

УДК 544.31

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$

© 2023 г. В. Л. Столярова^{1, 2}, С. И. Лопатин¹, В. А. Ворожцов^{1, *},
А. В. Федорова², А. А. Селютин², А. Л. Шилов¹

¹Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова
Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: v.vorozhcnv@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.09.2023 г.

После доработки 13.09.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

Методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии изучены процессы испарения и термодинамические свойства образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$, содержащих 25, 35 и 45 мол. % оксида железа. Как показано ранее, при температурах выше 1400 К Fe_2O_3 , теряя кислород, превращается в FeO . Поэтому в данной работе проведено масс-спектрометрическое термодинамическое исследование системы FeO—TiO_2 при температуре 1760 К. Определены состав и парциальные давления пара, а также значения активностей FeO и избыточной энергии Гиббса в системе FeO—TiO_2 . Привлечение полинома Вильсона позволило впервые оценить энтальпию смешения и избыточную энтропию в системе FeO—TiO_2 при 1760 К. Проведено моделирование термодинамических свойств расплавов системы FeO—TiO_2 при 1760 К на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов, и рассчитаны относительные числа связей различного типа в модельной решетке расплава, свидетельствующие о предпочтительном образовании связей Fe—O—Ti при содержании FeO , равном 55 мол. %. Показано, что при температуре 1760 К найденные значения избыточной энергии Гиббса в системе FeO—TiO_2 свидетельствуют об отрицательных отклонениях от идеальности.

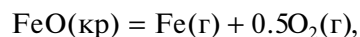
DOI: 10.31857/S0040364423060145

ВВЕДЕНИЕ

Информация о высокотемпературном описании расплавов оксидных систем, содержащих титан и железо, представляет исключительную значимость для дальнейшего развития высокотемпературных технологий, в таких областях, как металлургия, атомная энергетика, авиационная и космическая техника, электроника, а также для синтеза и эксплуатации перспективных материалов с уникальными физико-химическими свойствами. В настоящее время TiO_2 и соединения на его основе находят широкое применение в биологии и медицине, электронике, для хранения и записи информации, благодаря высокой температурной устойчивости, нетоксичности и низкой стоимости [1, 2]. В частности, фотокатализаторы на основе диоксида титана являются материалами, обеспечивающими активное протекание фотокаталитических процессов окисления [3, 4]. Необходимо отметить, что легирование TiO_2 катионами переходных металлов эффективно снижает скорость электронно-дырочной рекомбинации и повышает фотокаталитическую активность [5]. Целесообразно подчеркнуть, что Fe^{3+} в настоящее время принято считать одной из перспектив-

ных модифицирующих добавок для TiO_2 ввиду того, что он имеет наполовину заполненную электронную конфигурацию и ионный радиус, близкий к Ti^{4+} [6].

В рассматриваемой системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ относительная летучесть оксидов значительно различается [7]. Изучение процессов испарения оксидов железа проводилось неоднократно различными экспериментальными методами [7]. Установлено, что при нагревании Fe_2O_3 переходит в Fe_3O_4 , который в свою очередь диссоциирует с образованием FeO и кислорода. Недавно процессы испарения FeO_x изучались в работе [8] в температурном интервале 1900–1950 К. Показано, что FeO переходит в пар согласно уравнению



причем относительное содержание в паре оксида железа не превышает 1–2%.

Зависимость парциального давления атомарного железа над FeO в температурном интервале 1514–1650 К представлена уравнением [8]

$$\lg p(\text{Fe, Па}) = -\frac{1}{T}(22\,486 \pm 1426) + (13.29 \pm 0.03).$$

Согласно имеющимся литературным данным [7, 9–12], диоксид титана в температурном интервале 2050–2200 К переходит в пар в виде TiO_2 , TiO и атомарного кислорода. Частичная потеря кислорода при испарении TiO_2 приводит к тому, что состав конденсированной фазы изменяется от $\text{TiO}_{2.000}$ до $\text{TiO}_{1.973}$. Необходимо подчеркнуть, что ранее процессы испарения в системах Fe_2O_3 – TiO_2 и FeO – TiO_2 не изучались.

Термодинамические свойства системы Fe_7O – TiO_2 изучены в работе [13] при рассмотрении равновесия водорода и воды в газовой смеси над жидким шлаком, содержащим образцы системы Fe_7O – TiO_2 , помещенные в железный тигель. Это позволило определить активности Fe_7O при 1673 К в рассматриваемой системе. Отмечено, что при данной температуре в исследуемом расплаве присутствовали в основном FeO и небольшое количество Fe_2O_3 . Как указано в [13], соотношение $x(\text{Fe}_2\text{O}_3)/x(\text{FeO})$ уменьшалось с уменьшением количества железа в расплаве.

Оптимизация фазовых равновесий в системе FeO – TiO_2 с привлечением имеющихся термодинамических данных при давлении 1 бар от температуры 298 К и выше температур ликвидуса проведена в [14]. Согласно полученной фазовой диаграмме, в системе FeO – TiO_2 существуют три соединения: Fe_2TiO_4 , плавящееся конгруэнтно при 1668 К, а также FeTiO_3 и FeTi_2O_5 , плавящиеся инконгруэнтно при 1650 и 1728 К соответственно. Установлено наличие отрицательных отклонений от идеального поведения в рассматриваемой системе с привлечением рассчитанных значений активностей FeO в интервале температур 1673–1748 К [14].

Обзор процессов испарения и термодинамических свойств железосодержащих бинарных и многокомпонентных оксидных систем, изученных методом высокотемпературной масс-спектрометрии, проведен в монографии [15]. Среди указанных систем целесообразно выделить такие системы, как FeO – SiO_2 , FeO – CaO – Al_2O_3 – SiO_2 – MgO , FeO – CaO – SiO_2 , FeO – Cr_2O_3 – SiO_2 , FeO – MgO – SiO_2 , FeO – MnO – CaO – SiO_2 – TiO_2 , Fe_7O – P_2O_5 , Fe_7O – P_2O_5 – CaO , Fe_7O – P_2O_5 – CaO – SiO_2 , Fe_7O – P_2O_5 – MgO , Fe_7O – P_2O_5 – MnO , Fe_7O – P_2O_5 – MO ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Si}$) и Fe_7O – P_2O_5 – SiO_2 . Следует отметить, что, рассматривая испарение многокомпонентных оксидных систем, содержащих железо, в ряде случаев авторы опубликованных ранее работ считали наиболее корректным представление оксидов железа в составе конденсированной фазы при высокотемпературном описании указанных систем как Fe_7O .

Среди работ, опубликованных в последние годы, о процессах испарения и термодинамических свойствах систем, содержащих оксид железа, не-

обходимо отметить [16, 17]. В работе [16] изучены фазовые равновесия и термодинамические свойства в системе FeO – TiO_2 – Ti_2O_3 при температурах 1773 и 1873 К. Активности FeO и TiO_2 в расплавах определялись интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема на основе найденных значений активностей кислорода. При расчетах активности TiO_2 бинарная система FeO – TiO_2 была преобразована в тройную O – TiO_2 – Fe . Установлено, что в системе FeO – TiO_2 наблюдаются незначительные отрицательные отклонения от идеального поведения, согласно величинам активностей оксида железа, а диоксид титана характеризуется небольшим отрицательным отклонением в шлаках с высоким содержанием TiO_2 и положительным отклонением в шлаках с высоким содержанием диоксида титана [16].

Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование системы Fe – Zr – O до температур 3300 К проведено в [17] методом лазерного испарения. В результате определены состав и парциальные давления пара над расплавом системы FeO – ZrO_2 .

Таким образом, как следует из имеющейся в настоящее время информации о высокотемпературном термодинамическом описании системы Fe_2O_3 – TiO_2 , процессы испарения при высоких температурах ранее не изучались, а имеющиеся термодинамические данные неоднозначны. Именно этим продиктована актуальность настоящей работы, в которой впервые проведено изучение процессов испарения системы Fe_2O_3 – TiO_2 масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена и определены активности компонентов и избыточных энергий Гиббса, а также дано описание найденных значений термодинамических свойств с привлечением как полуэмпирических подходов (на основе полиномов Редлиха–Кистера и Вильсона), так и статистико-термодинамического подхода в рамках обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы системы Fe_2O_3 – TiO_2 , содержащие 25, 35 и 45 мол. % оксида железа, получены стандартным методом твердофазного синтеза. В качестве исходных веществ использовались Fe_2O_3 (98.7% чда, ТУ 6-09-5346-87, Россия) и TiO_2 (99.999% осч 7-3, ТУ 6-09-3811-79, Россия). Рассчитанные количества исходных веществ взвешивались на аналитических весах и гомогенизировались в агатовой ступке в течение 1 ч. После этого смесь спрессовывалась в таблетки при помощи пресс-формы из органического стекла. Полученные таблетки прокаливались при ступенчатых подъемах температуры и изотермических выдержках (табл. 1).

Таблица 1. Условия прокаливания шихты образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, содержащих 25, 35 и 45 мол. % Fe_2O_3

Условия прокаливания шихты				
T , К	1073	1373	1073	1373
Время прокаливания, ч	10	10	10	30

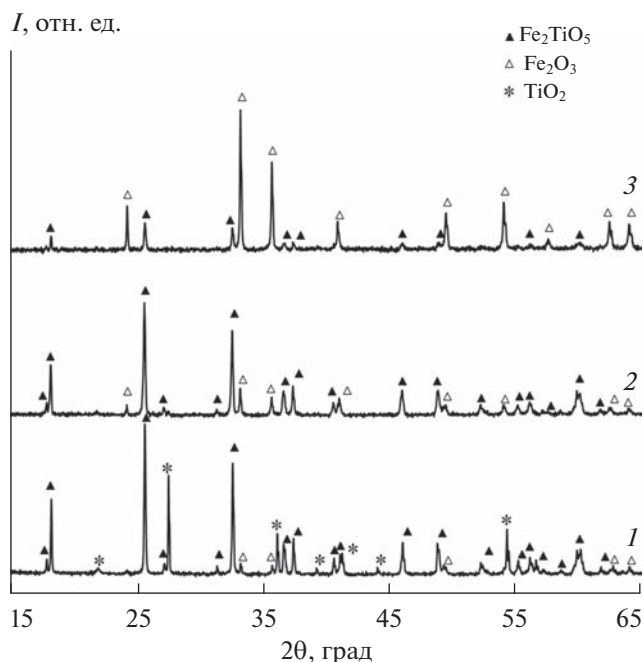
Идентификация полученных керамических образцов выполнена методами рентгенофазового анализа, дифрактометрии высокого разрешения, рентгенофлуоресцентной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометрах Bruker D2 Phaser с медным анодом ($\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучение, напряжение 30 кВ) и Rigaku Ultima IV с кобальтовым анодом. Количественный рентгенофазовый анализ выполнен методом Ритвельда с использованием программного обеспечения Diffraс.TOPAS (Bruker, Германия). Рентгенофлуоресцентный анализ проведен на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре серии EDX 800 HS (Shimadzu). Анализ выполнен в вакууме в диапазоне характеристических линий излучений элементов от углерода до урана. Сканирующая электронная микроскопия поверхности образцов проведена на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с аналитической приставкой — спектрометром Oxford Instruments X-Max 20 для энергодисперсионного анализа.

Экспериментальное исследование процессов испарения и термодинамических свойств изучаемой системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ выполнено масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [18, 19] на масс-спектрометре MC-1301 при ионизирующем напряжении 30 В. Методические особенности проведения экспериментальных исследований и использованная для этих целей аппаратура подробно описаны ранее [20, 21]. Образцы испарялись из двояной однотемпературной эффузионной камеры, изготовленной из вольфрама. В один из отсеков эффузионной камеры загружался изучаемый образец, а в другой, сравнительный, — индивидуальный Fe_2O_3 . Камера с образцами нагревалась электронной бомбардировкой, температура измерялась оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ± 10 К. Камера предварительно калибровалась по давлению пара фторида кальция [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Стандартным твердофазным методом получены образцы системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, содержащие 25, 35 и 45 мол. % Fe_2O_3 . На рис. 1 представлены дифрактограммы полученных образцов. Согласно результатам рентгенофазового анализа, получен-


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, содержащих 25 (1), 35 (2), 45 мол. % Fe_2O_3 (3).

ные образцы являются хорошо окристаллизованными. На дифрактограммах присутствуют дифракционные максимумы, соответствующие нескольким кристаллическим фазам. Во всех образцах обнаружены фазы псевдобрукита Fe_2TiO_5 (Cсmm, ICDD (PDF-2 Release 2020 RDB) 01-070-2728) и гематита Fe_2O_3 (R-3c, hexagonal, ICDD (PDF-2 Release 2020 RDB) 00-033-0664). В образце, содержащем 25 мол. % Fe_2O_3 , также обнаружена кристаллическая фаза рутила TiO_2 (P42/mnm, ICDD (PDF-2 Release 2020 RDB) 01-079-6031).

В табл. 2 приведены результаты определения количественного фазового состава полученных

Таблица 2. Фазовый состав образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, содержащих 25, 35 и 45 мол. % Fe_2O_3

Содержание Fe_2O_3 в образцах, мол. %	Кристаллическая фаза	Количественное содержание фазы, %
25	Fe_2TiO_5	68.8
	TiO_2	27.9
	Fe_2O_3	3.3
35	Fe_2TiO_5	85.4
	Fe_2O_3	14.6
45	Fe_2O_3	76.0
	Fe_2TiO_5	24.0

многофазных образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, выполненного полнопрофильным методом Ритвельда.

Количественное содержание элементов в данных образцах найдено методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа. На рис. 2 представлен энергодисперсионный спектр образца исследуемой системы, содержащего 25 мол. % Fe_2O_3 . Во всех изученных образцах обнаружены только характеристические линии железа и титана. Следует отметить, что наблюдаемые на спектре характеристические линии родия относятся к материалу анода прибора, на котором проводился химический анализ.

С целью уменьшения влияния матричных эффектов при проведении количественного анализа образцов методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии проводились несколько параллельных измерений, после чего полученные результаты осреднялись, как показано в табл. 3. По результатам количественного фазового анализа методом Ритвельда, а также рентгенофлуоресцентного анализа рассчитано содержание атомов железа в образцах, приведенное в табл. 4.

Методом сканирующей электронной микроскопии исследована поверхность полученных образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$. На рис. 3 представлены карты распределения элементов по поверхности образцов. Установлено, что элементы распределены по поверхности образцов равномерно, а других элементов не обнаружено.

Процессы испарения образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, содержащих 25, 35 и 45 мол. % Fe_2O_3 , изучены в трех независимых экспериментах масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. При нагревании исследуемых образцов в температурном интервале 1400–1600 К наблюдались значительное ухудшение вакуума в области испарителя и увеличение интенсивности ионного тока O_2^+ , который частично перекрывался заслонкой масс-

Таблица 3. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, содержащих 25, 35 и 45 мол. % Fe_2O_3

Соотношение $[\text{Fe}_2\text{O}_3] : [\text{TiO}_2]$ по синтезу, мол. %	Содержание компонентов по анализу, мол. %	
	Fe_2O_3	TiO_2
25 : 75	49 ± 9	51 ± 9
35 : 65	55 ± 4	45 ± 5
45 : 55	85 ± 4	15 ± 9

Таблица 4. Содержание атомов железа в образцах по результатам рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) и рентгенофазового анализа методом Ритвельда (РФА)

Содержание Fe по синтезу, ат. %	Содержание Fe по РФЛА, ат. %	Содержание Fe по РФА (метод Ритвельда), ат. %
40	34 ± 9	23.2 ± 0.5
52	39 ± 4	39.0 ± 0.8
62	60 ± 4	59.6 ± 1.2

спектрометра, отделяющей молекулярный сигнал от фонового. После восстановления уровня вакуума в аналитической части масс-спектрометра, начиная с температуры порядка 1550 К, в масс-спектрах пара над изученными образцами были идентифицированы ионы Fe^+ с энергией появления, равной 8.0 ± 0.3 эВ. При более высокой тем-

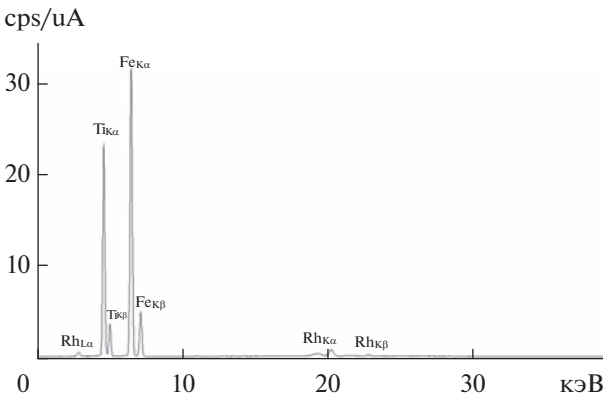


Рис. 2. Энергодисперсионный спектр образца системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, содержащего 25 мол. % Fe_2O_3 .

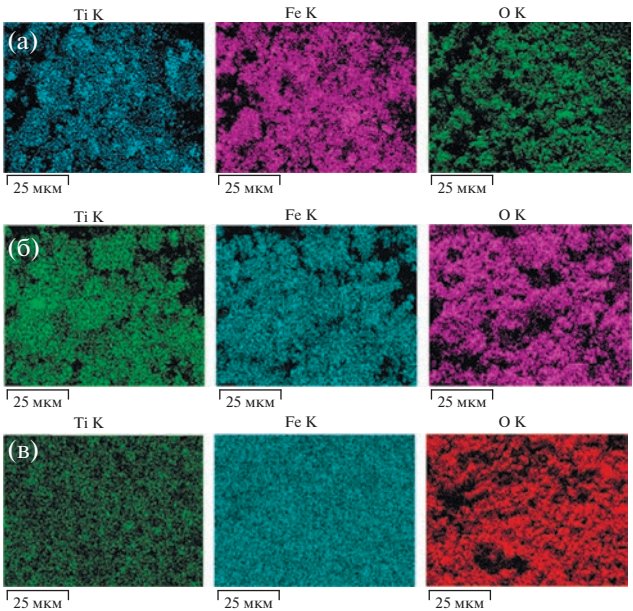


Рис. 3. Карты распределения элементов по поверхности образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, содержащих 25 (а), 35 (б) и 45 мол. % Fe_2O_3 (в).

пературе 1750 К в масс-спектрах пара над образцами исследуемой системы были также найдены ионы FeO^+ с энергией появления 9.0 ± 0.5 эВ. Сравнение полученных энергий появления ионов Fe^+ и FeO^+ со справочными данными [23] показало, что эти ионы являются молекулярными. Необходимо отметить, что при изотермической выдержке при 1760 К интенсивность ионного тока Fe^+ постепенно уменьшалась, а ионного тока FeO^+ увеличивалась. При более высокой температуре порядка 2000 К в масс-спектрах пара появлялись ионы TiO^+ и TiO_2^+ с энергиями появления, равными 6.7 ± 0.3 и 9.7 ± 0.3 эВ. Интенсивности ионных токов Fe^+ и FeO^+ при этом достаточно быстро снижались до уровня фона.

Значительное ухудшение вакуума в системе при повышении температуры в интервале 1400–1600 К и частичное перекрывание величины ионного тока кислорода при идентификации основного и фоновых сигналов, по-видимому, свидетельствуют о том, что оксид железа(III) восстанавливается до оксида железа(II) согласно уравнению



как неоднократно отмечалось ранее в литературе [7].

По этой причине предполагалось, что результаты, полученные масс-спектрометрическим эф-

фузионным методом Кнудсена при температурах более 1600 К, относятся к системе $\text{FeO}-\text{TiO}_2$. В рамках этого рассмотрения составы образцов системы $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$, содержащих 25, 35 и 45 мол. % Fe_2O_3 , представлены как образцы системы $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ с содержанием FeO , равным 40, 52 и 62 мол. % соответственно.

В табл. 5–7 и на рис. 4 приведены экспериментальные результаты для зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над системой $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ от времени испарения и температуры, полученные в настоящей работе. Парциальные давления молекулярных форм пара Fe , FeO , TiO и TiO_2 найдены методом сравнения ионных токов по уравнению

$$p_i = p_s \frac{I_i^+ T_i \sigma_i \gamma_i}{I_s^+ T_s \sigma_s \gamma_s},$$

где p_i – парциальное давление молекулярной формы пара i , Па; I_i^+ – интенсивность ионного тока в масс-спектре пара над образцом с поправкой на изотопное распределение, усл. ед.; T – температура, К; σ_i – сечение ионизации; γ_i – коэффициент конверсии вторично-электронного множителя, пропорциональный $1/\sqrt{M_i}$, M_i – молекулярная масса иона. Индексы i и s относятся к изучаемому соединению и стандарту давления соответствен-

Таблица 5. Зависимости парциальных давлений p_i Fe , FeO и активностей $a(\text{FeO})$ от времени испарения и температуры, полученные при изучении полного испарения образца исходного состава 45 мол. % Fe_2O_3 –55 мол. % TiO_2

Время испарения, мин	T , К	х, мол. дол.		p_i , Па			$a(\text{FeO})$
		FeO	TiO_2	Fe	FeO	O_2	
35	1760	0.675	0.325	1.19	0.02	0.02	0.23
40	1760	0.662	0.338	1.24	0.03	0.03	0.22
80	1765	0.553	0.447	0.9	0.02	0.03	0.17
90	1740	0.522	0.478	0.72	0.02	0.02	0.18
100	1741	0.488	0.512	0.76	0.02	0.02	0.14
110	1765	0.445	0.555	0.94	0.02	0.03	0.13
120	1763	0.388	0.612	0.9	0.03	0.03	0.11
130	1761	0.326	0.674	0.77	0.03	0.02	0.08
135	1761	0.295	0.705	0.64	0.05	0.05	0.05
140	1761	0.268	0.732	0.47	0.06	0.06	0.04
145	1765	0.245	0.755	0.42	0.06	0.06	0.03
150	1765	0.222	0.778	0.33	0.10	0.107	0.03
155	1765	0.201	0.799	0.32	0.11	0.11	0.03
160	1765	0.177	0.823	0.35	0.12	0.12	0.02
170	1765	0.128	0.872	0.29	0.11	0.11	0.02
180	1765	0.078	0.922	0.28	0.11	0.10	0.02
185	1765	0.054	0.946	0.23	0.08	0.08	0.01
190	1765	0.033	0.967	0.2	0.05	0.05	0.01

Таблица 6. Зависимости парциальных давлений p_i молекулярных форм пара Fe, FeO, TiO, TiO₂ и O₂, а также активностей FeO от времени испарения и температуры, полученные при изучении полного испарения образца исходного состава 35 мол. % Fe₂O₃ – 65 мол. % TiO₂

Время испарения, мин	T, К	x, мол. дол.		p_i , Па					$a(\text{FeO})$
		FeO	TiO ₂	Fe	FeO	TiO	TiO ₂	O ₂	
10	1760	0.509	0.491	1.14	0.02	—	—	0.43	0.21
15	1760	0.502	0.498	1.14	0.02	—	—	0.43	0.20
20	1761	0.495	0.505	1.14	0.02	—	—	0.43	0.19
25	1760	0.488	0.512	1.10	0.02	—	—	0.42	0.20
30	1760	0.480	0.520	1.12	0.02	—	—	0.42	0.19
35	1762	0.472	0.528	1.14	0.02	—	—	0.43	0.19
40	1760	0.465	0.535	1.10	0.02	—	—	0.42	0.19
45	1762	0.457	0.543	1.14	0.03	—	—	0.43	0.19
50	1762	0.448	0.552	1.14	0.05	—	—	0.43	0.17
60	1762	0.431	0.569	1.05	0.04	—	—	0.40	0.17
70	1765	0.413	0.587	1.10	0.05	—	—	0.42	0.17
80	1763	0.393	0.607	1.05	0.06	—	—	0.40	0.16
90	1770	0.372	0.628	1.12	0.07	—	—	0.42	0.16
100	1765	0.350	0.650	1.05	0.07	—	—	0.40	0.15
120	1760	0.304	0.696	0.91	0.10	—	—	0.34	0.12
140	1762	0.256	0.744	0.82	0.13	—	—	0.31	0.12
150	1760	0.231	0.769	0.7	0.11	—	—	0.26	0.11
160	1760	0.205	0.795	0.77	0.13	—	—	0.29	0.08
180	1760	0.154	0.846	0.64	0.10	—	—	0.24	0.06
200	1760	0.108	0.892	0.53	0.06	—	—	0.20	0.05
220	1760	0.064	0.936	0.46	0.05	—	—	0.17	0.04
240	1765	0.022	0.978	0.44	0.04	—	—	0.16	0.03
245	1770	0.012	0.988	0.34	0.04	—	—	0.12	0.01
250	1768	0.007	0.993	0.05	0.0035	—	—	0.02	—
250	2180	0.007	0.993	0.68	0.06	—	—	0.26	—
255	2190	—	1	—	—	0.08	0.17	0.03	—
260	2380	—	1	—	—	0.72	1.24	0.26	—
270	2380	—	1	—	—	0.75	1.31	0.27	—
280	2380	—	1	—	—	0.67	1.14	0.24	—
290	2380	—	1	—	—	0.53	0.872	0.19	—
300	2380	—	1	—	—	0.06	0.04	0.02	—
310	2380	—	1	—	—	0	0	0	—

но. В качестве внутреннего стандарта парциального давления в данной работе использовалось серебро, рекомендуемое ИЮПАК для этих целей [24]. Величины сечений ионизации атомов приняты согласно [25]. Сечения ионизации молекулярных форм пара, как правило, вычисляются по методу аддитивности [18, 19]. Однако экспериментально установлено [19], что метод аддитивности в ряде случаев приводит к некорректным результатам. Именно по этой причине при вычислении сечений ионизации TiO₂, TiO и FeO использовались

данные [19], согласно которым $\sigma(\text{TiO})/\sigma(\text{Ti}) = 0.85$, $\sigma(\text{TiO}_2)/\sigma(\text{TiO}) = 0.45$, $\sigma(\text{FeO})/\sigma(\text{Fe}) = 0.65$.

Давление пара кислорода над исследуемой системой найдено, согласно [26], по уравнению

$$p(\text{O}_2) = 0.5p(\text{Fe})\sqrt{\frac{M(\text{O}_2)}{M(\text{Fe})}} + 0.5p(\text{TiO})\sqrt{\frac{M(\text{O}_2)}{M(\text{TiO})}}$$

Изменения брутто-состава образцов исследуемой системы FeO–TiO₂ в процессе испарения в концентрационном интервале от 0 до 62 мол. %

Таблица 7. Зависимости парциальных давлений p_i молекулярных форм пара Fe, FeO, TiO, TiO₂, O₂ и активностей FeO от времени испарения и температуры, полученные при изучении полного испарения образца исходного состава 25 мол. % Fe₂O₃–75 мол. % TiO₂

Время испарения, мин	T, К	x, мол. дол.		p_i , Па					$a(\text{FeO})$
		FeO	TiO ₂	Fe	FeO	TiO	TiO ₂	O ₂	
2	1750	0.394	0.606	0.70	0.01	—	—	0.26	0.13
5	1750	0.381	0.619	0.70	0.01	—	—	0.26	0.13
10	1753	0.359	0.641	0.66	0.01	—	—	0.25	0.11
15	1753	0.338	0.662	0.49	0.01	—	—	0.18	0.07
20	1754	0.319	0.681	0.54	0.02	—	—	0.20	0.08
30	1748	0.284	0.716	0.32	0.01	—	—	0.12	0.04
40	1742	0.255	0.745	0.31	0.01	—	—	0.12	0.05
45	1769	0.239	0.761	0.36	0.02	—	—	0.14	0.03
50	1767	0.221	0.779	0.36	0.03	—	—	0.14	0.03
60	1766	0.186	0.814	0.29	0.02	—	—	0.11	0.02
70	1760	0.155	0.845	0.24	0.03	—	—	0.09	0.02
80	1753	0.128	0.872	0.17	0.03	—	—	0.06	0.01
90	1753	0.106	0.894	0.14	0.03	—	—	0.05	0.01
105	1753	0.076	0.924	0.12	0.02	—	—	0.04	0.01
120	1753	0.046	0.954	0.13	0.02	—	—	0.05	0.01
130	1755	0.026	0.974	0.11	0.02	—	—	0.04	7×10^{-3}
140	1758	0.011	0.989	0.06	0.01	—	—	0.02	3×10^{-3}
147	2179	0.005	0.995	0.22	—	0.12	0.31	0.12	—
150	2179	—	1.000	0.01	—	0.12	0.31	0.05	—
155	2179	—	1.000	—	—	0.12	0.24	0.04	—
160	2179	—	1.000	—	—	0.12	0.24	0.04	—
160	2375	—	1.000	—	—	1.29	1.89	0.45	—
165	2375	—	1.000	—	—	1.42	1.89	0.50	—
170	2375	—	1.000	—	—	0.06	0.04	0.02	—
172	2375	—	1.000	—	—	0.034	0.04	0.01	—
175	2375	—	1.000	—	—	0	0	0	—

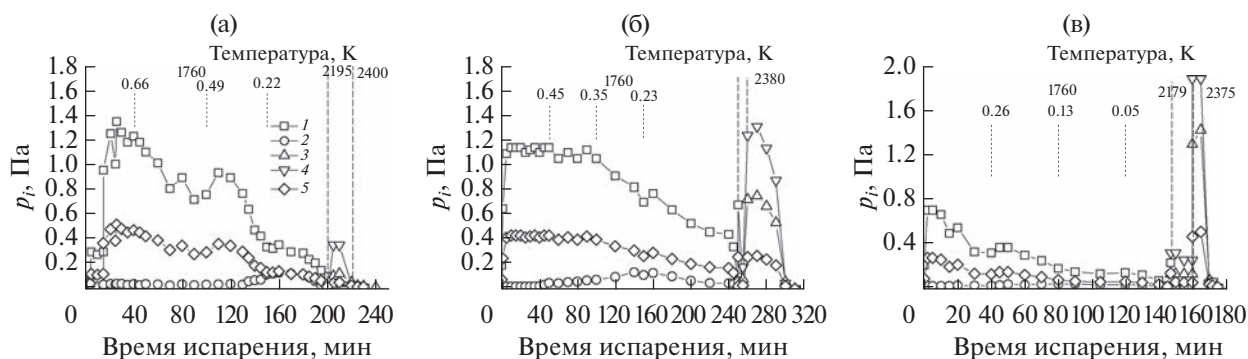
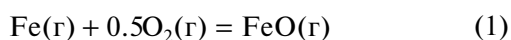


Рис. 4. Зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над системой FeO–TiO₂ от времени и температуры испарения исследуемого образца системы Fe₂O₃–TiO₂, содержащего 45 мол. % Fe₂O₃ (а), 35 (б), 25 (в); числа над пунктирными линиями — мольные доли FeO в расплаве исследуемой системы, оцененные методом полного изотермического испарения [27, 28]; 1 – Fe, 2 – FeO, 3 – TiO, 4 – TiO₂, 5 – O₂.

FeO, а также соответствующие им изменения парциальных давлений молекулярных форм пара рассчитаны с использованием основных положений метода полного изотермического испарения, детально рассмотренного в [27, 28]. Концентрационные изменения исследуемых образцов в процессе испарения, найденные методом полного изотермического испарения, приведены на рис. 4 и более подробно в табл. 5–7. Сопоставление величин парциальных давлений, соответствующих одним и тем же составам конденсированной фазы, найденным согласно экспериментальным данным (рис. 4), свидетельствует о значительно лучшем соответствии результатов, найденных на изотермах испарения образцов, содержащих изначально 25 и 45 мол. % Fe₂O₃. Именно эти данные использовались для дальнейшего термодинамического рассмотрения экспериментальных результатов настоящей работы. Данные, полученные при определении парциальных давлений компонентов при испарении образца, содержащего изначально 35 мол. % Fe₂O₃ (рис. 4б), рассматривались как оценочные ввиду того, что, по мнению авторов, оксид железа в составе исследуемого образца при температуре эксперимента характеризовался степенью окисления Fe₂O, а не FeO по сравнению с двумя другими образцами.

Следует отметить воспроизводящийся факт увеличения относительного содержания FeO в паре над образцами изученных составов системы FeO–TiO₂ по мере испарения FeO. Увеличение соотношения $p(\text{FeO})/p(\text{Fe})$ может быть связано только со сдвигом равновесия реакции



в сторону образования газообразного оксида железа.

Связанное с диссоциацией FeO(ж) давление кислорода уменьшается с уменьшением мольной доли оксида железа в расплаве. Это должно было бы сопровождаться уменьшением соотношения $p(\text{FeO})/p(\text{Fe})$. Наблюдаемое на практике увеличение этого соотношения может быть объяснено началом характерного для диоксида титана перехода TiO₂ в TiO_{2-x}. В процессе избирательного испарения оксида железа из расплава мольная доля TiO₂ постоянно увеличивается. При этом парциальное давление кислорода также увеличивается, сдвигая равновесие (1) в сторону образования FeO(г).

Для дальнейшего термодинамического рассмотрения найденных значений парциальных давлений Fe и FeO сделано допущение, что в процессах изотермической выдержки исследуемых образцов оксид железа все-таки полностью перешел в форму FeO, принимая во внимание, что более корректно изучаемая система могла бы быть представлена в виде Fe₂O–TiO₂.

Активность оксида железа $a(\text{FeO})$ найдена по уравнению

$$a(\text{FeO}) = \frac{p(\text{FeO})}{p_0(\text{FeO})} = \frac{p^{1.5}(\text{Fe})}{p_0^{1.5}(\text{Fe})}.$$

Для этого в сравнительный отсек сдвоенной однотемпературной эффузионной камеры загружался Fe₂O₃. В рамках допущения на основе выполненных ранее исследований испарения Fe₂O₃ [7] предполагалось, что при температурах эксперимента Fe₂O₃, теряя кислород, восстанавливался до FeO, а система Fe₂O₃–TiO₂ представлялась как система FeO–TiO₂.

Согласно фазовой диаграмме системы FeO–TiO₂ [29], при температуре 1760 К существует широкая область гомогенного расплава. Это позволило для получения явных концентрационных зависимостей активностей компонентов в рассматриваемой системе аппроксимировать величины активностей FeO из табл. 5–7 с привлечением полиномов Редлиха–Кистера [30] и Вильсона [31]

$$\ln \frac{a(\text{FeO})}{x(\text{FeO})} = x_{\text{TiO}_2}^2 [B + C\{4x(\text{FeO}) - 1\} + D\{x(\text{FeO}) - x(\text{TiO}_2)\}\{5x(\text{FeO}) - x(\text{TiO}_2)\}], \quad (2)$$

$$\ln \frac{a(\text{FeO})}{x(\text{FeO})} = -\ln(x(\text{FeO}) + \Lambda_{FT}x(\text{TiO}_2)) + x(\text{TiO}_2) \left(\frac{\Lambda_{FT}}{x(\text{FeO}) + \Lambda_{FT}x(\text{TiO}_2)} - \frac{\Lambda_{TF}}{x(\text{TiO}_2) + \Lambda_{TF}x(\text{FeO})} \right), \quad (3)$$

как описано ранее в [32, 33].

Здесь x_i – мольная доля компонента i ; B , C , D – коэффициенты полинома Редлиха–Кистера; Λ_{FT} , Λ_{TF} – коэффициенты полинома Вильсона.

Следует отметить, что для дальнейшей аппроксимации значений активностей FeO в системе FeO–TiO₂ методами Редлиха–Кистера, Вильсона и на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (ОРТАР) использовались главным образом экспериментальные результаты, полученные при испарении образцов, содержащих 40 и 62 мол. % FeO.

Установлено, что при описании концентрационной зависимости активностей FeO в системе FeO–TiO₂ полиномом Редлиха–Кистера по уравнению (2) коэффициент D статистически незначим (на уровне значимости 0.05). Следовательно, в (2) целесообразно использовать два ненулевых коэффициента B и C , которые равны соответственно $-(3.24 \pm 0.12)$ и $-(1.71 \pm 0.19)$. Среднее квадратическое отклонение регрессии составило 0.32 для натурального логарифма коэффициента активности FeO и 0.03 для активностей FeO. При аппроксимации активностей FeO полино-

мом Вильсона значения коэффициентов в уравнении (3) составили $\Lambda_{FT} = 14.453$ и $\Lambda_{TF} = 0.260$. Это соответствовало среднему квадратическому отклонению регрессии, равному 0.37 для натурального логарифма коэффициента активности FeO и 0.02 для активностей FeO.

В этом случае концентрационные зависимости активностей TiO_2 рассчитывались по соотношениям

$$\ln \frac{a(\text{TiO}_2)}{x(\text{TiO}_2)} = x^2(\text{FeO})[B + C\{x(\text{FeO}) - 3x(\text{TiO}_2)\}], \quad (4)$$

$$\ln \frac{a(\text{TiO}_2)}{x(\text{TiO}_2)} = -\ln(x(\text{TiO}_2) + \Lambda_{TF}x(\text{FeO})) + x(\text{FeO})\left(\frac{\Lambda_{TF}}{x(\text{TiO}_2) + \Lambda_{TF}x(\text{FeO})} - \frac{\Lambda_{FT}}{x(\text{FeO}) + \Lambda_{FT}x(\text{TiO}_2)}\right), \quad (5)$$

выведенным с привлечением уравнения Гиббса–Дюгема и полиномов (2), (3).

Аппроксимированные концентрационные зависимости активностей компонентов системы FeO– TiO_2 при 1760 К согласно полиномам Редлиха–Кистера и Вильсона представлены на рис. 5 в сопоставлении с экспериментальными данными для активностей FeO. Величины активностей компонентов изучаемой системы характеризуются отрицательным отклонением от идеального поведения, при этом в области содержания FeO, меньших 30 мол. %, активности TiO_2 близки по величине к мольной доле этого компонента при использовании как (4), так и (5).

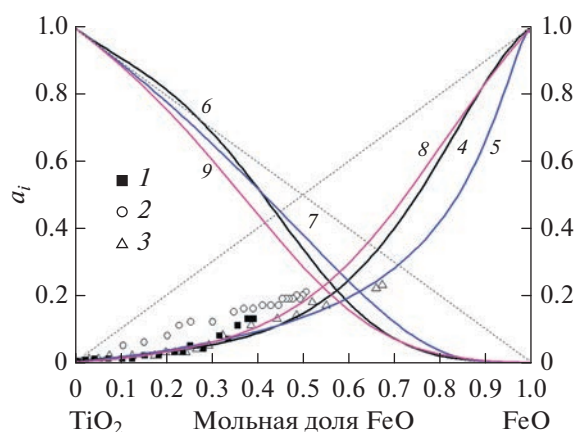


Рис. 5. Активности FeO в расплавах системы FeO– TiO_2 при 1760 К, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в настоящей работе при испарении образцов, содержащих 25 (1), 35 (2), 45 (3) мол. % Fe_2O_3 ; 4, 5, 8 – активности FeO; 6, 7, 9 – TiO_2 , рассчитанные соответственно: 4, 6 – полиномами Редлиха–Кистера (2), (4); 5, 7 – полиномами Вильсона (3), (5); 8, 9 – на основе подхода ОРТАР; пунктирные линии – идеальное поведение расплава.

На рис. 6 сравниваются величины активностей FeO и TiO_2 в расплаве системы FeO– TiO_2 при 1760 К, найденные в настоящей работе, с полученными ранее данными [13, 16]. Таким образом, результаты настоящей работы по определению активностей компонентов FeO и TiO_2 в системе FeO– TiO_2 в пределах удвоенной экспериментальной погрешности находятся в удовлетворительном соответствии с ранее полученными данными с учетом того факта, что активность оксида железа в настоящей работе определена прямым экспериментальным методом, а в [13, 16] оценена в рамках различных приближений.

Величины избыточных энергий Гиббса вычислены по уравнениям Редлиха–Кистера и Вильсона

$$\Delta G^E = RTx(\text{FeO})x(\text{TiO}_2) \times [B + C\{x(\text{FeO}) - x(\text{TiO}_2)\}], \quad (6)$$

$$\Delta G^E = RT(-x(\text{FeO})\ln(x(\text{FeO}) + \Lambda_{FT}x(\text{TiO}_2)) - x(\text{TiO}_2)\ln(\Lambda_{TF}x(\text{FeO}) + x(\text{TiO}_2))) \quad (7)$$

с теми же значениями коэффициентов, что и выше, для соответствия уравнению Гиббса–Дюгема.

На рис. 7 представлены зависимости избыточных энергий Гиббса от состава расплава системы FeO– TiO_2 при 1760 К, которые свидетельствуют об отрицательном отклонении изученной системы от идеального поведения. Минимум энергии Гиббса смещен от эквимолярного состава в сторону FeO, причем более значительно при использовании полинома Вильсона (7). Использование по-

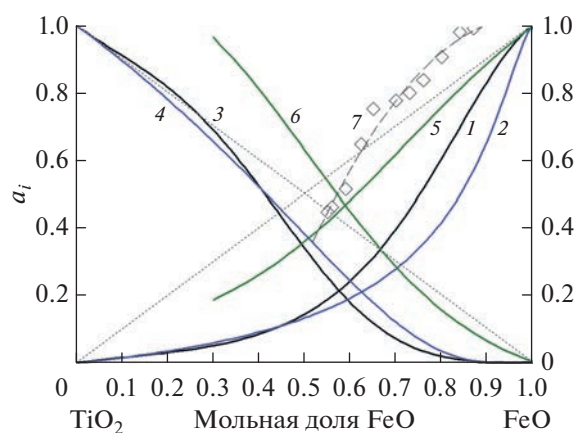


Рис. 6. Активности FeO и TiO_2 в расплавах системы FeO– TiO_2 при 1760 К, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в настоящей работе и сопоставленные с результатами работ [13, 16]: 1 – активность FeO, рассчитанная по уравнению (2); 2 – активность TiO_2 , рассчитанная по (3); 3 – активность FeO, рассчитанная по (4); 4 – активность TiO_2 , рассчитанная по (5); 5 – активность FeO [16]; 6 – активность TiO_2 [16]; 7 – активность FeO [13]; штриховая линия – аппроксимация активностей FeO [13]; пунктирные линии – идеальное поведение расплава системы FeO– TiO_2 .

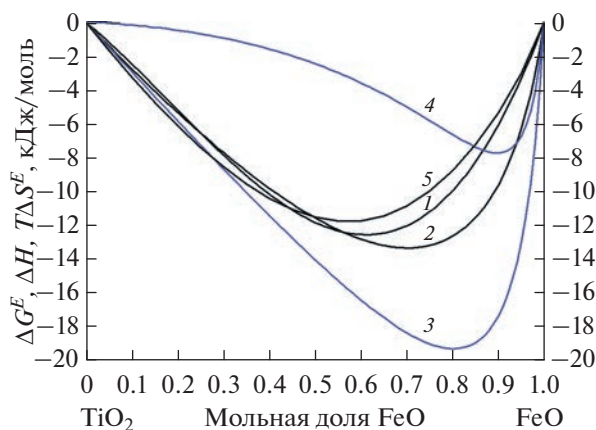


Рис. 7. Избыточная энергия Гиббса (1, 2, 5), энтальпия смешения (3) и избыточная энтропия, умноженная на температуру (4), в системе FeO–TiO₂ при 1760 К, полученные в настоящей работе: 1 – рассчитанные согласно полиному Редлиха–Кистера [30] по уравнению (6); 2–4 – рассчитанные согласно полиномам Вильсона [31, 32]; 5 – результаты моделирования на основе подхода ОПТАР.

линома Вильсона позволяет также впервые оценить энтальпии смешения и избыточные энтропии расплавов исследованной системы по методике, предложенной в [31, 34] и реализованной в [32, 33]. Полученные таким образом величины энтальпий смешения и избыточных энтропий в системе FeO–TiO₂ при 1760 К также приведены на рис. 7.

Отклонение термодинамических свойств системы FeO–TiO₂ от идеальности (рис. 7) в основном связано с энтальпией смешения, т.е. с энергией взаимодействия компонентов, выделяющейся при образовании раствора. Избыточная энтропия системы FeO–TiO₂, связанная с отклонением распределения компонентов от случайного распределения, присущего идеальному раствору, близка к нулю в области, прилегающей к TiO₂, но уменьшается с увеличением содержания FeO. Это свидетельствует о статистическом распределении компонентов в расплавах с высоким содержанием TiO₂ и усиливающимся упорядочении расплава при добавлении FeO. Отмеченное упорядочение, по-видимому, приводит к нарушению симметрии концентрационной зависимости избыточной энергии Гиббса относительно эквимольного состава.

В связи с более весомым вкладом энтальпии смешения в величину избыточной энергии Гиббса по сравнению с вкладом избыточной энтропии можно было бы сделать вывод, что по термодинамическим свойствам расплавы системы FeO–TiO₂ близки к регулярным растворам [35, 36], особенно в областях с малым содержанием FeO. Однако известно [37], что концентрационная зависимость избыточной энергии Гиббса в системе, подчиняющейся модели регулярного раствора, скорее, симметрична относительно эквимольного состава.

Кроме того, отмеченное выше упорядочение компонентов в расплаве также не характерно для регулярного раствора. Как известно, для рассмотрения несимметричных концентрационных зависимостей избыточной энергии Гиббса принято использовать модель субрегулярных растворов [37, 38]. Целесообразность применения этой модели подтверждается также фактом описания избыточной энергии Гиббса рассматриваемой системы полиномом Редлиха–Кистера (6) с двумя коэффициентами, который, как показано в [39], однозначно отвечает модели субрегулярных растворов. Таким образом, на основании проведенного рассмотрения можно сделать вывод о том, что термодинамические свойства расплавов системы FeO–TiO₂ при 1760 К могут быть описаны в рамках модели субрегулярных растворов [38].

Представляет значительный интерес сопоставление найденных концентрационных зависимостей термодинамических свойств (рис. 5–8) с результатами моделирования термодинамических свойств изучаемой системы FeO–TiO₂ в рамках ОПТАР [40]. Подробное описание методики расчетов можно найти в ряде публикаций, например в [41, 42], поэтому приведем ниже только основные параметры использованной решеточной модели. Выбрана решетка с координационным числом 3 и структурные элементы FeO и TiO₂. В соответствии с соотношением молярных объемов компонентов FeO занимал 2 узла решетки и имел 4 контактные точки, TiO₂ – 3 узла решетки и 5 контактных точек. Энергии взаимодействия металл–металл и кислород–кислород считались равными нулю. Энергетический параметр для связи Ti–O–Ti определен ранее при моделировании термодинамического описания системы TiO₂–Al₂O₃–SiO₂ [43] и при оптимизации тер-

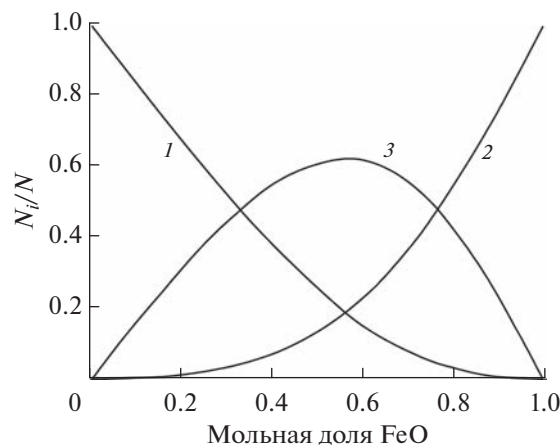


Рис. 8. Относительные числа связей Ti–O–Ti (1), Fe–O–Fe (2), Fe–O–Ti (3), образующихся с учетом второй координационной сферы в расплавах системы FeO–TiO₂ при температуре 1760 К, рассчитанные на основе ОПТАР [40].

модинамических свойств системы $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ выбран, как и ранее в работе [43].

В результате оптимизации энергетических параметров модели при интерполяции активностей FeO , приведенных в табл. 5, 7, получены концентрационные зависимости, представленные на рис. 5 (кривые 5, 6). Среднеквадратичное отклонение значений кривой 5 от соответствующих экспериментальных точек равно 0.04, что соответствует аналогичному отклонению от результатов аппроксимации полиномом Редлиха–Кистера. С использованием полученного набора оптимизированных энергетических параметров рассматриваемой модели взаимодействия в расплавах системы $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ рассчитаны зависимости относительного числа связей различного типа в решетке с учетом второй координационной сферы от состава исследуемой системы (рис. 8). Сдвиг максимума кривой 3, характеризующей относительное изменение количества связей смешанного типа в исследуемом расплаве, в сторону высоких концентраций FeO коррелирует с положением минимума избыточной энергии Гиббса (кривая 5 на рис. 7) и иллюстрирует определяющее влияние смешанных связей в расплаве на характер отклонений системы от идеальности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получены образцы системы $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$, содержащие 25, 35 и 45 мол. % оксида железа(III). Идентификация образцов проведена с использованием методов рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. Процессы испарения образцов исследуемой системы изучены масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Образцы испарялись из двоянной вольфрамовой эффузионной камеры Кнудсена, нагреваемой электронной бомбардировкой. Идентифицирован состав и определены парциальные давления молекулярных форм пара над изученной системой. Определены активности компонентов расплава и избыточные энергии Гиббса в системе $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ при температуре 1760 К. С привлечением полинома Вильсона оценены энтальпии смешения и избыточные энтропии в расплавах рассматриваемой системы. Установлено, что термодинамические свойства расплавов системы $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ характеризуются отрицательными отклонениями от идеальности и могут быть описаны в рамках модели субрегулярных растворов.

Таким образом, впервые выполнено экспериментальное исследование термодинамических свойств системы $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ при 1760 К, которое может быть принято во внимание при дальнейшем прогнозировании возможных фазовых равновесий многокомпонентных оксидных систем в различных областях высокотемпературного материаловедения, металлургии и при рассмотрении

вопросов ликвидации последствий тяжелых аварий на АЭС с использованием жертвенных материалов, в случаях когда моделирование этих процессов проводится при высоких температурах в рамках подхода CALPHAD с использованием баз термодинамических данных, таких как Thermo-Calc, FactSage, SGTE, NUCLEA, TAF-ID и других.

Исследование проведено с использованием оборудования научного парка Санкт-Петербургского государственного университета: фазовый состав образцов изучен в ресурсном центре “Рентгенодифракционные методы исследования”; рентгенофлуоресцентный анализ выполнен в ресурсном центре “Методы анализа состава вещества”; изучение поверхности образцов проводилось в ресурсном центре “Геомодель”; жидкий азот, необходимый для работы масс-спектрометра, поставлялся криогенным отделом научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-13-00254).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium Dioxide Photocatalysis // J. Photochem. Photobiol., C. 2000. V. 1. № 1. P. 1.
2. Mahmoodi A., Ghoranneviss M., Asgary S. Preparation and Antibacterial Activity Studies of TiO_2 Nanostructured Materials // High Temp. 2019. V. 57. № 2. P. 289.
3. Mersal M., Zedan A.F., Mohamed G.G., Hassan G.K. Fabrication of Nitrogen Doped $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Nanostructures for Photocatalytic Oxidation of Methanol Based Wastewater // Sci. Rep. 2023. V. 13. № 1. P. 4431.
4. Gorbunova V.A., Sliapniov L.M. On Photocatalytic Activity of Systems of Titania/(Fe (II, III))-type in Aqueous Suspensions // Sci. Tech. 2018. V. 17. № 6. P. 521.
5. Wilke K., Breuer H.D. The Influence of Transition Metal Doping on the Physical and Photocatalytic Properties of Titania // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 1999. V. 121. № 1. P. 49.
6. Sun L., Li J., Wang C.L., Li S.F., Chen H.B., Lin C.J. An Electrochemical Strategy of Doping Fe^{3+} into TiO_2 Nanotube Array Films for Enhancement in Photocatalytic Activity // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2009. V. 93. № 10. P. 1875.
7. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 480 с.
8. Lopatin S.I., Zvereva I.A., Chislova I.V. Vaporization and Thermodynamic Properties of GdFeO_3 and GdCoO_3 Complex Oxides // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 8. P. 1495.
9. Gilles P.W., Carlson K.D., Franzen H.F., Wahlbeck P.G. High-temperature Vaporization and Thermodynamics of the Titanium Oxides. I. Vaporization Characteristics of the Crystalline Phases // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 7. P. 2461.
10. Gilles P.W., Franzen H.F., Duane Stone G., Wahlbeck P.G. High-temperature Vaporization and Thermodynamics of the Titanium Oxides. III. Vaporization Characteristics of the Liquid Phase // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 5. P. 1938.

11. *Hampson P.J., Gilles P.W.* High-temperature Vaporization and Thermodynamics of the Titanium Oxides. VII. Mass Spectrometry and Dissociation Energies of TiO(g) and $\text{TiO}_2\text{(g)}$ // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 55. № 8. P. 3708.
12. Семенов Г.А., Лопатин С.И., Кулигина Л.А. Масс-спектрометрическое изучение процессов испарения в системе на основе оксидов титана, скандия и лютеция // *Вестн. СПбГУ. Сер. 4 (физика, химия)*. 1994. Т. 1. № 4. С. 46.
13. *Ban-ya S., Chiba A., Hikosaka A.* Thermodynamics of $\text{Fe}_x\text{O}-\text{M}_y\text{O}_y$ ($\text{M}_y\text{O}_y = \text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{and Al}_2\text{O}_3$) Binary Melts in Equilibrium with Solid Iron // *Tetsu-to-Hagane*. 1980. V. 66. № 10. P. 1484.
14. *Eriksson G., Pelton A.D.* Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the $\text{MnO}-\text{TiO}_2$, $\text{MgO}-\text{TiO}_2$, $\text{FeO}-\text{TiO}_2$, $\text{Ti}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$, and $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ Systems // *Metall. Trans. B*. 1993. V. 24. № 5. P. 795.
15. *Stolyarova V.L., Semenov G.A.* Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Oxide Systems / Ed. Beynon J.H. Chichester: John Wiley, 1994. 434 p.
16. *Pesl J., Hurman Eric R.* High-temperature Phase Relations and Thermodynamics in the Iron–Titanium–Oxygen System // *Metall. Mater. Trans. B*. 1999. V. 30. № 4. P. 695.
17. *Sheindlin M., Frolov A., Petukhov S., Bottomley D., Masaki K., Manara D., Costa D.* Mass Spectrometric Study of the Laser-evaporated Fe–Zr–O System up to 3300 K // *J. Am. Ceram. Soc.* 2022. V. 105. № 3. P. 2161.
18. *Hilpert K.* High Temperature Mass Spectrometry in Materials Research // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1991. V. 5. № 4. P. 175.
19. *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 Appl. Chem.* 2005. V. 77. № 4. P. 683.
20. *Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G., Tyurnina N.G.* Ti_3O_5 and V_2O_3 Vaporization // *Glass Phys. Chem.* 2021. V. 47. № 1. P. 38.
21. *Lopatin S.I.* Vaporization and Thermodynamic Properties of the $\text{NbO}_2-\text{TiO}_2$ System // *Glass Phys. Chem.* 2022. V. 48. № 2. P. 117.
22. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А., Бергман Г.А., Юнгман В.С., Хачкурузов Г.А., Иорши В.С., Дорофеева О.В., Осина Е.Л. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. издание / Под ред. Глушко В.П. Т. IV. Кн. 2. М.: Наука, 1982. 560 с.
23. *Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R.D., Mallard W.G.* Gas-phase Ion and Neutral Thermochemistry // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. V. 17. № Suppl. 1. P. 861.
24. *Paule R.C., Mandel J.* Analysis of Interlaboratory Measurements on the Vapor Pressure of Cadmium and Silver // *Pure Appl. Chem.* 1972. V. 31. № 3. P. 395.
25. *Mann J.B.* Ionization Cross Sections of the Elements Calculated from Mean-square Radii of Atomic Orbitals // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. № 5. P. 1646.
26. *Zeifert P.L.* Measurement of Vapor Pressure of Refractories. In: *High Temperature Technology* / Ed. Kempbell I.E. N.Y.: John Wiley, 1956. P. 485.
27. Сидоров Л.Н., Акишин П.А. Масс-спектрометрический метод определения парциальных давлений паров и относительных сечений ионизации молекул по изотермам полного испарения // *Докл. АН СССР*. 1963. Т. 151. № 1. С. 136.
28. *Sidorov L.N., Shol'ts V.B.* Mass Spectrometric Investigation of Two-component Systems of Complex Vapour Composition by the Isothermal Evaporation Method // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 1972. V. 8. № 5. P. 437.
29. *MacChesney J.B., Muan A.* Phase Equilibria at Liquidus Temperatures in the System Iron Oxide–Titanium Oxide at Low Oxygen Pressures // *Am. Mineral.* 1961. V. 46. № 5–6. P. 572. <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/46/5-6/572/541768/Phase-equilibria-at-liquidus-temperatures-in-the>
30. *Redlich O., Kister A.T.* Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions // *Ind. Eng. Chem.* 1948. V. 40. № 2. P. 345.
31. *Orye R.V., Prausnitz J.M.* Multicomponent Equilibria: the Wilson Equation // *Ind. Eng. Chem.* 1965. V. 57. № 5. P. 18.
32. Столярова В.Л., Ворожцов В.А. Возможности метода Вильсона для расчета термодинамических свойств оксидных систем при высоких температурах // *Журн. неорг. химии*. 2021. Т. 66. № 9. С. 1303.
33. 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 // *Журн. неорг. химии*. 2023. Т. 68. № 2. С. 209.
34. *Wilson G.M.* Vapor–Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. V. 86. № 2. P. 127.
35. *Hildebrand J.H.* Solubility. XII. Regular Solutions // *J. Am. Chem. Soc.* 1929. V. 51. № 1. P. 66.
36. *Hildebrand J.H.* The Term ‘Regular Solution’ // *Nature*. 1951. V. 168. № 4281. P. 868.
37. Дуров В.А., Азеев Е.П. Термодинамическая теория растворов. Изд. 3-е / Под ред. Крестова Г.А., Полторака О.М. М.: Книжный дом “Либроком”, 2010. 248 с.
38. *Hardy H.K.* A “Sub-regular” Solution Model and Its Application to Some Binary Alloy Systems // *Acta Metall.* 1953. V. 1. № 2. P. 202.
39. *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 // *J. Phys. Chem. Solids*. 2021. V. 156. P. 110156.
40. *Barker J.A.* Cooperative Orientation Effects in Solutions // *J. Chem. Phys.* 1952. V. 20. № 10. P. 1526.
41. *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. V. 65. P. 165.
42. *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 Commun. Mass Spectrom.* 2023. V. 37. № 5. P. e9459.
43. *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 Commun. Mass Spectrom.* 2022. V. 36. № 19. e9359.