500823700180> [Евстропьев С.К., Столярова В.Л., Князян Н.Б., Манукян Г.Г., Шашкин А.В. Структурное конструирование Eu^{2+} -содержащих стекол и ситаллов на основе системы $\text{BaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-MgF}_2$ // Доклады Российской Академии наук. Химия, науки о материалах. 2023. Т. 512. С. 101–106. <https://doi.org/10.31857/S2686953523700231>]
513. Евстропьев С.К., Саратовский А.С., Булыга Д.В., Столярова В.Л., Князян Н.Б. Люминесцентные золь-гель $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{:Mn}^{2+}$ материалы // Сборник трудов XII Международной конференции по фотонике и информационной оптике, Москва, 1–3 февраля 2023 г. М.: Нац. исслед. ядер. ун-т «МИФИ», 2023. С. 254–255.
514. Столярова В.Л. Высокотемпературные масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем: итоги и перспективы // Тезисы докладов XV Симпозиума «Термодинамика и материаловедение» с международным участием, Новосибирск, 3–7 июля 2023 г., Новосибирск: Ин-т неорганич. химии им. А. В. Николаева Сиб. отд-ния РАН, 2023. С. 15. https://doi.org/10.26902/THERM_2023_115
515. Ворожцов В.А., Лопатин С.И., Шилов А.Л., Арлашки, И.Е., Перевислов С.Н., Столярова В.Л. Масс-спектрометрическое изучение процессов испарения оксикарбидной керамики на основе МАХ-фаз // Тезисы докладов XV Симпозиума «Термодинамика и материаловедение» с международным участием, Новосибирск, 3–7 июля 2023 г. Новосибирск: Ин-т неорганич. химии им. А. В. Николаева Сиб. отд-ния РАН, 2023. С. 27. https://doi.org/10.26902/THERM_2023_007
516. Ворожцов В.А., Альмяшев В.И., Столярова В.Л. Расчет сечений фазовой диаграммы системы Zr-C-O с использованием базы данных NUCLEA // Тезисы докладов XV Симпозиума «Термодинамика и материаловедение» с международным участием, Новосибирск, 3–7 июля 2023 г. Новосибирск: Ин-т неорганич. химии им. А. В. Николаева Сиб. отд-ния РАН, 2023. С. 76. https://doi.org/10.26902/THERM_2023_056
517. Ворожцов В.А., Столяров В.А., Павелина М.Е., Лопатин С.И., Шугуров С.М., Федорова А.В., Селютин А.В., Столярова В.Л. Процессы испарения и термодинамические свойства алюминатных систем, содержащих оксиды стронция и цезия // Тезисы докладов XV Симпозиума «Термодинамика и материаловедение» с международным участием, Новосибирск, 3–7 июля 2023 г. Новосибирск: Ин-т неорганич. химии им. А. В. Николаева Сиб. отд-ния РАН, 2023. С. 106. https://doi.org/10.26902/THERM_2023_086
518. Кириллова С.А., Юрченко Д.А., Тимчук А.В., Синельщикова О.Ю., Уголков В.Л., Князян Н.Б., Манукян Г.Г., Альмяшев В.И., Столярова В.Л. Экспериментальные исследования фазовых равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ // Тезисы докладов XV Симпозиума «Термодинамика и материаловедение» с международным участием, Новосибирск, 3–7 июля 2023 г. Новосибирск: Ин-т неорганич. химии им. А. В. Николаева Сиб. отд-ния РАН, 2023. С. 213–213. https://doi.org/10.26902/THERM_2023_203
519. Ворожцов В.А., Альмяшев В.И., Столярова В.Л. Расчет сечений фазовой диаграммы системы $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ // X Всерос. конф. (с междунар. участием) «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов» с международным участием. Посвящается 75-летию ИХС РАН: сб. тез. Санкт-Петербург, 25–28 сентября 2023 г. СПб.: ЛЕМА, 2023. С. 54.
520. Ворожцов В.А., Федорова А.В., Лопатин С.И., Шилов А.Л., Столярова В.Л. Термическая устойчивость керамики в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$: Термодинамика, испарение, моделирование // XXI Молодежная научная конференция «Функциональные материалы: Синтез, свойства, применение», посвященная 75-летию юбилею Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова (с международным участием): сб. тез. докл., Санкт-Петербург, 5–7 декабря 2023 г. СПб.: ЛЕМА, 2023. С. 47.

521. Медзатый Н. А., Федорова А. В., Столярова В. Л. Синтез и исследование фазового состава оксидной керамики на основе системы $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // XXI Молодежная научная конференция «Функциональные материалы: Синтез, свойства, применение», посвященная 75-летию юбилею Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова (с международным участием): сб. тез. докл., Санкт-Петербург, 5–7 декабря 2023 г. СПб.: ЛЕМА, 2023. С. 93–94.

522. Прочухан Д. К., Федорова А. В., Столярова В. Л. Синтез и идентификация фазового состава керамики на основе системы $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ // XXI Молодежная научная конференция «Функциональные материалы: Синтез, свойства, применение», посвященная 75-летию юбилею Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова (с международным участием): сб. тез. докл., Санкт-Петербург, 5–7 декабря 2023 г. СПб.: ЛЕМА, 2023. С. 110–111.

523. Антропова Т. В., Бубнова Р. С., Голубева О. Ю., Иванова А. Г., Кочина Т. А., Кручина И. Ю., Масленникова Т. П., Столярова В. Л., Сычева Г. А., Шилова О. А. Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН: международный год стекла // Петербургская академическая наука. Альманах. Вып. 2. Деятельность учреждений науки РАН в 2021–2022 годах: сб. науч. ст. / под общ. ред. акад. РАН В. А. Румянцев, д-ра биол. наук М. И. Орловой. СПб.: Изд-во С.-Петерб. гос. экон. ун-та, 2023. С. 76–87. <https://doi.org/10.48612/spbr/ztkm-37un-pp53>

524. Vorozhtcov V. A., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Shilov A. L. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization of oxycarbide MAX phase ceramics // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2024. Vol. 69, no. 3. P. 434–448 <https://doi.org/10.1134/S0036023623603045> [Ворожцов В. А., Столярова В. Л., Лопатин С. И., Шилов А. Л. Высокотемпературное масс-спектрометрическое изучение испарения оксикарбидной керамики на основе MAX-фаз // *Журнал неорганической химии*. 2024. Т. 69, № 3. С. 448–462. <https://doi.org/10.31857/s0044457X24030189>].

525. Shilov A. L., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Vorozhtcov V. A., Kirillova S. A. High-temperature Mass Spectrometric Study and Modeling of the Thermodynamic Properties of the $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ System // *Chemistry Select*. 2024. Vol. 9, no. 3. Art. e202302782. <https://doi.org/10.1002/slct.202302782>

526. Lopatin S. I., Selyutin A. A., Stolyarova V. L. Mass spectrometric study of Evaporation of Hydroxyapatite at High Temperatures up to 2200 K // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2024. Vol. 98, no. 9. P. 1963–1967. <https://doi.org/10.1134/S0036024424701085> [Лопатин С. И., Столярова В. Л., Селютин А. А. Масс-спектрометрическое исследование испарения гидроксиапатита до температуры 2200 K // *Журнал физической химии*. 2024. Т. 98, № 9. С. 88–92. <https://doi.org/10.31857/S0044453724090121>].

527. Folomeikin Yu. I., Stolyarova V. L., Lopatin S. I. Mass Spectrometric Study of the Interaction of Y_2O_3 with Carbon at High Temperatures // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2024. Vol. 98, no. 9. P. 1957–1962. <https://doi.org/10.1134/S0036024424701073> [Фоломейкин Ю. И., Столярова В. Л., Лопатин С. И. Масс-спектрометрическое исследование взаимодействия Y_2O_3 с углеродом при высоких температурах // *Журнал физической химии*. 2024. Т. 98, № 9. С. 82–87. <https://j-morphology.com/0044-4537/article/view/677631>].

528. Jacobson N. S., Colle J.-Y., Stolyarova V. L., Markus T., Nuta I. Knudsen Effusion Mass Spectrometry: Current and Future Approaches // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2024. Vol. 38, no. 14. Art. e9744. <https://doi.org/10.1002/rcm.9744>

529. Евстропьев С. К., Булыга Д. В., Шашкин А. В., Дукельский К. В., Столярова В. Л., Манукян Г. Г., Князян Н. Б. Фотостимулированные процессы в стеклах и стеклокристаллических материалах системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, модифицированных диффузией серебра // *Химический журнал Армении*. 2024. Т. 77, № 1. С. 6–20. <https://doi.org/10.54503/0515-9628-2024.77.1-6>

530. Evstropiev S. K., Stolyarova V. L., Saratovskii A. S., Bulyga D. V., Dukelskii K. V., Knyazyan N. B., Yurchenko D. A. Luminescent Mn^{2+} -Doped $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Sol-Gel Materials // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2024. Vol. 69, no. 3. P. 385–391. <https://doi.org/10.1134/S0036023623603446> [Евстропьев С. К., Столярова В. Л., Саратовский А. С., Булыга Д. В., Дукельский К. В., Князян Н. Б., Юрченко Д. А. Люминесцентные Mn^{2+} легированные золь-гель материалы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ // *Журнал неорганической химии*. 2024. Т. 69, № 3. С. 394–402].

531. Vorozhtcov V. A., Almjashhev V. I., Stolyarova V. L. Modeling of phase equilibria in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-ZrO}_2$ system using NUCLEA Database // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2024. Vol. 69, no. 3. P. 420–433. <https://doi.org/10.1131/S0036023623623602957> [Ворожцов В. А., Альмяшев В. И., Столярова В. Л. Моделирование фазовых равновесий в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-ZrO}_2$ с привлечением

- базы данных NUCLEA // Журнал неорганической химии. 2024. Т. 69, № 3. С. 433–447. <https://doi.org/10.31857/s0044457X24030176> EDN: YDIIDM].
532. Столярова В.Л. Научные школы неорганического материаловедения в Санкт-Петербурге сегодня // Журнал неорганической химии. 2024. Т. 69, № 3. С. 269–271. <https://doi.org/10.31857/S0044457X24030017>
533. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Vorozhtcov V.A. Development of the high-temperature Knudsen effusion mass spectrometry in the Nordic countries // Steel Research International. 2025. Vol. 96. Art. 2400427. <https://doi.org/10.1002/srin.202400427>
534. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Lopatin S.I., Fedorova A.V., Vorozhtcov V.A. Thermodynamic properties of the $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system at high temperatures // Russian Chemical Bulletin. 2024. Vol. 73, no. 11. P. 3204–3214. <https://doi.org/10.1007/s11172-024-4436-y> [Столярова В.Л., Шилов А.Л., Лопатин С.И., Федорова А.В., Ворожцов В.А. Термодинамические свойства системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при высоких температурах // Известия Академии наук. Серия химическая. 2024. Т. 73, № 11. С. 3204–3214. ISSN 1026-3500].
535. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Shilov A.L., Fedorova A.V., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Stolyarov V.A., Pavelina M.E. High temperature mass spectrometric study of vaporization and thermodynamic properties in the $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2024. Vol. 98, no. 14. P. 3454–3466. <https://doi.org/10.1134/S0036024424703035>
536. Arlashkin I.E., Perevislov S.N., Sinichkina A.A., Stolyarova V.L. Investigation of the Effect of Ultrasonic Treatment on Delamination of MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ Particles // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2024. V. 69, no. 14. P. 2193–2198. <https://doi.org/10.1134/S0036023624603568> [Арлашкин И.Е., Перевислов С.Н., Синичкина А.А., Столярова В.Л. Исследование влияния ультразвуковой обработки на расслоение частиц MXen $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ // Журнал неорганической химии. 2024. Т. 69, № 3. С. 433–447].
537. Столярова В.Л. Оксидные системы и материалы при высоких температурах: термодинамика, испарение, моделирование // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, посвященного 190-летию Д.И. Менделеева и 300-летию основания Российской академии наук: сб. тез. в 7 т. Т. 1. Федеральная территория «Сириус», 7–12 октября 2024 г. М.: ООО «Буки Веди», 2024. С. 228.
538. Столярова В.Л. Термодинамический подход к изучению высокоэнтропийных систем методом высокотемпературной масс-спектрометрии // XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы — 2024»: сб. тез. конф., Санкт-Петербург, 16–20 сентября 2024 г. СПб.: Тип. «НОВБЫТХИМ», 2024. С. 21.
539. Ворожцов В.А., Шилов А.Л., Лопатин С.И., Столярова В.Л., Федорова А.В. Термодинамические свойства керамики на основе системы $\text{La}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ при высоких температурах: эксперимент и моделирование // XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы — 2024»: сб. тез. конф., Санкт-Петербург, 16–20 сентября 2024 г. СПб.: Тип. «НОВБЫТХИМ», 2024. С. 187.
540. Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Stolyarova V.L. Calculation of the thermodynamic properties in the $\text{SrO}-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ system based on the semi-empirical approaches using the high temperature mass spectrometric data // XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2024): Book of Abstracts. Ivanovo, July 1–5, 2024. Иваново: Иванов. изд. дом, 2024. С. 85.
541. Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Stolyarova V.L. Thermodynamic properties in the $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system studied by the Knudsen effusion mass spectrometric method // XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2024): Book of Abstracts. Ivanovo, July 1–5, 2024. Иваново: Иванов. изд. дом, 2024. С. 224.
542. Lopatin S.I., Stolyarova V.L., Shugurov S.M., Vorozhtcov V.A. Vaporization and thermodynamic properties in the $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ and $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ systems studied at high temperatures // XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2024): Book of Abstracts. Ivanovo, July 1–5, 2024. Иваново: Иванов. изд. дом, 2024. С. 228.
543. Ворожцов В.А., Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шугуров С.М., Федорова А.В., Шилов А.Л. Масс-спектрометрическое изучение процессов испарения и термодинамических свойств системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при высоких температурах // XXII Менделеевский съезд по общей

и прикладной химии: сб. тез. в 7 т. Т. 1. Федеральная территория «Сириус», 7–12 октября 2024 г. М.: ООО «Буки Веди», 2024. С. 252.

544. Федорова А. В., Медзатый Н. А., Столярова В. Л. Синтез и идентификация образцов керамики в системе $\text{SrO-TiO}_2\text{-HfO}_2$ // Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Функциональные материалы: Синтез, свойства, применение». YOUNG ISC 2024: сб. тез. докл., Санкт-Петербург, 3–6 декабря 2024 г. СПб.: НИЦ «Курчатовский институт» — ПИЯФ — ИХС, 2024. С. 98.

545. Stolyarova V. L., Shilov A. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Fedorova A. V. High-temperature mass spectrometric study and modeling of thermodynamic properties in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system // Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis. 2025. Vol. 18. Art. 100164. <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2025.100164>

546. Vorozhtcov V. A., Pavelina M. E., Stolyarova V. L., Fedorova A. V., Sinelshchikova O. Y., Almjashv V. I. Liquidus temperatures in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system: calculation and experiment // Ceramics International. 2025. Vol. 51, no. 1. P. 320–330. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.463>

547. Stolyarova V. L., Vasileva I. I., Vorozhtcov V. A., Sokolova T. V. Prospects for the development of materials based on high-entropy oxides, carbides, and oxycarbides stable at high temperatures // Russian Chemical Reviews. 2025. Vol. 94, no. 2. RCR5156. <https://doi.org/10.59761/RCR5156> [Столярова В. Л., Васильева И. И., Ворожцов В. А., Соколова Т. В. Перспективы создания материалов на основе высокоэнтروпийных оксидов, карбидов и оксикарбидов, стабильных при высоких температурах // Успехи химии. 2025. Т. 94, № 2. RCR5156].

548. Столярова В. Л., Шилов А. Л. Перспективы развития высокотемпературной масс-спектрометрии для изучения неорганических материалов // Научное приборостроение. 2025. Т. 35, № 1. С. 22–40.

549. Федорова А. В., Пестова О. Н., Селютин А. А., Столярова В. Л. Особенности фазообразования в системе $\text{Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при использовании гидротермальной подготовки предшественников // Известия Академии наук. Серия химическая. 2025. Т. 74, № 1. С. 1–8.

550. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A. Thermal stability of hafnia-containing ceramics for high temperature coatings // Acta Astronautica. 2025. Vol. 229. P. 866–873. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2025.02.007>

551. Shilov A. L., Vorozhtcov V. A., Stolyarova V. L., Fedorova A. V., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Almjashv V. I. High-temperature mass spectrometric study and modeling of thermodynamic properties in the $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // Journal of the American Ceramic Society. 2025. Vol. 11. Art. e70056. <https://doi.org/10.1111/jace.70056>

552. Евстропьев С. К., Столярова В. Л., Булыга Д. В., Саратовский А. С., Князян Н. Б., Манукян Г. Г. Интенсификация золь-гель синтеза Mn-содержащих материалов системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2025. Т. 25, № 3. С. 387–395. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2025-25-3-387-395>

553. Xie E., Wang S., Chen G., Zou Y., Zhang J., Wang Y., Zhao Q., Peng Z., Yao J., Ouyang J., Jia D., Zhou Yu, Stolyarova V. L. Second-phase composite engineering endows Gd_3TaO_7 -based ceramic with broadband infrared radiation // Advanced Powder Materials. 2025. Vol. 4, no. 5. Art. 100318. <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2025.100318>

554. Vorozhtcov V. A., Shilov A. L., Stolyarova V. L., Fedorova A. V., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Almjashv V. I. Selective vaporization of Cs_2O from glass-ceramics based on the $\text{Cs}_2\text{O-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system: high temperature mass spectrometric study and modeling // Ceramics International. 2025. P. 46409–46419. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.07.345>

555. Ворожцов В. А., Шилов А. Л., Столярова В. Л., Лопатин С. И., Федорова А. В. Масс-спектрометрическое изучение и моделирование термодинамических свойств системы $\text{SrO-TiO}_2\text{-HfO}_2$ // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. (в печати) [Vorozhtcov V. A., Shilov A. L., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Fedorova A. V. Mass spectrometric study and modeling of thermodynamic properties in the $\text{SrO-TiO}_2\text{-HfO}_2$ system // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025].

556. Ворожцов В. А., Шилов А. Л., Столярова В. Л., Лопатин С. И., Федорова А. В., Альмашев В. И. Испарение и термодинамические свойства системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // Термодинамика

и материаловедение: тез. докл. XVI Симп. с междунар. участием, Санкт-Петербург, 30 июня — 4 июля 2025 г. / отв. за вып. Е. К. Храпова. СПб.: С.-Петербург. гос. электротехн. ун-т «ЛЭТИ», 2025. С. 29.

557. Столярова В.Л., Ворожцов В.А., Лопатин С.И. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств системы SrO-HfO_2 // Внедрение инноваций. Новые материалы и аддитивные технологии (ВИНМиАТ-25): сб. тез. докл. Междунар. науч. конф., Санкт-Петербург, 4–6 июля 2025 г. / отв. за вып. В. В. Кораблев. СПб.: Политех-Пресс, 2025. С. 86–87.

558. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shilov A.L. Glass-ceramics based on the $\text{Cs}_2\text{O-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: High temperature mass spectrometric study and modeling of thermodynamic properties // Четвертая Российская конференция с международным участием «Стекло: наука и практика» GlasSP2025: сб. тез., Санкт-Петербург, 13–17 октября 2025 г. С. 27.

559. Vorozhtcov V.A., Shilov A.L., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Fedorova A.V., Almjashiev V.I. Thermodynamic properties of $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system: experiment and modeling // Четвертая Российская конференция с международным участием «Стекло: наука и практика» GlasSP2025: сб. тез., Санкт-Петербург, 13–17 октября 2025 г. С. 32.

560. Zvereva I.A., Shesherina A.Y., Fedorova A.V., Selyutin A.A., Sinel'shchikova O.Yu., Novakovskiy V.A., Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L. High temperature stability in the $\text{Cs}_2\text{O-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system // Russian Journal of Physical Chemistry A. Vol. 99, no. 12. P. 2937–2943.

Патенты

1. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Столярова В.Л., Хабенский В.Б., Бешта С.В., Грановский В.С., Анискевич Ю.Н., Крушинов Е.В., Витоль С.А., Саенко И.В., Сергеев Е.Д., Петров В.В., Тихомиров В.А., Мигаль В.П., Можжерин В.А., Сакулин В.Я., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Штерн Е.А. Оксидный материал ловушки расплава активной зоны ядерного реактора. Патент РФ № 2192053 С1. Опубл. 27.10.2002. МПК G 21 C 9/016. Заявка 2001128174/06. Регистр. 12.10.2001.

2. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Столярова В.Л., Хабенский В.Б., Бешта С.В., Грановский В.С., Анискевич Ю.Н., Крушинов Е.В., Витоль С.А., Саенко И.В., Столярова В.Л., Сергеев Е.Д., Петров В.В., Тихомиров В.А., Мигаль В.П., Можжерин В.А., Сакулин В.Я., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Штерн Е.А. Оксидный материал ловушки расплава активной зоны ядерного реактора. Патент РФ № 2212719 С2. Опубл. 20.09.2003. МПК G 21 C 9/016. Заявка 2001128175/06. Регистр. 12.10.2001.

3. Gusarov V.V., Khabensky V.B., Beshta S.V., Granovsky V.S., Almyashev V.I., Krushinov E.V., Vitol S.A., Sergeev E.D., Petrov V.V., Tikhomirov V.A., Bezlepkov V.V., Kukhtevich I.V., Aniskevich Yu.N., Sayenko I.V., Stolyarova V.L., Migal V.P., Mozherin V.A., Sakulin V.Ya., Novikov A.N. Oxide material for a molten-core catcher of a nuclear reactor. Patent Finland no. 118445B published 15.11.2007. Int. Cl. G21 C9/016.

4. Юрченко Д.А., Евстропьев С.К., Шашкин А.В., Дукельский К.В., Князан Н.Б., Манукян Г.Г., Столярова В.Л., Кириллова С.А. Широкополосный селективный сенсор УФ излучения. Патент РФ № 2781090С1. МКИ G01J 1/58. Опубл. 05.10.2022. Заявка 2021135556. Регистр. 02.12.2021.

Список изученных систем

Бинарные системы

Ag₂O-P₂O₅ 78
Al₂O₃-B₂O₃ 62, 77, 80, 84
Al₂O₃-Dy₂O₃ 101
Al₂O₃-P₂O₅ 62, 116, 111
Al₂O₃-SiO₂ 263, 266
Al₂O₃-SiO₂ 62, 64, 69, 77, 112, 113, 142, 255
Al₂O₃-ZrO₂ 251, 263, 266
Al₂TiO₅-SiO₂ 242
Au₂O₃-B₂O₃ 78, 81
B₂O₃-BaO 84
B₂O₃-CaO 84
B₂O₃-Cs₂O 84
B₂O₃-GeO₂ 14, 62, 65, 69, 71, 76, 84, 142, 143, 251, 252, 333
B₂O₃-K₂O 84
B₂O₃-Li₂O 84
B₂O₃-MgO 84
B₂O₃-Na₂O 84
B₂O₃-P₂O₅ 62, 77
B₂O₃-SiO₂ 40, 62, 64, 67, 69, 71, 76, 251, 252, 255, 257, 289, 333
BaO-Al₂O₃ 135
BaO-B₂O₃ 62, 69, 70, 71, 78, 80, 84, 142
BaO-GeO₂ 62, 65, 208
BaO-P₂O₅ 62, 68, 78
BaO-SiO₂ 62, 64, 78, 84, 142
BaO-SrO 14, 87, 111, 115, 116, 117, 129, 139, 251, 252, 253
BaO-Y₂O₃ 108
BaO-ZrO₂ 62, 66, 68, 69, 77, 78, 80
Bi₂O₃-B₂O₃ 62, 66, 69, 70, 78, 80, 251, 254
Bi₂O₃-Fe₂O₃ 108, 109
Bi₂O₃-GeO 63
Bi₂O₃-GeO₂ 62, 63, 65
Bi₂O₃-P₂O₅ 78, 133
Bi₂O₃-SiO₂ 133, 251, 254
Bi₂O₃-SnO₂ 108, 109
Bi₂O₃-B₂O₃ 67
BeO-B₂O₃ 67, 73
CaO-Al₂O₃ 142
CaO-B₂O₃ 62, 69, 70, 77, 72, 80, 84, 142, 251, 253
CaO-CaCl₂ 290
CaO-CaF₂ 290
CaO-P₂O₅ 62, 68, 77, 116, 117
CaO-SiO₂ 47, 48, 50, 62, 64, 65, 71, 72, 73, 77, 84, 112, 116, 142, 251, 252, 333
CaO-ZrO₂ 77
CaO-B₂O₃ 66
CdO-B₂O₃ 142
CeO₂-ZrO₂ 208
0.5Co·SiO₂-0.5FeO·SiO₂ 48
Cr₂O₃-P₂O₅ 77
Cs₂O-Al₂O₃ 288
Cs₂O-Al₂O₃ 135, 251
Cs₂O-B₂O₃ 62, 78, 80, 135, 136, 251, 253, 288
Cs₂O-MoO₃ 135, 136, 137
Cs₂O-P₂O₅ 62, 78
Cs₂O-SiO₂ 62, 64, 78
Cs₂O-MoO₃ 288
CuO-P₂O₅ 77
Dy₂O₃-HfO₂ 201, 216
Eu₂O₃-HfO₂ 200, 216
Eu₂O₃-P₂O₅ 78
Fe₂O₃-TiO₂ 137, 251
FeO-P₂O₅ 62
FeO-SiO₂ 62, 64, 72
FeO-TiO₂ 137, 138, 139, 239, 245, 246, 325, 334
Fe_{1-x}O-P₂O₅ ($\frac{2}{3} < x < 1$) 68, 70
Gd₂O₃-HfO₂ 101, 199, 202, 203, 216, 228
Gd₂O₃-Y₂O₃ 203, 205, 227, 228, 251, 254, 267, 270, 333
Gd₂O₃-ZrO₂ 78
GeO-P₂O₅ 68
GeO₂-SiO₂ 65
GeO₂-GeO₂ 84
GeO₂-Al₂O₃ 84
GeO₂-B₂O₃ 62, 77, 80
GeO₂-BaO 84
GeO₂-CaO 84
GeO₂-Cs₂O 84
GeO₂-K₂O 84
GeO₂-Li₂O 84
GeO₂-MgO 84
GeO₂-Na₂O 84
GeO₂-P₂O₅ 47, 49, 62, 69, 71, 73, 77, 142, 143

$\text{GeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 63
 $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 15, 62, 64, 69, 71, 76, 77, 142, 143, 251, 252, 286, 333
 $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ 322
 $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 47, 49, 50
 $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$ 78, 105, 104
 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 78, 80
 $\text{K}_2\text{O-2SiO}_2$ 111
 $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 62, 77, 80
 $\text{K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 62, 77
 $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ 62, 64, 69, 72, 77, 111
 $\text{KAlSi}_4\text{O}_{10}\text{-KAl}_2\text{Si}_5\text{O}_{12}$ 49
 $\text{KAlSi}_4\text{O}_{10}\text{-NaAl}_2\text{Si}_5\text{O}_{12}$ 49
 $\text{KReO}_4\text{-RbReO}_4$ 48
 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 107
 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ 202, 203, 216, 228
 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 78
 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 137, 139, 251
 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ 104
 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 203, 205, 228, 251, 254, 267, 270, 333
 $\text{LaCrO}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 107
 $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 62, 77, 80
 $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 62, 77
 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 62, 77
 $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$ 77
 $\text{LiReO}_4\text{-CsReO}_4$ 48
 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ 331
 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 331
 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 331
 $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 101, 104, 105
 $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ 62, 77, 80, 84, 251, 253
 $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ 62, 68, 77
 MgO-SiO_2 62, 64, 65, 66, 67, 72, 73, 77, 84, 111, 115
 $\text{MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 78, 80
 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 48, 50, 62, 63, 69, 70, 71, 72, 73, 76, 77, 80, 142, 143
 $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ 47, 48, 50, 62, 63, 65, 69, 70, 71, 72, 142, 143
 $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ 108, 110
 $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 62, 68, 70, 77
 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 62, 63, 64, 72, 76, 77, 111, 142, 143, 252
 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 47, 67
 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 48
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-K}_2\text{SiO}_3$ 48
 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{-KAlSi}_2\text{O}_6$ 49
 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\text{-KAlSi}_2\text{O}_6\text{, (Na,K)AlSi}_4\text{O}_{10}\text{-(Na,K)Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{12}$ 47
 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8$ 50
 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8$ 49
 $\text{NaAlSi}_4\text{O}_{10}\text{-KAl}_2\text{Si}_5\text{O}_{12}$ 49
 $\text{NaAlSi}_4\text{O}_{10}\text{-NaAl}_2\text{Si}_5\text{O}_{12}$ 49
 $\text{NaAlSiO}_4\text{-KAlSiO}_4\text{-SiO}_2$ 47
 $\text{NaAlSiO}_4\text{-KAlSiO}_4\text{-SiO}_2$ 49
 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 78, 80, 101, 102, 199, 202, 203, 216, 228
 Ni-Co-Fe 331
 Ni-Cu-Co 331
 Ni-Cu-Fe 331
 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ 77, 80
 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ 65
 $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 77
 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 48, 50, 62, 66, 67, 69, 70, 71, 72, 78, 80, 142, 251, 253
 $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ 62, 68, 71, 78
 PbO-SiO_2 62, 63, 64, 65, 72, 84, 251, 25
 $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$ 108, 110, 111
 PbO-ZrO_2 78
 $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ 70
 $\text{Rb}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 78, 80
 $\text{Rb}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 78
 $\text{RbBO}_2\text{-CsBO}_2$ 47, 49
 $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ 62, 65
 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 78
 $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ 199, 216
 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 84
 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 62, 77, 80
 $\text{SiO}_2\text{-BaO}$ 84
 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 84
 $\text{SiO}_2\text{-Cs}_2\text{O}$ 84
 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ 62, 84
 $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 84
 $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ 84
 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 84
 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 84
 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 62, 77
 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 251, 263, 266
 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ 200, 202, 203, 216, 228, 251, 254
 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 205, 227, 228, 251, 254, 267, 270, 333
 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 333
 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ 333
 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 203, 215, 251, 333
 $\text{SnO-B}_2\text{O}_3$ 78
 $\text{SnO-P}_2\text{O}_5$ 78
 $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$ 108
 $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ 288
 $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ 135, 251

SrO-B₂O₃ 62, 70, 78, 80, 84, 142
 SrO-P₂O₅ 62, 68, 78, 84, 142
 SrO-SrTiO₃ 109
 SrO-ZrO₂ 78, 135, 327, 328
 SrO-B₂O₃ 66, 67
 Ta₄HfC₅-SiC 322
 Ti₂AlC-HfO₂ 324
 Ti₂SiC-HfO₂ 290, 324
 Ti₃AlC₂-HfO₂ 324
 TiO₂-Al₂O₃ 137, 139
 TiO₂-Nb₂O₅ 108, 109
 TiO₂-SiO₂ 129, 141
 Ti₂O₃-B₂O₃ 81
 UO₂-ZrO₂ 15, 78, 104, 105
 UO₂-ZrO₂ 287
 WO₃-B₂O₃ 78, 80
 Y₂O₃-CeO₂ 208
 Y₂O₃-HfO₂ 199, 202, 212, 216, 331
 Y₂O₃-SiO₂ 101, 102
 Y₂O₃-ZrO₂ 78, 104, 105, 202, 244, 251, 254, 331
 Yb₂O₃-ZrO₂ 291
 Yb₂O₃-ZrO₂ 101, 102, 103, 200
 Zn₂P₂O₇-Sn₂P₂O₇ 117
 ZnO-B₂O₃ 48, 62, 69, 70, 71, 73, 77, 80, 142
 ZnO-P₂O₅ 62, 68, 70, 111, 116, 117
 ZnO-SiO₂ 84, 108, 109, 142
 ZnO-B₂O₃ 67
 Zr₂AlC-HfO₂ 324
 Zr₃AlC₂-HfO₂ 324
 ZrO₂-HfO₂ 47, 49, 50, 199, 202, 212, 213, 331
 ZrO₂-Lu₂O₃ 47, 49
 ZrO₂-Y₂O₃ 34, 47, 49, 203, 205, 228, 267, 270, 333

Трехкомпонентные системы

Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ 137, 140, 141, 142, 251, 263, 264, 266, 267, 287, 292, 326, 327, 330
 B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 14
 B₂O₃-GeO₂-SiO₂ 14, 76, 251, 252, 333
 BaO-B₂O₃-SiO₂ 14, 87, 129, 130, 131, 250, 251, 253, 258
 Bi₂O₃-P₂O₅-SiO₂ 133, 134, 135
 Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 130, 131, 132, 133, 134, 251, 254, 260, 264, 265, 333
 Bi₂O₃-P₂O₅-SiO₂ 51, 52, 130, 131, 132, 133, 229, 238
 CaO-(K₂O+Na₂O)-SiO₂ 48
 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 14, 47, 48, 50, 87, 113, 114, 116, 117, 129, 238, 240, 251, 252, 253, 331
 CaO-B₂O₃-SiO₂ 14, 87, 129, 250, 251, 253, 258

CaO-P₂O₅-SiO₂ 116
 CaO-TiO₂-SiO₂ 14, 87, 111, 115, 116, 117, 129, 139, 251, 252, 253
 CdO-B₂O₃-SiO₂ 130, 131, 132, 257, 260, 263
 CeO₂-TiO₂-ZrO₂ 208
 Cs₂O-Al₂O₃-SiO₂ 135, 251, 288
 Cs₂O-B₂O₃-SiO₂ 14, 87, 129, 251, 252, 253
 Cu₂O-Na₂O-SiO₂ 47, 48
 FeO-MgO-SiO₂ 47, 48, 50
 Fe-Cu-Co 331
 Gd₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ 202, 203, 212, 229, 230, 238, 241, 251, 254, 255, 270, 272, 276
 Gd₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ 238, 241, 331, 333, 334, 336
 Gd₂O₃-ZrO₂-HfO₂ 202, 203, 212, 213, 229, 251, 286, 333
 Hf-C-O 323
 K₂O-Al₂O₃-SiO₂ 111
 K₂O-Bi₂O₃-TiO₂ 109
 La₂O₃-SrO-ZrO₂ 292, 326, 327, 330
 La₂O₃-C-LaC₂ 324
 La₂O₃-SrO-CoO 108
 La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ 202, 203, 206, 207, 212, 229, 230, 238, 241, 242, 246, 247, 251, 254, 255, 270, 272, 276, 331, 333
 LaO-SrO-CoO 111
 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 14, 87, 115, 129, 200, 251, 252, 291
 MgO-B₂O₃-SiO₂ 14, 87, 129, 130
 MgO-Cr₂O₃-La₂O₃ 107
 MnO-Y₂O₃-ZrO₂ 107
 Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ 111
 Na₂O-B₂O₃-GeO₂ 13, 49, 68, 71, 236, 238, 330
 Na₂O-B₂O₃-SiO₂ 14, 87, 111, 129, 238, 240, 251, 253, 331
 Na₂O-K₂O-SiO₂ 331
 Na₂O-ZnO-P₂O₅ 111, 116, 117
 NaUO₃-Na₂U₂O₇-Na₂UO₄ 106
 PbO-B₂O₃-SiO₂ 130, 131, 132, 251, 253, 257, 260, 261, 263
 PbO-B₂O₃-SiO₂ 263
 PbO-ZrO₂-TiO₂ 108, 110
 Rb₂O-B₂O₃-SiO₂ 14, 87, 129
 Sm₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ 202, 203, 205, 208, 212, 229, 230, 238, 241, 244, 251, 254, 270, 271, 273, 274, 276, 286, 331, 333
 Sm₂O₃-ZrO₂-HfO₂ 202, 203, 205, 207, 208, 212, 213, 214, 215, 229, 238, 241, 244, 247, 248, 251, 270, 273, 274, 276, 286, 331, 333
 SnO-ZnO-B₂O₃ 287

SnO-ZnO-P₂O₅ 111, 116
SrO-Al₂O₃-SiO₂ 288
SrO-Al₂O₃-SiO₂ 87, 135, 136, 138, 239
SrO-B₂O₃-SiO₂ 14, 65, 87, 129, 250, 251, 253, 256, 259
SrO-TiO₂-ZrO₂ 239, 247, 250
Ti-Al-C 324
Ti-C-O 323
Ti-Si-C 324
TiO₂-Al₂O₃-SiO₂ 137, 139, 140, 239, 241, 242, 243, 244, 251, 264, 267, 269, 331
TiO₂-Sc₂O₃-Lu₂O₃ 108, 109
TiO₂-SiO₂-ZrO₂ 139, 137, 140, 141, 238, 241, 242, 243, 251, 267, 268, 291, 333
Y₂O₃-ZrO₂-CeO₂ 208
Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ 286, 331
Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ 51, 199, 202, 203, 209, 210, 211, 212, 213, 229, 238, 241, 244, 245, 248
ZnO-B₂O₃-SiO₂ 130, 131, 132, 257, 260, 263
ZnO-PbO-B₂O₃ 47, 49
Zr-Al-C 324
Zr-C-O 323, 324, 328, 329, 330
ZrO₂-Yb₂O₃-Al₂O₃ 291

Четырехкомпонентные системы

BaO-Al₂O₃-SiO₂-MgF₂ 141, 287
Cs₂O-SrO-Al₂O₃-SiO₂ 135, 139, 239, 288
Cu-Ni-Co-Fe 331
K₂O-ZnO-Al₂O₃-SiO₂ 238, 241
La₂O₃-Ga₂O₃-SrO-MgO 107
La₂O₃-Sm₂O₃-ZrO₂-HfO₂ 202, 214, 239, 251, 255

La₂O₃-Sm₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ 255
La₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ 202, 214, 238, 241, 244, 247, 249, 331, 333
MgO-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ 141
MgO-Al₂O₃-SiO₂-CrO_x 118
MgO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ 141, 287
Sm₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂ 202, 214, 238, 241, 244, 247, 249, 331, 333
Sm₂O₃-Gd₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ 238, 241, 334
SrO-Mn₂O₃-Al₂O₃-Sb₂O₅ 108, 111
TiO₂-Al₂O₃-SiO₂-ZrO₂ 137, 141
Zr-Nb-Ta-C 314

Многокомпонентные системы

CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-FeO 238
CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO-FeO-P₂O₅ 238
CaO-MgO-Al₂O₃-Cr₂O₃-FeO-SiO₂ 118
CaO-MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂ 119
CaO-MgO-V₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 144
FeO-CaO-MgO-MnO-Al₂O₃-SiO₂ 144
Hf-Ta-Zr-Ti-C 314
Hf-Ta-Zr-Nb-C 314
La₂O₃-SrO-TiO₂-ZrO₂-Fe₂O₃ 239, 241, 242, 292, 334
Ta-Hf-Zr-Nb-C 314
Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-C 314
V₂O₃-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 118
Zr-Nb-Ta-Hf-C 314
Zr-Nb-Ta-Hf-Ti-C 314
Zr-Nb-Ta-Hf-Ti-V-C 314

Научное издание

СТОЛЯРОВА Валентина Леонидовна

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ХИМИЯ
ОКСИДНЫХ СИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ

Технический редактор канд. техн. наук И. И. Васильева

Корректор Ю. А. Стрельбицкая

Компьютерная верстка Е. М. Воронковой

Обложка Е. Л. Дружининой

Подписано в печать 05.11.2025. Формат 7×100 1/8. Усл. печ. л. 32,6. Тираж 200 экз. Заказ № .

Распространяется бесплатно

Издательство Санкт-Петербургского университета.

199004, Санкт-Петербург, В. О., 6-я линия, 11.

Тел./факс +7(812)328-44-22

publishing@spbu.ru publishing.spbu.ru

Типография Издательства СПбГУ. 199034, С.-Петербург, Менделеевская линия, д. 5.