

НАУЧНЫЕ СТАТЬИ, ПОСВЯЩЕННЫЕ
ПАМЯТИ Л.Н. ГАЛЛЬ

*Светлой памяти лауреата медали Д.Д. Томсона
выдающегося ученого и прекрасного человека
профессора Лидии Николаевны Галль*

УДК 621.384

© В. Л. Столярова, А. Л. Шилов, 2025

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрены основные этапы внедрения, применения и развития высокотемпературного масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена для исследования процессов испарения и термодинамических свойств неорганических систем и материалов. Приведены некоторые результаты, полученные на специализированных приборах и на модифицированных масс-спектрометрах, оснащенных высокотемпературными испарителями. Обсуждаются результаты первого этапа лабораторной модификации масс-спектрометра МТИ-350 Г для идентификации состава газовой фазы и определения термодинамических свойств неорганических систем и материалов, включая высокоэнтропийную керамику, при высоких температурах. Проиллюстрированы актуальность и потенциальные возможности создания современного отечественного масс-спектрометра для изучения процессов испарения и термодинамических свойств неорганических систем и материалов при высоких температурах на основе созданного в нашей стране магнитного масс-спектрометра МТИ-350 Г.

Ключевые слова: высокотемпературная масс-спектрометрия, эффузионный метод Кнудсена, испарение, термодинамика, неорганические системы и материалы

EDN: TBXGDW

ВВЕДЕНИЕ

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 [1]. 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 [2]. Принимая во внимание потенциальные возможности и успехи российских научных школ при разработке отечественного масс-спектрометрического оборудования [3], в обзоре [2] отмечена целесообразность и перспективность проведения модификации выпускаемого в настоящее время отечественного масс-спектрометра МТИ-350 Г [4, 5]. 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, актуальных в настоящее время для высокотемпературных технологий.

Некоторые итоги и перспективы развития метода высокотемпературной масс-спектрометрии для изучения неорганических систем и материалов рассмотрены подробно в опубликованных в последние годы обзорах [6–9]. Необходимо 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 [10]. Исключительная надежность конструкции с возможностью получения достоверных термодинамических данных до температур 3000 К была неоднократно проиллюстрирована в многочисленных публикациях и научно-исследовательских работах [6–11]. Особенно следует отметить, что в настоящее время три масс-спектрометра МС-1301 по-прежнему успешно эксплуатируются

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

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 ученых серийный масс-спектрометр МИ-1201 для изотопных исследований был 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 [10–13]. Для значительного повышения чувствительности серийного масс-спектрометра МС-1301 была также проведена модификация путем введения эффузионной камеры Кнудсена с нагревателем непосредственно в ионный источник [14, 15].

Таким образом, начиная с семидесятих 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 Российской Академии наук (ИОНХ РАН), в Ивановском государственном химико-технологическом университете, Санкт-Петербургском государственном университете (СПбГУ), в Институте химии силикатов 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 [10–13, 16–18]. Например, научная школа Л.Н. Сидорова в области высокотемпературной масс-спектрометрии МГУ широко известна результатами изучения ионно-молекулярных равновесий [19, 20] при рассмотрении галогенидов [21] как этапа исследования ионных жидкостей [22] в сочетании с квантово-химическими расчетами [23]. В ИОНХе, в частности, интенсивно изучается испарение и термодинамика пивалатных [24] и β -дикетонатных [25] комплексов, а также оксидных систем [26, 27]. 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, объектами изучения являются галогениды лантаноидов [28], ионные жидкости [29] и огнеупорная оксидная керамика [30]. В СПбГУ успешно продолжается изучение термодинамических свойств газообразных ассоциатов в неорганическом паре, начатое еще в конце шестидесятих годов прошлого века Г.А. Семеновым [6, 10], а также оксидных систем и материалов совместно с ИХС РАН [6–9, 11, 31], согласно методическим подходам, предложенным впервые М.М. Шульцем с сотрудниками [32–34].

Следовательно, значительный экспериментальный материал, накопленный о высокотемпературном состоянии неорганических веществ и материалов начиная с 1948 года и систематизированный в большом числе монографий и обзоров [6–13, 16–18], однозначно свидетельствует о непрерывных и возрастающих потребностях современного материаловедения и технологий в дальнейшем развитии рассматриваемого научного направления и разработке оборудования для этих целей.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Цель настоящей работы обратить внимание на актуальность и потенциальные возможности создания современного отечественного масс-спектрометра для изучения процессов испарения и термодинамических свойств неорганических систем и материалов на основе созданного в нашей стране магнитного масс-спектрометра МТИ-350 Г [4, 5], принимая во внимание некоторый опыт модификаций магнитных масс-спектрометров МС-1301, МИ-1201 и квадрупольного масс-спектрометра QMS 420 для высокотемпературных исследований, имеющийся у авторов.

ПРИМЕРЫ НЕКОТОРЫХ МОДИФИКАЦИЙ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ
ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Наряду с модификацией для высокотемпературных термодинамических исследований магнитных масс-спектрометров МИ-1201 и МС-1301 авторы настоящей работы выполнили также модификации квадрупольных масс-спектрометров QMG 420 (фирма Бальцерс, Лихтенштейн) [35]. Остановимся на этих результатах подробнее. Бесспорно квадрупольные масс-спектрометры уступают по своему разрешению секторным магнитным масс-спектрометрам, но и имеют ряд преимуществ перед ними.

Квадрупольные масс-спектрометры сравнительно дешевы, компактны и имеют значительно большее быстродействие по сравнению с магнитными.

Как в Королевском институте технологии КТН (Швеция), так и в Технологическом университете HUT (Хельсинки, Финляндия) проводилась модификация одного и того же типа квадрупольного масс-спектрометра QMG 420 поэтапно, используя различные методические подходы согласно выбранным целям и задачам исследований. Масс-спектрометр QMG 420, оборудованный радиочас-

тотным генератором, обеспечивал измерения в диапазоне масс (m/z^+) 1–1024 и был оснащен компьютерным 16-канальным интерфейсом, обеспечивающим индивидуальную настройку всех параметров.

Основная задача выполненных модификаций прибора состояла в разработке и создании вакуумного блока испарителя, в который помещалась либо одна камера Кнудсена, либо блок с камерами Кнудсена, нагреваемыми до высоких температур, который был соединен с масс-спектрометром.

В КТН было разработано и введено в эксплуатацию две модификации испарителей: с одной эффузионной камерой Кнудсена (рис. 1) и четырьмя эффузионными камерами Кнудсена (рис. 2).

При испарении из блока с одной камерой Кнудсена (рис. 1) из ячеек, изготовленных из платины, тантала и молибдена с отношением площади эффузионного отверстия к площади испарения 1 : 100, была проиллюстрирована достоверность экспериментальных данных при сравнении масс-спектров пара над NaCl и B_2O_3 , а также парциальных давлений молекулярных форм пара и энтальпий испарения NaCl, CsCl, B_2O_3 и Ag с результатами, полученными ранее с использованием магнитного масс-спектрометра МС-1301 [36].

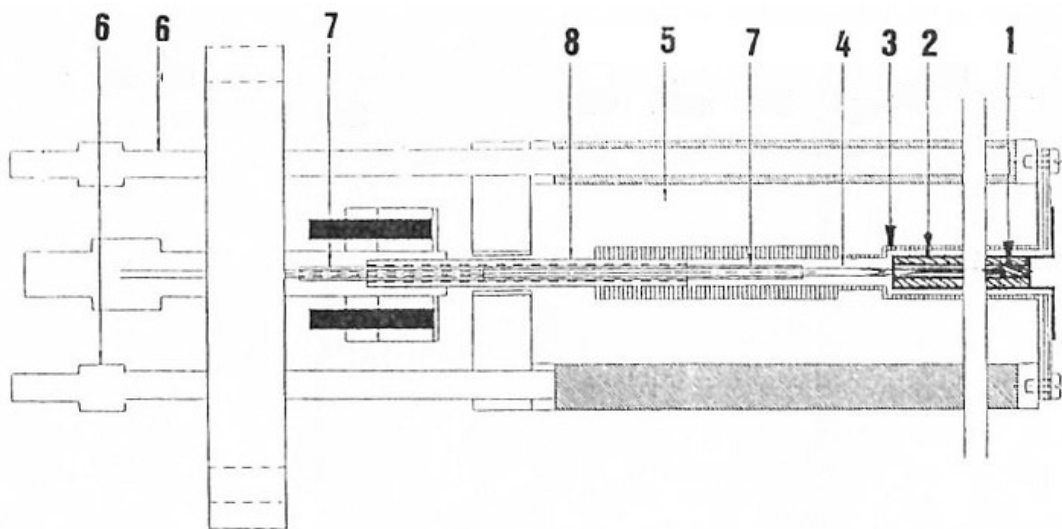


Рис. 1. Блок испарителя эффузионной ячейки Кнудсена в разрезе [36].

1 — эффузионная камера Кнудсена, 2 — трубка из Al_2O_3 , 3 — графитовый нагреватель, 4 — W-Re термopара, 5 — тепловые экраны, 6 — водяное охлаждение, 7, 8 — керамические трубки

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

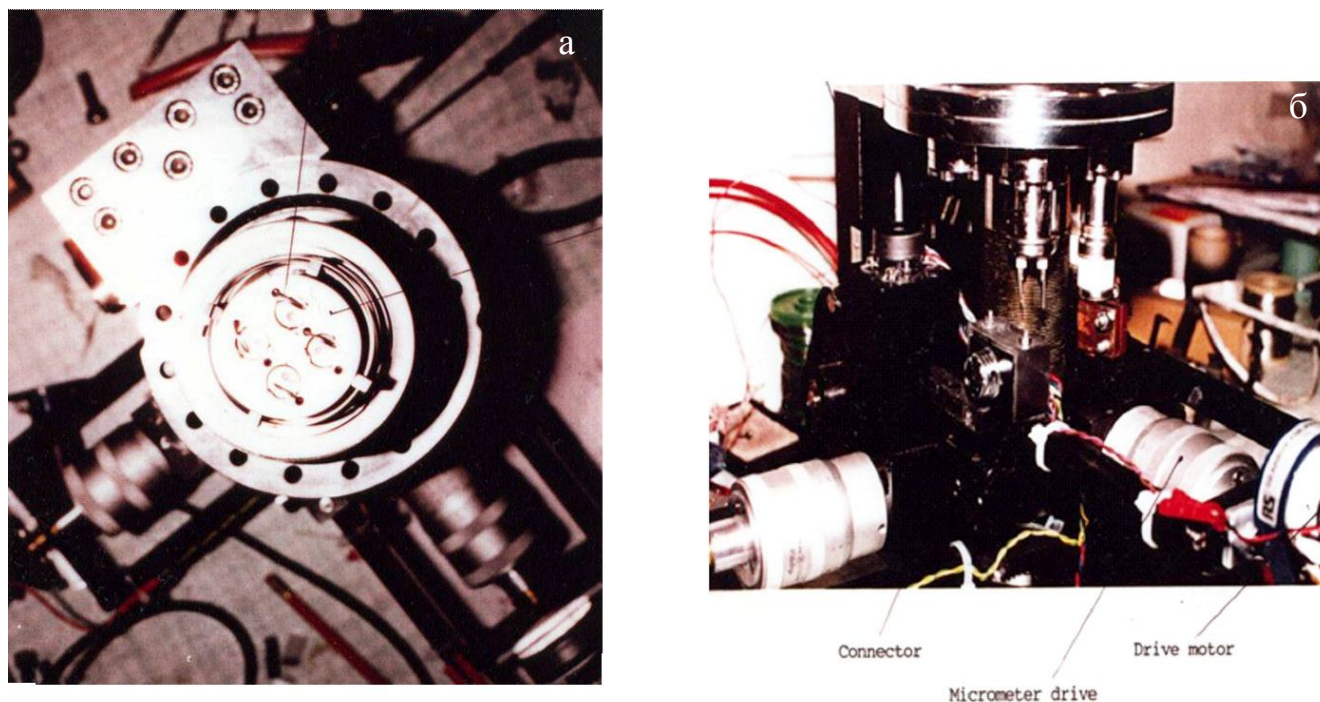


Рис. 2. Испаритель с четырьмя камерами Кнудсена [37].
а — вид сверху, б — вид сбоку

На рис. 3 показано окно данных компьютерной программы Quadstar™ для измерения парциальных давлений неорганических веществ с отрезком кривых зависимости интенсивности ионных токов

$\text{Ag}^+(109)$ и $\text{Ag}^+(107)$ от времени при полном испарении серебра из молибденовой эффузионной ячейки при температуре 1113 K [38].

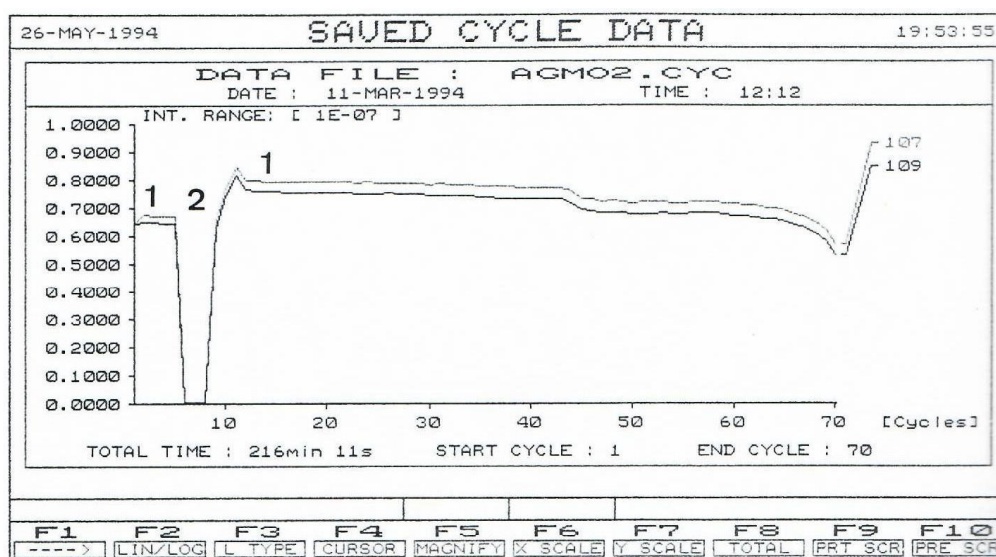


Рис. 3. Изотерма испарения серебра из молибденовой эффузионной камеры при температуре 1113 K.
Цифры 1 и 2 соответствуют положениям "открыто" и "закрыто" заслонки молекулярного пучка в процессе измерений [38]

Табл. 1. Парциальные давления пара оксида бора ($p_{\text{B}_2\text{O}_3}$) над системой $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$, полученные методом полного изотермического испарения в интервале температур 1248–1850 К с использованием квадрупольного масс-спектрометра QMG 420 (I) и магнитного масс-спектрометра МИ-1201 (II) [40]

Состав конденсированной фазы, мол. %	Тип масс-спектрометра	Температура, К	$p_{\text{B}_2\text{O}_3}$, атм
B_2O_3	I	1422	$(4.0 \pm 0.6) \times 10^{-6}$
	II	1518	$(2.1 \pm 0.9) \times 10^{-5}$
$\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 50 : 50$	I	1248	$(3.1 \pm 0.4) \times 10^{-8}$
	I	1298	$(1.4 \pm 0.3) \times 10^{-7}$
	II	1623	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
	II	1680	$(4.1 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
$\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 33 : 67$	I	1298	$(5.0 \pm 0.5) \times 10^{-8}$
	II	1680	$(3.9 \pm 0.3) \times 10^{-4}$

Достоинства этой программы для высокотемпературных масс-спектрометрических исследований, особенно при использовании метода полного изотермического испарения [11, 39], были впервые проанализированы и убедительно проиллюстрированы на примере изучения термодинамических свойств системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ [40]. Исключительная перспективность использования компьютерной программы QuadstarTM в модифицированной версии QMG 420 была проиллюстрирована при расшифровке масс-спектра пара над системой $\text{DyF}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при температуре 1357 К [41–43]. В масс-спектре пара над этой системой были идентифицированы ионы Dy^+ , DyF^+ , DyF_2^+ , DyF_3^+ , DyOF^+ , DyO^+ , Dy_2F_5^+ , Dy_2OF_4^+ , Dy_2OF_3^+ и F^+ . Принимая во внимание, что диспрозий имеет несколько изотопов, расшифровка масс-спектра над системой $\text{DyF}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ с использованием компьютерной программы QuadstarTM была значительно облегчена, что привело к идентификации в паре новых молекулярных форм DyOF и Dy_2OF_4 наряду с известной ранее DyF_3 [41–43].

Достоверность определения термодинамических свойств с использованием однокамерного испарителя была также продемонстрирована при сопоставлении результатов, полученных при изучении системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ с данными, найденными ранее на масс-спектрометре МИ-1201 [40]. Об этом свидетельствуют величины парциальных давлений B_2O_3 в паре над системой $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$, полученные в температурном интервале 1248–1850 К на масс-спектрометрах двух указанных типов, приведенные в табл. 1.

Второй вариант испарителя с четырьмя эффузионными камерами Кнудсена (рис. 2) был разработан и изготовлен фирмой Oxford Applied Research для реализации основного достоинства метода дифференциальной высокотемпературной

масс-спектрометрии: высокой достоверности определения значений активностей компонентов в исследуемой системе [11, с. 57–64; 37]. Основными компонентами испарителя является молибденовый блок с четыре эффузионными ячейками, спираль нагревателя и система позиционирования, обеспечивающая попеременное измерение ионных токов масс-спектра пара над образцами во всех эффузионных камерах в ходе одного эксперимента. При тестировании аппаратура продемонстрировала устойчивую работу в течение 60 ч при температуре 1900 К. На вновь модифицированном оборудовании были еще раз проведены термодинамические исследования системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ [37] для сравнения с полученными ранее данными [40], приведенными в табл. 1. При испарении из четырех вольфрамовых камер были изучены процессы испарения и термодинамические свойства систем $\text{ZnO--P}_2\text{O}_5$ и $\text{CaO--B}_2\text{O}_3$ в температурных интервалах 1127–1380 К и 1415–1450 К соответственно. Следует отметить, что впервые найденные масс-спектрометрическим методом значения термодинамических свойств системы $\text{CaO--B}_2\text{O}_3$ находились в удовлетворительном соответствии с данными, полученными ранее методом обменных равновесий в шлаках [44].

В НУТ было проведено также две модификации масс-спектрометра QMG 420 [45]. При первой модификации прибора была изготовлена камера испарителя с водяным охлаждением, в которую на алундовом держателе помещалась эффузионная ячейка, позиционируемая тремя микрометрическими винтами, присоединенными через сильфоны. Для питания нагревателя и для термпар были предусмотрены электрические вводы. Вакуумная печь состояла из двух концентрических трубок, выполненных из танталовой фольги, окруженных молибденовыми тепловыми экранами (рис. 4).

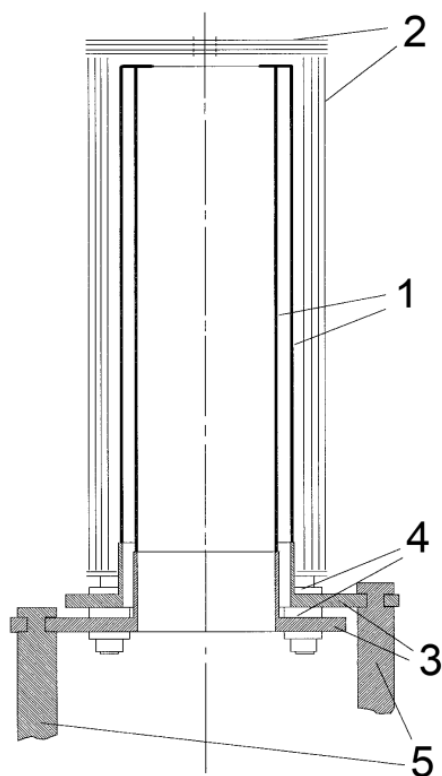


Рис. 4. Нагреватель камеры испарителя [45].
1 — танталовые трубки, 2 — молибденовые тепловые экраны, 3 — молибденовые фланцы, 4 — алундовые изолирующие шайбы, 5 — медные держатели для подачи питания

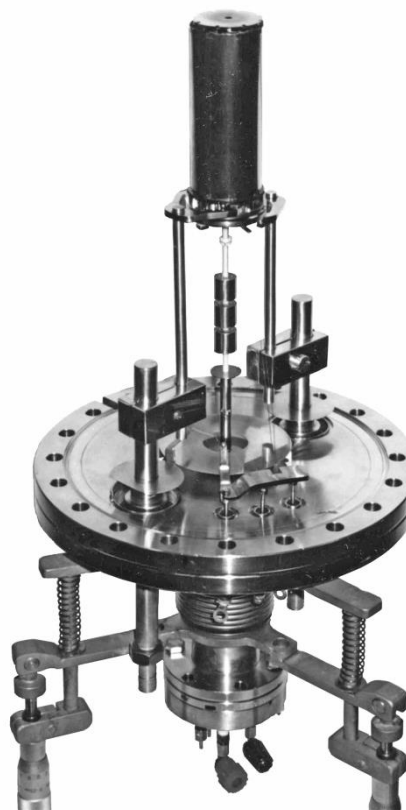


Рис. 5. Общий вид испарителя [45].
Вакуумная печь и микрометрические регуляторы, смонтированные на фланце испарителя

Скорость нагрева ячейки могла быть установлена от 0 до 100 К/мин и выше, интервал достижимых температур ограничивался 1820 К типом используемой термопары (Pt–PtRh, S-типа). Для задания температуры был установлен контроллер Eurotherm 818 (Eurotherm Companies, UK) с точностью регулировки ± 0.2 К. Для разделения полезного сигнала и фона использовалась заслонка, перекрывающая молекулярный пучок. Камера ионного источника, камера анализатора и камера испарителя откачивались одним турбомолекулярным насосом до уровня 10^{-7} – 10^{-8} мбар, причем при смене исследуемого образца система заполнялась окружающим воздухом. Вакуумная печь, смонтированная на нижнем фланце камеры испарителя, показана также на рис. 5 [45].

Для тестирования установки было проведено испарение Ag, CsCl и Mg. Полученные масс-спектры, парциальные давления пара и энтальпии испарения находились в хорошем соответствии

с литературными данными и рекомендованными значениями. Оценка градиента температуры в эффузионной камере позволила установить, что неравномерность нагрева составляла не более 5 К [45].

На последующем этапе введенные усовершенствования позволили реализовать метод прямого сравнения ионных токов в масс-спектрах пара, что оказалось востребованным для измерения активностей компонентов в системе Mg–Cu. В ионном источнике была установлена система диафрагм ("коллиматор"), формирующая тонкий молекулярный пучок около 1 мм в диаметре. Молибденовый блок с тремя эффузионными ячейками (рис. 6) имел возможность перемещения, последовательно совмещая эффузионные отверстия диаметром 0.4 мм с осью коллиматора. В одну из ячеек загружался образец Mg–Cu системы, во второй находился чистый Mg, в третьей — CsCl или Ag, используемые в качестве стандарта давления.

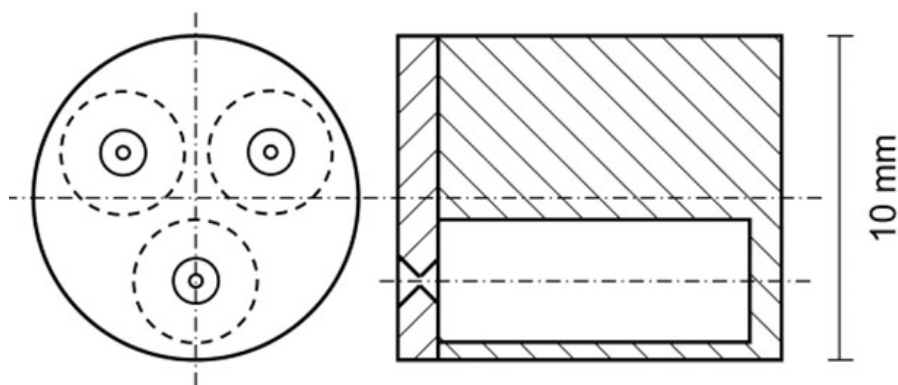


Рис. 6. Молибденовый блок с тремя эффузионными ячейками для измерений методом дифференциальной масс-спектрометрии при сравнении ионных токов в масс-спектрах пара, испаряющегося из каждой из камер.

Табл. 2. Энергия Гиббса ΔG°_f и энтальпия ΔH°_f образования интерметаллических соединений в системе Mg–Cu, кДж/моль [46–49]

T, K	MgCu ₂		Mg ₂ Cu		Ссылка
	$-\Delta G^\circ_f$	$-\Delta H^\circ_f$	$-\Delta G^\circ_f$	$-\Delta H^\circ_f$	
740	37.3	38.7	27.5	31.9	[46]
278	26.0	33.5	—	28.6	[49]
620	29.8	22.5	34.4	—	[48]
620	31.0	29.0	22.4	16.8	[47]
740	31.5	28.7	23.5	16.6	[47]

Корректность найденных значений энергии Гиббса (ΔG°_f) и энтальпии образования (ΔH°_f) интерметаллических соединений в системе Mg–Cu проиллюстрирована в табл. 2 при сопоставлении с данными, полученными ранее [46–49].

Третья модификация экспериментальной установки на базе масс-спектрометра QMG 420 в HUT была выполнена для решения проблемы, связанной со снижением выброса вредных газообразных веществ из порошков и шлаков в процессе непрерывной разливки стали [50, 51]. А.И. Зайцевым с коллегами [52] были сформулированы следующие задачи, которые необходимо решить при масс-спектрометрическом анализе этой проблемы:

(а) состав пара должен определяться при постоянном подъеме температуры для имитации промышленного процесса;

(б) каждый эксперимент должен протекать в течение 5–15 ч при регистрации как ионных токов в масс-спектрах пара изучаемой системы, так и фоновых сигналов;

(в) вакуум в ионном источнике должен быть улучшен как минимум на порядок, чтобы получить возможность измерять такие газообразные

при комнатной температуре компоненты, как SiF₄, CO₂, CO и H₂O.

Именно для решения этих задач масс-спектрометр QMG 420 был оборудован системой трехпозиционного перемещения эффузионной камеры с компьютерным управлением для автоматического непрерывного измерения парциальных давлений над образцом и над двумя стандартами сравнения. Камеры испарителя источника ионов были разделены и оснащены независимыми системами откачки. В результате вакуум в камере анализатора постоянно поддерживался не хуже 10^{-8} – 10^{-9} мбар, что дало возможность с высокой степенью достоверности проводить измерения ионных токов в масс-спектрах пара SiF₄, CO₂ и H₂O [50].

В заключение данного раздела целесообразно особенно отметить, что в настоящее время наилучшей отечественной модификацией масс-спектрометра для высокотемпературных исследований является прибор, модифицированный М.А. Шейндлиным с коллегами на основе времяпролетного масс-спектрометра с лазерным испарением [53, 54]. Потенциальные возможности этого прибора позволяют значительно расширить температурный

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

интервал масс-спектральных термодинамических исследований неорганических материалов, который в рамках классического метода Кнудсена ограничен, как правило, возможностями использования вольфрамовых камер до температур 3000 К. Однако при лазерном испарении нагрев образцов проводится короткими лазерными импульсами с открытой поверхности образца. С этой точки зрения выбор времяпролетного быстродействующего масс-спектрометра для идентификации состава газовой фазы является оптимальным. С использованием лазерного испарения и масс-спектрометрического анализа на этом приборе и его модифицированных вариантах были исследованы испарение и термодинамика наиболее тугоплавких из существующих материалов, таких как углерод, карбиды циркония, гафния и тантала, а также система Fe–Zr–O вплоть до температуры 5000 К [55–60]. Возможно, в дальнейшем для разработки наиболее корректных подходов для получения достоверных термодинамических величин при изучении неорганических материалов при столь высоких температурах в неравновесных условиях испарения с открытой поверхности целесообразно использовать методические подходы, рекомендованные Дж. Хэсти [61].

ПЕРСПЕКТИВЫ МОДИФИКАЦИИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА МТИ-350 Г ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Текущая ситуация

Начиная с 1990-х гг. наблюдалась некоторая пауза в разработке и выпуске российских масс-спектрометров [3], однако термодинамические исследования неорганических систем и материа-

лов российских ученых с использованием методов высокотемпературной масс-спектрометрии не прерывались и продолжают до настоящего времени с использованием уже во многом устаревшей экспериментальной базы. В основном это переоборудованные для высокотемпературных термодинамических исследований масс-спектрометры МИ-1201, производства завода СЭЛМИ (Украина) и единичные сохранившиеся экземпляры специализированного прибора МС-1301 [62, 63]. Необходимо подчеркнуть, что в течение полувека наш отечественный 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: 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 обзоров [6, 7, 9, 31].

В настоящее время фирма Mass Spectrometry Instruments Ltd. в Великобритании выпускает серийный магнитный масс-спектрометр для высокотемпературных масс-спектрометрических исследований с эффузионной камерой Кнудсена [64]. Внешний вид этого прибора приведен на рис. 7.



Рис. 7. Внешний вид магнитного масс-спектрометра для высокотемпературных термодинамических исследований с эффузионной камерой Кнудсена фирмы Mass Spectrometry Instruments Ltd., Великобритания [64].

Модификация МТИ-350 Г

Успешный выпуск отечественного магнитного масс-спектрометра МТИ-350 Г [2, 4, 5, 63] 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", ПИЯФ-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% 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. [2, 4, 5]. Таким образом, достаточно высокое разрешение и чувствительность базового прибора позволяют рассчитывать на расширение круга задач, решаемых на создаваемой установке, включая и углубленные исследования высокоэнтропийных оксидов, карбидов и оксикарбидов, многокомпонентных оксидных систем и материалов на их основе: стекол, керамики, покрытий.

Рассмотрим потенциальные возможности проводимой модификации прибора МТИ 350 Г.

Согласно проводимой модификации, новый прибор позволит проводить количественные измерения парциальных давлений пара веществ, газообразных при комнатных температурах, таких как H_2O , CO_2 , O_2 , часто присутствующих 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. 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 ва-

куумные 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 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° , т.к. оптимальной конфигурацией является вертикальное направление анализируемого молекулярного пучка. Соответствующим образом проведено изменение и ориентации системы магнитов ионного источника. Снизу, на минимальном 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, аналогичный показанному на рис. 4, и эффузионной камеры, установленной на алундовом или молибденовом держателе, который может перемещаться в двух направлениях для регулировки оси молекулярного пучка. При использовании W-Re термопары температура нагрева составляет не менее 2000°C . Отметим, что пространство внутри нагревателя достаточно не только для одиночной, но и для двойной эффузионной камеры Кнудсена с возможностью ее перемещения между положениями

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

"стандарт"—"образец", что позволяет реализовать основные преимущества метода дифференциальной масс-спектрометрии, предложенного А. Бюхлером и Дж.Л. Штауфером [65]. Этот метод в настоящее время нашел широкое применение для измерения соотношения ионных токов в масс-спектрах пара при определении термодинамических функций смешения в бинарных и многокомпонентных неорганических системах [6, 7, 9, 31].

Система регистрации ионных токов модифицированного прибора состоит из ВЭУ и электрометрического усилителя. Для расширения пределов измерения 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. 8, а испаритель в разрезе на рис. 9.

В случае успешной реализации задач модификации прибора на первом этапе, далее предполагается ввести еще ряд его важных усовершенствований. Для повышения температурного диапазона исследований целесообразно дополнить испаритель системой нагрева электронной бомбардировкой и, соответственно, оборудовать его высокотемпературным пирометром. Существенно повысить технические характеристики прибора также оснащение ионного источника криогенной ловушкой, усовершенствование метода замены эффузионной ячейки при смене образцов, добавление системы термостатирования блока регистрации ионных токов и разработка блока отдельной дополнительной высокотемпературной вакуумной печи для прокаливания эффузионных камер.

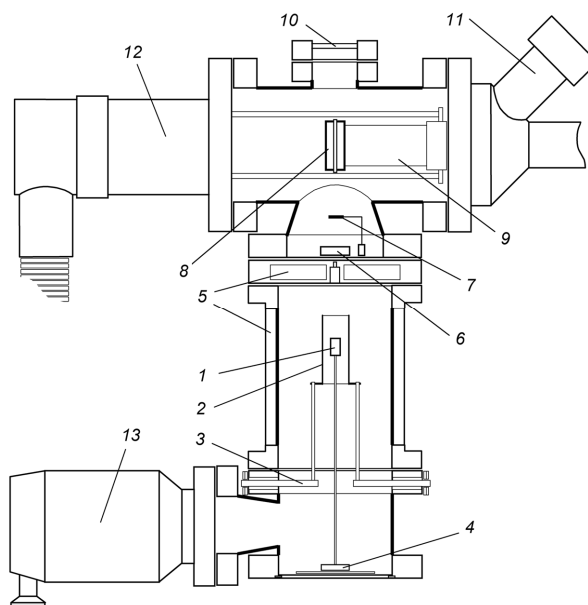


Рис. 9. Ионный источник и испаритель модифицированного масс-спектрометра МТИ-350 Г в разрезе. 1 — эффузионная камера, 2 — нагревательный элемент, 3 — вводы питания нагревателя, 4 — механизм перемещения эффузионной камеры, 5 — рубашки водяного охлаждения, 6 — разделительный вентиль, 7 — заслонка молекулярного пучка, 8 — ионизационная коробка, 9 — электроды ионной оптики, 10 — смотровое окно, 11 — косой вентиль, 12 — разъем питания источника ионов, 13 — турбомолекулярный насос

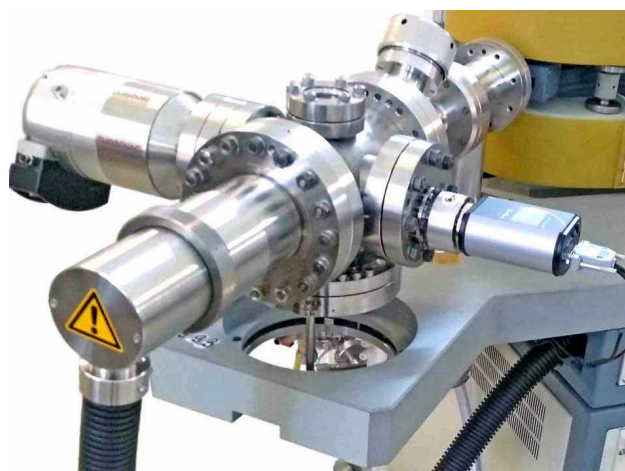


Рис. 8. Ионный источник модифицированного масс-спектрометра МТИ-350 Г с системой откачки, вакуумметром и смотровым окном.

Перспективные задачи исследований

Таким образом, реализация основных пунктов намеченной 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, таким как "Рациональное природопользование", "Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика" и "Транспортные и космические системы".

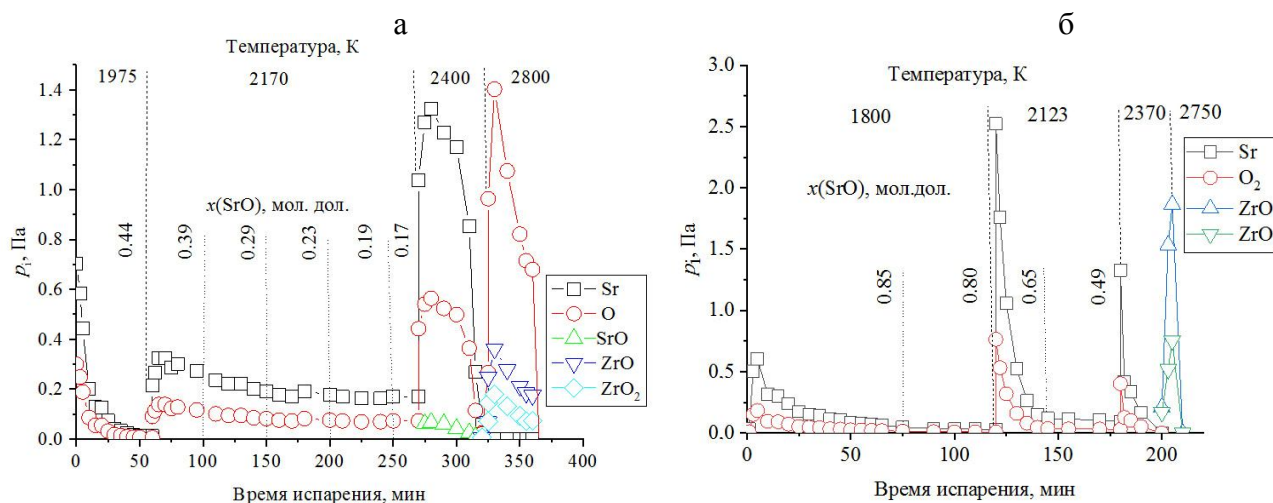


Рис. 10. Зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над образцами системы SrO-ZrO_2 , содержащими: (а) 90% мол. SrO и (б) 50% мол. SrO , от времени испарения и температуры [71].

В последние годы, например, согласно указанным направлениям, значительное внимание уделяется высокоэнтропийным оксидам как материалам, остро востребованным для создания сверхвысокотемпературной керамики для высокотемпературных защитных покрытий нового поколения [66], для хранения кислорода [67], выделения кислорода из газовых смесей [68], для переноса кислорода в процессах с организацией химических циклов [67, 69], а также для получения синтез-газа путем окисления метана [70]. Наиболее перспективной для этих целей является керамика, содержащая $\text{SrO} : \text{La}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.14 : 0.06 : 0.27 : 0.27 : 0.27$, где соотношение оксидов представлено в молярных долях. При изучении системы SrO-ZrO_2 как составляющей этой многокомпонентной системы масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена установлен селективный характер испарения ее компонентов при различных температурах (рис. 10) и дано ее термодинамическое описание [71].

Аналогичное исследование выполнено и для еще одной составляющей рассматриваемой пятикомпонентной системы — для системы FeO-TiO_2 [72]. На рис. 11 приведены найденные значения активности FeO в расплавах системы FeO-TiO_2 при температуре 1760 K, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при испарении образцов, содержащих 25, 35 и 45 мол.% Fe_2O_3 , и рассчитанные с использованием полиномов Редлиха-Кистера и Вильсона, а также на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [72].

Рис. 12 иллюстрирует возможности метода высокотемпературной масс-спектрометрии и для определения избыточной энтропии в системе

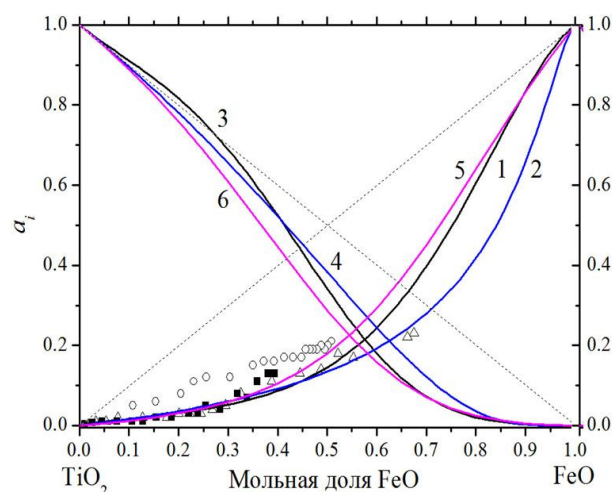


Рис. 11. Активности FeO в расплавах системы FeO-TiO_2 при $T = 1760$ K, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при испарении образцов [72].

Образцы содержат: 25 (■), 35 (○) и 45 (Δ) мол.% Fe_2O_3 . Сплошные линии: активности FeO (1, 2 и 5) и TiO_2 (3, 4 и 6), рассчитанные соответственно 1, 3 — полиномами Редлиха-Кистера; 2, 4 — полиномами Вильсона, а также 5, 6 — на основе подхода ОРТАР. Штрихпунктирные линии отвечают идеальному поведению расплава

FeO-TiO_2 при температуре 1760 K наряду с другими термодинамическими свойствами.

Приведенные термодинамические свойства систем SrO-ZrO_2 и FeO-TiO_2 могут быть использованы для дальнейшего моделирования

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

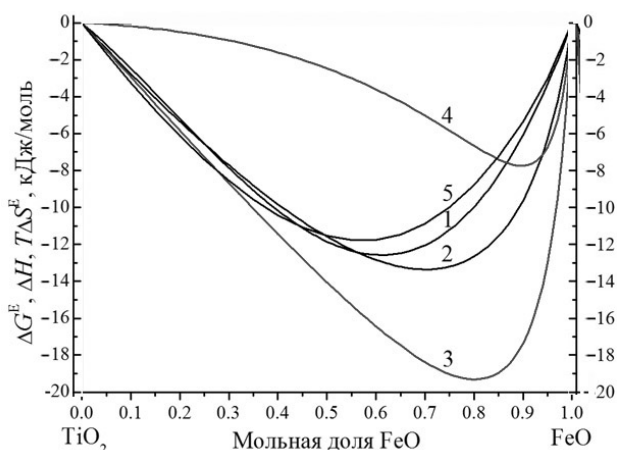


Рис. 12. Избыточная энергия Гиббса (1, 2 и 5), энтальпия смешения (3) и избыточная энтропия, умноженная на температуру (4), в системе FeO–TiO₂ при температуре 1760 К, полученные в настоящей работе [72]. 1 — рассчитаны согласно полиному Редлиха–Кистера; 2, 3 и 4 — рассчитаны согласно полиномам Вильсона; 5 — результаты моделирования на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов

и разработки высокоэнтропийной керамики на основе системы SrO : La₂O₃ : TiO₂ : ZrO₂ : Fe₂O₃.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленном кратком обзоре рассмотрена проблема создания серийного отечественного магнитного масс-спектрометра для высокотемпературных термодинамических исследований неорганических систем и материалов на их основе, таких как стекла, керамика, покрытия. Актуальность изучения процессов испарения и термодинамических свойств неорганических материалов продиктована потребностями современного материаловедения и высокотемпературных технологий, включая атомную энергетику, космическую и авиационную технику. В работе предложен один из путей решения указанной проблемы путем модификации серийно выпускаемого в настоящее время отечественного масс-спектрометра МТИ-350 Г.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-13-00254, <https://rscf.ru/project/23-13-00254/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ионов Н.И. Ионизация молекул KJ, NaJ и CsCl электронами // ДАН СССР. 1948. Т. 59, № 3. С. 467–469.

2. 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. Eds. L.S. Kudin, M.F. Butman, A.A. Smirnov. Ivanovo: Ivanovo State University of Chemical Sciences and Technology. 2003. P. 76–80.
3. 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: <http://iairas.ru/mag/2002/abst3.php#abst1>
4. Сапрыгин А.В., Калашиников 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.
5. Сапрыгин А.В., Калашиников 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.
6. Jacobson N., 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. Id. e9744.
7. 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 // Russ. Chem. Rev. 2023. Vol. 92, no. 5. Id. RCR5059. DOI: 10.57634/RCR5059
8. Столярова В.Л., Ворожцов В.А. Высокотемпературное поведение оксидных систем, содержащих редкоземельные элементы // Химическая технология. 2021. Т. 22, № 3. С. 123–133.
9. Stolyarova V.L. Review KEMS 2012 till 2017 // Calphad. 2019. Vol. 64. P. 258–266.
10. Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия, 1976. 152 с.
11. Stolyarova V.L., Semenov G.A. Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Oxide Systems (Ed. J.H. Beynon), John Wiley, Chichester, 1994. 434 p.
12. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 208 с.
13. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
14. 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.
15. 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.
16. Казенас Е.К. Термодинамика испарения двойных оксидов. М.: Наука, 2004. 551 с.

17. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение карбидов. М.: КРАСАНД, 2017. 800 с.
18. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения нитридов. М.: РАН, 2021. 448 с.
19. Дружинина А.И., Тифлова Л.А., Монаенкова 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. DOI: 10.1134/S0044453719110098
20. Boltalina O.V., Ioffe I.N., Sorokin I.D., Sidorov L.N. Electron affinity of some endohedral lanthanide fullerenes // J. Phys. Chem. A. 1997. Vol. 101, no. 50. P. 9561–9563. DOI: 10.1021/JP972643F
21. 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 // J. Phys. Chem. A. 2015. Vol. 119, no. 31. P. 8452–8460. DOI: 10.1021/acs.jpca.5b04105
22. Chilingarov N.S., Zhirov M.S., Shmykova A.M., Martynova E.A., Glukhov L.M., Chernikova E.A., Kustov L.M., Markov V.Y., Ioutsy V.A., Sidorov L.N. Evaporation study of an ionic liquid with a double-charged cation // J. Phys. Chem. A. 2018. Vol. 122, no. 19. P. 4622–4627. DOI: 10.1021/ACS.JPCA.8B02488
23. 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 // J. Mol. Liq. 2023. Vol. 380. Id. 121733. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.121733
24. 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) // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. Vol. 68, no. 5. P. 569–579. DOI: 10.1134/S0036023623600557
25. Malkerova I.P., Makarevich A.M., Alikhanyan A.S., Kuz'mina N.P. Volatility and thermal stability of vanadyl β-diketonate complexes // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62, no. 6. P. 818–821. DOI: 10.1134/S0036023617060134
26. Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S. Thermodynamics of the heterogeneous equilibria in the In₂O₃–ZnO system by Knudsen effusion mass spectrometry // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 778. P. 77–82. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.11.136
27. Smirnov A.S., Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S. Thermodynamics of heterogeneous equilibria in the In–In₂O₃ system using Knudsen effusion mass spectrometry // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2022. Vol. 36, no. 6. Id. e9248. DOI: 10.1002/RCM.9248
28. 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 // Int. J. Mass Spectrom. 2021. Vol. 465. Id. 116606. DOI: 10.1016/J.IJMS.2021.116606
29. 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 // J. Mol. Liq. 2016. Vol. 223. P. 407–411. DOI: 10.1016/J.MOLLIQ.2016.08.060.
30. 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. 2019. Vol. 64. P. 342–346. DOI: 10.1016/J.CALPHAD.2019.01.010
31. Stolyarova V.L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials // Russian Chemical Reviews. 2016. Vol. 85, no. 1. P. 60–80. DOI: 10.1070/RCR4549
32. Шульц М.М., Столярова В.Л., Семенов Г.А. Термодинамические функции расплавов системы Na₂O–B₂O₃–GeO₂ // Доклады АН СССР. 1979. Т. 246, № 1. С. 154–156.
33. Шульц М.М., Семенов Г.А., Столярова В.Л. Исследование термодинамических свойств расплавов системы Na₂O–B₂O₃–GeO₂ масс-спектроскопическим методом // Неорганические материалы. Известия АН СССР. 1979. Т. 15, № 6. С. 1002–1007.
34. Shultz M.M., Stolyarova V.L., Semenov G.A. Mass spectrometric study of thermodynamic properties and vaporization processes in the Na₂O–B₂O₃–GeO₂ glass forming melts // Journal of Non-Crystalline Solids. 1980. Vol. 38–39. P. 581–586. DOI: 10.1016/0022-3093(80)90499-8
35. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Vorozhtcov V.A. Development of the High-Temperature Knudsen Effusion Mass Spectrometry in the Nordic Countries // Steel Research. 2024. Id. 2400427. DOI: 10.1002/srin.202400427
36. Stolyarova V.L., Sichen D.U., Seetharaman S. Application of a QMG-420 mass spectrometer for high temperature studies // Vacuum. 1995. Vol. 46, no. 8–10. P. 871–874. DOI: 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. DOI: 10.1016/S0042-207X(97)00171-1
38. Stolyarova V.L., Sichen D., Seetharaman S. High temperature mass spectrometric study of the DyF₃–Dy₂O₃ system // TRITA-MEL 143, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden. 1994. P. 22.
39. Sidorov L.N., Shol'ts V.B. Mass spectrometric investigation of two-component systems of complex vapour composition by the isothermal evaporation method // International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics. 1972. Vol. 8, no. 5. P. 437–456. DOI: 10.1016/0020-7381(72)80014-7
40. 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. DOI: 10.1002/rcm.1290091306
41. Stolyarova V.L., Seetharaman S. Mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties of the DyF₃–Dy₂O₃ system // Rare Earths. Science, Technology and Applications. III. (Ed. R.G. Bautista), Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pennsylvania. 1997. P. 23–33.
42. Stolyarova V.L., Aune R., Seetharaman S. High temperature mass spectrometric study of the vaporization processes in the DyF₃–Dy₂O₃ system // Rapid Communication in Mass Spectrometry. 1996. Vol. 10, no. 7.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

- P. 781–789. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0231(199605)10:7<781::AID-RCM547>3.0.CO;2-6
43. *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. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0231(19980615)12:11<736::AID-RCM221>3.0.CO;2-#
 44. *Dai C., Zhang X., Shui L.* A new method for measuring activities in slags containing a volatile component // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1995. Vol. 26. P. 651–654. DOI: 10.1007/BF02653887
 45. *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. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0231(19970830)11:13<1425::AID-RCM6>3.0.CO;2-V
 46. *Eremenko V.N., Lukashenko G.M., Polotskaya R.I.* Thermodynamic properties of magnesium-copper compounds // *Russ. Metall.* 1968. Vol. 1. P. 126–128.
 47. *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. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0231(19980915)12:17<1133::AID-RCM298>3.0.CO;2-G
 48. *Smith J.F., Christian J.L.* Thermodynamics of formation of copper magnesium and nickel magnesium compounds from vapor pressure measurements // *Acta Metall.* 1960. Vol. 8, no. 4. P. 249–255. DOI: 10.1016/0001-6160(60)90188-7
 49. *King R.C., Kleppa O.J.* A thermochemical study of some selected laves phases // *Acta Metall.* 1964. Vol. 12, no. 1. P. 87–97. DOI: 10.1016/0001-6160(64)90056-2
 50. *Shilov A.L.* Vaporizers for KEMS: Measurement Errors Depending on Their Design // *ECS Trans.* 2013. Vol. 46, no. 1. P. 187–190. DOI: 10.1149/04601.0187ecst
 51. *Janke D., Schulz T., Tonelli M., Cimorelli T., Holappa L., Shilov A., Havette E., Viguet-Carrin C., Valentin P., Bruch C.* Improvement of casting fluxes and slags by minimisation of environment-polluting and corrosive constituents (fluorine, alkali components). European Commission, Report EUR 20645 EN 2003. URL: <https://research.aalto.fi/en/publications/improvement-of-casting-fluxes-and-slugs-by-minimisation-of-enviro>
 52. *Zaitsev A.I., Leites A.V., Litvina A.D., Mogutnov B.M.* Investigation of the mould powder volatiles during continuous casting // *Steel Res.* 1994. Vol. 65, no. 9. P. 368–374. DOI: 10.1002/srin.199401179
 53. *Pflieger R., Sheindlin M., Colle J.Y.* Thermodynamics of refractory nuclear materials studied by mass spectrometry of laser-produced vapors // *Int. J. of Thermophys.* 2005. Vol. 26, no. 4. P. 1075–1093. DOI: 10.1007/s10765-005-6686-8
 54. *Беляев Г.Е., Васин А.А., Лисицын А.В., Фролов А.М., Шейндлин М.А.* Использование времяпролетной масс-спектрометрии с лазерно-индуцированным испарением для детектирования малых примесей // *Теплофизика высоких температур*. 2017. Т. 55, № 1. С. 61–67. DOI: 10.7868/S0040364416050082
 55. *Pflieger R., Sheindlin M., Colle J.Y.* Advances in the mass spectrometric study of the laser vaporization of graphite // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 104, no. 5. Id. 054902. DOI: 10.1063/1.2973666
 56. *Вервикишко П.С., Фролов А.М., Шейндлин М.А.* Анализ компонент паров карбида циркония при температурах выше 3500 К // *Физическое образование в вузах*. 2016. Т. 22, № S1. С. 86–87. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=26527565>
 57. *Фролов А.М., Петухов С.В., Фалыхов Т.М., Шейндлин М.А.* Масс-спектрометрический анализ лазерно-индуцированного испарения карбида тантала до 4900 К // *Вестник Объединенного института высоких температур*. 2018. Т. 1, № 1. С. 43–46. DOI: 10.33849/2018110
 58. *Фролов А.М., Петухов С.В., Фалыхов Т.М., Шейндлин М.А.* Молекулярный состав пара при испарении нестехиометрического карбида гафния при температурах до 4500 К // *Вестник Объединенного института высоких температур*. 2020. Т. 4, № 1. С. 11–14. DOI: 10.33849/2020102
 59. *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. Vol. 105, no. 3. P. 2161–2170. DOI: 10.1111/jace.18185
 60. *Frolov A., Sheindlin M.* Mass spectrometric study of the laser-produced carbon vapor up to 4500 K // *Carbon*. 2022. Vol. 196. P. 474–482. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.03.078
 61. *Hastie J.W.* New techniques and opportunities in high temperature mass spectrometry // *Pure and Applied Chem.* 1984. Vol. 56, no. 11. P. 1583–1600.
 62. *Кузелев Н.Р., Штань А.С., Кириянов Г.И., Галль Л.Н., Кнутарев А.П., Соловьев Г.С., Сапрыгин А.В., Калашников В.А., Новиков Д.В., Малеев А.Б., Бородин В.А., Горбунов В.Г., Савина Ж.А., Иванов А.П.* Современные отечественные масс-спектрометры для предприятий атомной промышленности // *Масс-спектрометрия*. 2009. Т. 6, № 4. С. 253–258.
 63. *Штань А.С., Кириянов Г.И., Сапрыгин А.В., Калашников В.А., Залесов Ю.Н., Малеев А.Б., Новиков Д.В., Галль Л.Н., Манойлов В.В., Саченко В.Д., Хасин Ю.И., Иванов А.П., Леднев В.А., Горбунов В.Г.* Масс-спектрометрический комплекс для контроля изотопного состава урана в разделительном производстве // *Атомная энергия*. 2004. Т. 96, № 1. С. 49–60.
 64. MSI: <https://www.massint.co.uk/kems/knudsen-effusion-ms.php>
 65. *Buchler A., Stauffer J.L.* Vaporization in the lithium fluoride-beryllium fluoride system // *Thermodynamics*. Vol. 1. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1966. P. 271–290. URL: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/44/073/44073941.pdf
 66. *Chen H., Xiang H., Dai F.Z., Liu J., Lei Y., Zhang J., Zhou Y.* High porosity and low thermal conductivity high entropy $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$ // *J. Mater. Sci. Technol.* 2019. Vol. 35, no. 8. P. 1700–1705. DOI: 10.1016/J.JMST.2019.04.006

67. 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. DOI: 10.1016/j.ssi.2014.01.018
68. 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. DOI: 10.1021/ef0301452
69. 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 // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2, no. 7. P. 2397–2404. DOI: 10.1039/c3ta13257a
70. Nalbandian L., Evdou A., Zaspalis V. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites as oxygen-carrier materials for chemical-looping reforming // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36, no. 11. P. 6657–6670. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.02.146
71. 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. DOI: 10.31857/S0040364423060145
72. 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. DOI: 10.31857/S0044460X23120168

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург (Шилов А.Л.)

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург (Столярова В.Л.)

Контакты: Столярова Валентина Леонидовна,
v.stolyarova@spbu.ru

Материал поступил в редакцию 29.10.2024

PROSPECTS FOR THE DEVELOPMENT OF HIGH-TEMPERATURE MASS SPECTROMETRY FOR STUDYING INORGANIC MATERIALS

V. L. Stolyarova², A. L. Shilov¹

¹St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

²Institute of Silicate Chemistry named after I.V. Grebenshchikov, RAS. St. Petersburg, Russia

The main stages of introduction, application, and development of the high-temperature mass-spectrometric effusion Knudsen method for studying the evaporation processes and thermodynamic properties of inorganic systems and materials are considered. Some results are obtained using specialized instruments and modified mass spectrometers equipped with high-temperature evaporators. The results of the first stage of laboratory modification of the МТИ-350 Г mass spectrometer for identification of the gas phase composition and determination of the thermodynamic properties of inorganic systems and materials, including high-entropy ceramics, at high temperatures are discussed. The relevance and potential possibilities of creating a modern domestic mass spectrometer for studying evaporation processes and thermodynamic properties of inorganic systems and materials at high temperatures based on the magnetic mass spectrometer МТИ-350 Г are highlighted.

Keywords: high temperature mass spectrometry, Knudsen effusion method, evaporation, thermodynamics, inorganic systems and materials

REFERENCES

1. Ionov N.I. [Ionization of KJ, NaJ and CsCl molecules by electrons]. *DAN SSSR [PAS USSR]*, 1948, vol. 59, no. 3, pp. 467–469. (In Russ.).
2. Gall L.N., Lednev V.A., Semenov G.A., Stolyarova V.L. [Mass spectrometers for high-temperature thermodynamic studies]. *Proceedings of the II International Symposium on High Temperature mass spectrometry*. Eds. L.S. Kudin, M.F. Butman, A.A. Smirnov. Ivanovo, Ivanovo State University of Chemical Sciences and Technology, 2003, pp. 76–80. (In Russ.).
3. Gall R.N., Gall L.N. [Evolution of mass spectrometric instrumentation: from SKB AP USSR AS to IAI RAS]. *Nauchnoe Priboorostroenie [Scientific Instrumentation]*, 2002, vol. 12, no. 3, pp. 3–9. (In Russ.). URL: <http://iairas.ru/mag/2002/abst3.php#abst1>
4. Saprygin A.V., Kalashnikov V.A., Zalesov Yu.N., Artemyev V.A., Gusev V.P., Maleyev A.B., Novikov D.V., Kovalev A.Yu., Utev N.I., Kostrukov A.M., Kisel' V.S., Shvetsov S.I., Shtan' A.S., Kiryanov G.I. [Development of the first Russian МТИ-350G mass-spectrometer for UF6 isotope analysis]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2003, vol. 7, no. 4, pp. 355–361. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12828922> (In Russ.).
5. Saprygin A.V., Kalashnikov V.A., Zalesov Yu.N., Kovalev A.Yu., Maleyev A.B., Novikov D.V. [Test results for МТИ-350G MS type verification]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2003, vol. 7, no. 4, pp. 405–411. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12828929> (In Russ.).
6. Jacobson N., 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, Id. e9744. DOI: 10.1002/rcm.9744
7. 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. *Russ. Chem. Rev.*, 2023, vol. 92, no. 5, Id. RCR5059. DOI: 10.57634/RCR5059
8. Stolyarova V.L., Vorozhtsov V.A. [High-temperature behavior of oxide systems containing rare-earth elements]. *Khimicheskaya tekhnologiya [Chemical technology]*, 2021, vol. 22, no. 3, pp. 123–133. DOI: 10.31044/1684-5811-2021-22-3-123-133 (In Russ.).
9. Stolyarova V.L. *Review KEMS 2012 till 2017*. Calphad, 2019, vol. 64, pp. 258–266. DOI: 10.1016/j.calphad.2018.12.013
10. Semenov G.A., Nikolaev E.N., Frantseva K.E. *Primenenie mass-spektrometrii v neorganicheskoi khimii [Applications of mass spectrometry in inorganic chemistry]*. Leningrad, Khimiya Publ., 1976. 152 p. (In Russ.).
11. Stolyarova V.L., Semenov G.A. *Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Oxide Systems* (Ed. J.H. Beynon). John Wiley, Chichester, 1994. 434 p.
12. Sidorov L.N., Korobov M.V., Zhuravleva L.V. *Mass-spektral'nye termodinamicheskie issledovaniya [Mass spectral thermodynamic studies]*. Moscow, MSU Publ., 1985. 208 p. (In Russ.).
13. Kazenas E.K., Tsvetkov Yu.V. *Isparenie oksidov [Evaporation of oxides]*. Moscow, Nauka Publ., 1997. 543 p. (In Russ.).
14. Boganov A.G., Cheremisin I.I., Stolyarova V.L. [Improvement of ion source of mass spectrometer MS-1301]. *Priboiry i tekhnika eksperimenta [Instruments and Experimental Techniques]*, 1984, no. 4, pp. 147–149. (In Russ.).

15. Boganov A.G., Stolyarova V.L., Cheremisin I.I. [Study of impurity evaporation in silica by mass spectrometric method]. *Fizika i himia stekla* [The Soviet Journal of Glass Physics and Chemistry], 1987, vol. 13, no. 2, pp. 242–246. (In Russ.).
16. Kazenas E.K. *Termodinamika ispareniiya dvoynykh oksidov* [Thermodynamics of vaporization of double oxides]. Moscow, Nauka Publ., 2004. 551 p. (In Russ.).
17. Kazenas E.K., Tsvetkov Yu.V. *Isparenie karbidov* [Carbide evaporation]. Moscow, KRASAND Publ., 2017. 800 p. (In Russ.).
18. Kazenas E.K., Tsvetkov Yu.V. *Termodinamika ispareniiya nitridov* [Thermodynamics of nitride vaporization]. Moscow, RAS Publ., 2021. 448 p. (In Russ.).
19. Druzhinina A.I., Tiflova L.A., Monayenkova A.S., Goryunkov A.A. [History of the V.F. Luginin thermal laboratory]. *Zhurnal fizicheskoi khimii* [Russian Journal of Physical Chemistry A], 2019, vol. 93, no. 11, pp. 1620–1627. DOI: 10.1134/S0044453719110098 (In Russ.).
20. Boltalina O.V., Ioffe I.N., Sorokin I.D., Sidorov L.N. Electron affinity of some endohedral lanthanide fullerenes. *J. Phys. Chem. A*, 1997, vol. 101, no. 50, pp. 9561–9563. DOI: 10.1021/JP972643F
21. 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. *J. Phys. Chem. A*, 2015, vol. 119, no. 31, pp. 8452–8460. DOI: 10.1021/acs.jpca.5b04105
22. Chilingarov N.S., Zhirov M.S., Shmykova A.M., Martynova E.A., Glukhov L.M., Chernikova E.A., Kustov L.M., Markov V.Y., Ioutsy V.A., Sidorov L.N. Evaporation study of an ionic liquid with a double-charged cation. *J. Phys. Chem. A*, 2018, vol. 122, no. 19, pp. 4622–4627. DOI: 10.1021/ACS.JPCA.8B02488
23. 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. *J. Mol. Liq.*, 2023, vol. 380, Id. 121733. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.121733
24. Malkerova I.P., Belova E.V., Kayumova D.B., Alikhanyan A.S. Thermodynamic characteristics of alkali metal pivalates $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOM}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2023, vol. 68, no. 5, pp. 569–579. DOI: 10.1134/S0036023623600557
25. Malkerova I.P., Makarevich A.M., Alikhanyan A.S., Kuz'mina N.P. Volatility and thermal stability of vanadyl β -diketonate complexes. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, vol. 62, no. 6, pp. 818–821. DOI: 10.1134/S0036023617060134
26. Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S. Thermodynamics of the heterogeneous equilibria in the In_2O_3 – ZnO system by Knudsen effusion mass spectrometry. *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 778, pp. 77–82. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.11.136
27. Smirnov A.S., Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S. Thermodynamics of heterogeneous equilibria in the In – In_2O_3 system using Knudsen effusion mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2022, vol. 36, no. 6, Id. e9248. DOI: 10.1002/RCM.9248
28. 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 LnI_3 and Ln_2I_6 molecules and LnI_4^- and Ln_2I_7^- ions. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2021, vol. 465, Id. 116606. DOI: 10.1016/J.IJMS.2021.116606
29. Dunaev A.M., Motalov V.B., Kudin L.S., Butman M.F. Thermodynamic properties of the ionic vapor species over EMImNTf_2 ionic liquid studied by Knudsen effusion mass spectrometry. *J. Mol. Liq.*, 2016, vol. 223, pp. 407–411. DOI: 10.1016/J.MOLLIQ.2016.08.060
30. 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*, 2019, vol. 64, pp. 342–346. DOI: 10.1016/J.CALPHAD.2019.01.010
31. Stolyarova V.L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials. *Russian Chemical Reviews*, 2016, vol. 85, no. 1, pp. 60–80. DOI: 10.1070/RCR4549
32. Shultz M.M., Stolyarova V.L., Semenov G.A. [Thermodynamic functions of melts of the system Na_2O – B_2O_3 – GeO_2]. *DAN SSSR [PAS USSR]*, 1979, vol. 246, no. 1, pp. 154–156. (In Russ.).
33. Shultz M.M., Semenov G.A., Stolyarova V.L. [Study of thermodynamic properties of melts of Na_2O – B_2O_3 – GeO_2 system by mass spectroscopic method]. *Neorganicheskie materialy. Izvestiya AN SSSR* [Inorganic materials. Proceedings of the USSR Academy of Sciences], 1979, vol. 15, no. 6, pp. 1002–1007. (In Russ.).
34. 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, part 2, pp. 581–586. DOI: 10.1016/0022-3093(80)90499-8
35. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Vorozhtcov V.A. Development of the High-Temperature Knudsen Effusion Mass Spectrometry in the Nordic Countries. *Steel Research*, 2024, Id. 2400427. DOI: 10.1002/srin.202400427
36. Stolyarova V.L., Sichen D.U., Seetharaman S. Application of a QMG-420 mass spectrometer for high temperature studies. *Vacuum*, 1995, vol. 46, no. 8-10, pp. 871–874. DOI: 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, pp. 161–165. DOI: 10.1016/S0042-207X(97)00171-1
38. Stolyarova V.L., Sichen D., Seetharaman S. High temperature mass spectrometric study of the DyF_3 – Dy_2O_3 system. *TRITA-MEL 143*. Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden. 1994, pp. 22.
39. Sidorov L.N., Shol'ts V.B. Mass spectrometric investigation of two-component systems of complex vapour composition by the isothermal evaporation method. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 1972, vol. 8, no. 5, pp. 437–456. DOI: 10.1016/0020-7381(72)80014-7
40. 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, pp. 1244–1251. DOI: 10.1002/rcm.1290091306
41. 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. III.* (Ed. R.G. Bautista), Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, Pennsylvania, 1997, pp. 23–33.
 42. Stolyarova V.L., Aune R., Seetharaman S. High temperature mass spectrometric study of the vaporization processes in the $\text{DyF}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ system. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1996, vol. 10, no. 7, pp. 781–789. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0231(199605)10:7<781::AID-RCM547>3.0.CO;2-6
 43. 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, pp. 736–740. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0231(19980615)12:11<736::AID-RCM221>3.0.CO;2-#
 44. Dai C., Zhang X., Shui L. A new method for measuring activities in slags containing a volatile component. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1995, vol. 26, pp. 651–654. DOI: 10.1007/BF02653887
 45. 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, pp. 1425–1429. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0231(19970830)11:13<1425::AID-RCM6>3.0.CO;2-V
 46. Eremenko V.N., Lukashenko G.M., Polotskaya R.I. Thermodynamic properties of magnesium-copper compounds. *Russ. Metall.*, 1968, vol. 1, pp. 126–128.
 47. 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, pp. 1133–1136. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0231(19980915)12:17<1133::AID-RCM298>3.0.CO;2-G
 48. Smith J.F., Christian J.L. Thermodynamics of formation of copper magnesium and nickel magnesium compounds from vapor pressure measurements. *Acta Metall.*, 1960, vol. 8, no. 4, pp. 249–255. DOI: 10.1016/0001-6160(60)90188-7
 49. King R.C., Kleppa O.J. A thermochemical study of some selected laves phases. *Acta Metall.*, 1964, vol. 12, no. 1, pp. 87–97. DOI: 10.1016/0001-6160(64)90056-2
 50. Shilov A.L. Vaporizers for KEMS: Measurement Errors Depending on Their Design. *ECS Trans*, 2013, vol. 46, no. 1, pp. 187–190. DOI: 10.1149/04601.0187ecst
 51. Janke D., Schulz T., Tonelli M., Cimarrelli T., Holappa L., Shilov A., Havette E., Viguet-Carrin C., Valentin P., Bruch C. *Improvement of casting fluxes and slags by minimisation of environment-polluting and corrosive constituents (fluorine, alkali components)*. European Commission, Report EUR 20645 EN 2003. URL: <https://research.aalto.fi/en/publications/improvement-of-casting-fluxes-and-slugs-by-minimisation-of-enviro>
 52. Zaitsev A.I., Leites A.V., Litvina A.D., Mogutnov B.M. Investigation of the mould powder volatiles during continuous casting. *Steel Res.*, 1994, vol. 65, no. 9, pp. 368–374. DOI: 10.1002/srin.199401179
 53. Pflieger R., Sheindlin M., Colle J.-Y. Thermodynamics of refractory nuclear materials studied by mass spectrometry of laser-produced vapors. *Int. J. of Thermophys.*, 2005, vol. 26, no. 4, pp. 1075–1093. DOI: 10.1007/s10765-005-6686-8
 54. Belyaev G.E., Vasin A.A., Lisitsyn A.V., Frolov A.M., Sheindlin M.A. [Detection of trace impurities by time-of-flight mass spectrometry with laser-induced evaporation]. *Teplofizika vysokikh temperatur* [Thermal physics of high temperatures], 2017, vol. 55, no. 1, pp. 61–67. DOI: 10.7868/S0040364416050082 (In Russ.).
 55. Pflieger R., Sheindlin M., Colle J.Y. Advances in the mass spectrometric study of the laser vaporization of graphite. *J. Appl. Phys.*, 2008, vol. 104, no. 5, Id. 054902. DOI: 10.1063/1.2973666
 56. Vervikishko P.S., Frolov A.M., Sheindlin M.A. [Zirconium carbide vapor composition analysis at temperatures above 3500 K]. *Fizicheskoe obrazovanie v vuzakh* [Physics in higher education], 2016, vol. 22, no. S1, pp. 86–87. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=26527565> (In Russ.).
 57. Frolov A.M., Petukhov S.V., Faliakhov T.M., Sheindlin M.A. [Mass-spectrometric analysis of laser induced evaporation of tantalum carbide up to 4900 K]. *Vestnik Obiedinennogo instituta vysokikh temperatur* [Bulletin of the Joint Institute of High Temperatures], 2018, vol. 1, no. 1, pp. 43–46. DOI: 10.33849/2018110 (In Russ.).
 58. Frolov A.M., Petukhov S.V., Faliakhov T.M., Sheindlin M.A. [Investigation of evaporation of nonstoichiometric hafnium carbide up to 4500 K using laser heating]. *Vestnik Obiedinennogo instituta vysokikh temperatur* [Bulletin of the Joint Institute of High Temperatures], 2020, vol. 4, no. 1, pp. 11–14. DOI: 10.33849/2020102 (In Russ.).
 59. 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, vol. 105, no. 3, pp. 2161–2170. DOI: 10.1111/jace.18185
 60. Frolov A., Sheindlin M. Mass spectrometric study of the laser-produced carbon vapor up to 4500 K. *Carbon*, 2022, vol. 196, pp. 474–482. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.03.078
 61. Hastie J.W. New techniques and opportunities in high temperature mass spectrometry. *Pure and Applied Chem.*, 1984, vol. 56, no. 11, pp. 1583–1600. DOI: 10.1351/pac198456111583
 62. Kuzelev N.R., Shtan' A.S., Kiryanov G.I., Gall' L.N., Knutarev A.P., Solov'ev G.S., Saprygin A.V., Kalashnikov V.A., Novikov D.V., Maleev A.B., Borodin V.A., Gorbunov V.G., Savina Z.A., Ivanov A.P. [Modern Russian mass spectrometers for the atomic industry]. *Mass-spektrometria* [Mass spectrometry], 2009, vol. 6, no. 4, pp. 253–258. (In Russ.). URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=12999279>
 63. Shtan A.S., Kir'yanov G.I., Saprygin A.V., Kalashnikov V.A., Zalesov Yu.N., Maleev A.B., Novikov D.V., Gall L.N., Manoilov V.V., Sachenko V.D., Khasin Yu.I., Ivanov A.P., Lednev V.A., Gorbunov V.G. [Mass-spectrometric system for monitoring the isotopic composition of uranium during separation]. *Atomnaya ehnergiya*

- [Atomic Energy], 2004, vol. 96, no. 1, pp. 49–60. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17971435> (In Russ.).
64. MSI. URL: <https://www.massint.co.uk/kems/knudsen-effusion-ms.php>
 65. Buchler A., Stauffer J.L. Vaporization in the lithium fluoride-beryllium fluoride system. *Thermodynamics. Vol. 1*. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1966. P. 271–290. URL: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/44/073/44073941.pdf
 66. Chen H., Xiang H., Dai F.Z., Liu J., Lei Y., Zhang J., Zhou Y. High porosity and low thermal conductivity high entropy ($\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{C}$). *J. Mater. Sci. Technol.*, 2019, vol. 35, no. 8, pp. 1700–1705. DOI: 10.1016/J.JMST.2019.04.006
 67. 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, pp. 23–28. DOI: 10.1016/j.ssi.2014.01.018
 68. 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, pp. 371–377. DOI: 10.1021/ef0301452
 69. 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. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, no. 7, pp. 2397–2404. DOI: 10.1039/c3ta13257a
 70. Nalbandian L., Evdou A., Zaspalis V. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ perovskites as oxygen-carrier materials for chemical-looping reforming. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, no. 11, pp. 6657–6670. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.02.146
 71. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A., Fedorova A.V., Selyutin A.A., Shilov A.L. [Mass Spectrometric Thermodynamic Study of the Fe_2O_3 – TiO_2 System]. *Teplofizika vysokih temperatur* [High Temperature], 2023, vol. 61, no. 6, pp. 859–870. (In Russ.). DOI: 10.31857/S0040364423060145
 72. Lopatin S.I., Stolyarov V.L., Fedorova A.V., Selyutin A.A. [Vaporization processes and thermodynamic properties of the SrO – ZrO_2 system at high temperatures]. *Zhurnal obshchei khimii* [Russian Journal of General Chemistry], 2023, vol. 93, no. 12, pp. 1960–1968. DOI: 10.31857/S0044460X23120168 (In Russ.).

Contacts: *Stolyarova Valentina Leonidovna*,
v.stolyarova@spbu.ru

Article received by the editorial office on 29.10.2024

INTRODUCTION

Domestic high-temperature mass spectrometry of inorganic systems and materials has rightfully occupied one of the leading places in world high-temperature chemistry since its creation as a direction due to the original methodological decision of N.I. Ionov, the founder of this scientific direction [1]. Further experimental development of the high-temperature mass spectrometry method, including the creation of mass spectrometers for high-temperature thermodynamic studies of low-volatile substances in our country, was analyzed in detail by L.N. Gall and colleagues [2]. Taking into account the potential capabilities and successes of Russian scientific schools in the development of domestic mass spectrometric equipment [3], the review [2] noted the feasibility and prospects of modifying the currently produced domestic mass spectrometer МТИ-350 Г [4, 5]. Equipping laboratories specializing in high-temperature chemistry for obtaining and using inorganic materials with such a device will significantly expand the potential for studying evaporation processes and thermodynamic properties of inorganic systems and materials that are currently relevant for high-temperature technologies.

Some of the results and prospects for the development of the high-temperature mass spectrometry method for studying inorganic systems and materials have been discussed in detail in reviews published in recent years [6–9]. It should be emphasized that the successful implementation and conduct of high-temperature thermodynamic studies of inorganic systems and materials in our country became possible to a significant extent due to the development, creation, and production of ten MC-1301 mass spectrometers in 1970 at the Institute for Analytical Instrumentation of the USSR Academy of Sciences [10]. The exceptional reliability of the design and the ability to obtain reliable thermodynamic data up to temperatures of 3000 K have been repeatedly reported in numerous publications and research papers [6–11]. It should be especially noted that currently, three MC-1301 mass spectrometers are still successfully operated at St. Petersburg State University and the N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences.

The exceptional importance of high-temperature thermodynamic studies of inorganic systems and materials led to the need to expand the experimental capabilities. Through the efforts of scientists, the commercial mass spectrometer МИ 1201 for isotope studies was modified and equipped with a high-temperature evaporator and, in some cases, an additional high-vacuum pumping system. Such work was carried out at Moscow State University, at the A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials of

the Russian (then USSR) Academy of Sciences, at the I.P. Bardin Central Research Institute of Ferrous Metals, at the Ivanovo State Chemical-Technological Institute, and at the I.V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian (USSR) Academy of Sciences. Some features of the modifications of the МИ 1201 mass spectrometer for high-temperature thermodynamic studies are considered in monographs [10–13]. To significantly increase the sensitivity of the serial MC-1301 mass spectrometer, a modification was also carried out by introducing a Knudsen effusion chamber with a heater directly into the ion source [14, 15].

Thus, starting from the seventies of the last century, the availability of practically only two types of domestic magnetic mass spectrometers, the MC-1301 and МИ 1201, ensured the implementation of our country's scientific and technological priority in the field of high-temperature chemistry of inorganic systems and materials. The main research works in this area were started and are currently ongoing at Moscow State University (MSU), the Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS), Ivanovo State University of Chemical Technology, Saint Petersburg State University (SPbSU), the Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences (ISC RAS), the A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS, and the I.P. Bardin Central Research Institute of Ferrous Metals. The variety of subject goals and research fields reflects the wide range of basic and applied problems in the field of high-temperature chemistry of low-volatile compounds that have been successfully solved and are being implemented in the aforementioned laboratories.

A summary and discussion of these results can be found in monographs [10–13, 16–18]. For example, the scientific school of L.N. Sidorov in the field of high-temperature mass spectrometry at Moscow State University is widely known for the results of studying ion-molecular equilibria [19, 20], considering halides [21] as a stage in the study of ionic liquids [22] in combination with quantum-chemical calculations [23]. At the Institute of General Chemistry, in particular, the evaporation and thermodynamics of pivalate [24] and β -diketonate [25] complexes, as well as oxide systems [26, 27], are intensively studied. At the Ivanovo State University of Chemical Technology, where the only laboratory in the world studies ion-molecular equilibria in high-temperature steam with the participation of neutral forms of steam, positive and negative ions, the objects of study are lanthanide halides [28], ionic liquids [29], and refractory oxide ceramics [30]. At St. Petersburg State University, the study of the thermodynamic properties of gaseous associates in inorganic steam started by G.A. Semenov

[6, 10] in the late sixties of the last century is successfully continuing. The study of oxide systems and materials in collaboration with the Institute of Chemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences [6–9, 11, 31] is also continuing, according to the methodological approaches first proposed by M.M. Schulz and his staff [32–34].

Thus, the substantial experimental data on the high-temperature condition of inorganic materials and compounds that have been gathered since 1948 and organized in numerous monographs and reviews [6–13, 16–18] clearly indicates the continuous and growing needs of modern materials science and technology for the further development of the scientific direction under consideration and the development of equipment for these purposes.

STATEMENT OF THE PROBLEM

The purpose of this work is to draw attention to the relevance and potential possibilities of creating a modern domestic mass spectrometer for studying evaporation processes and thermodynamic properties of inorganic systems and materials based on the magnetic mass spectrometer МТИ-350 Г [4, 5] created in our country, taking into account some experience in modifying magnetic mass spectrometers MC-1301, МИ 1201, and the quadrupole mass spectrometer QMS 420 for high-temperature studies, which the authors have.

EXAMPLES OF SOME MODIFICATIONS OF MASS SPECTROMETERS FOR HIGH-TEMPERATURE THERMODYNAMIC STUDIES

Along with the modification of the МИ 1201 and MC-1301 magnetic mass spectrometers for high-temperature thermodynamic studies, the authors of this work also modified the QMG 420 quadrupole mass spectrometers (Balzers, Liechtenstein) [35]. Let us dwell on these results in more detail. Undoubtedly, quadrupole mass spectrometers are inferior in resolution to sector magnetic mass spectrometers, but they also have a number of advantages over them.

Quadrupole mass spectrometers are comparatively cheap, compact, and have a significantly higher response speed compared to magnetic ones.

Both at the Royal Institute of Technology KTH (Sweden) and at the Technological University HUT (Helsinki, Finland), the same type of quadrupole mass spectrometer, QMG 420, was modified step by step using different methodological approaches according to the chosen research goals and objectives. The QMG 420 mass spectrometer was equipped with a radio frequency generator that allowed for measurements in the mass range (m/z^+) 1–1024, and a computer 16-

channel interface that allowed for individual adjustment of all parameters.

The main task of the performed modifications of the device was to develop and create a vacuum block of the evaporator, which housed either one Knudsen chamber or a block of Knudsen chambers heated to high temperature and connected to the mass spectrometer.

At KTH, two modifications of evaporators were developed and put into operation: with one Knudsen effusion chamber, Fig. 1, and four Knudsen effusion chambers, Fig. 2.

Fig. 1. Cutaway view of the Knudsen effusion cell evaporator block [36].

1 — Knudsen effusion chamber; 2 — Al_2O_3 tube; 3 — graphite heater; 4 — W-Re thermocouple; 5 — heat shields; 6 — water cooling; 7, 8 — ceramic tubes

Fig. 2. Four-chamber Knudsen evaporator [37].

a — top view, б — side view

When evaporating from a single Knudsen chamber unit, Fig. 1, from cells made of platinum, tantalum, and molybdenum and a ratio of the effusion orifice area to the evaporation area of 1:100, the reliability of the experimental data was illustrated by comparing the mass spectra of the vapor over NaCl and B_2O_3 , as well as the partial pressures of the molecular forms of the vapor and the enthalpies of evaporation of NaCl, CsCl, B_2O_3 , and Ag with the results obtained previously using an MC-1301 magnetic mass spectrometer [36]. Fig. 3 shows the data window of the QuastarTM computer program for measuring partial pressures of inorganic substances with a section of the curves of the dependence of the intensity of the ion currents of $\text{Ag}^+(109)$ and $\text{Ag}^+(107)$ on time during the complete evaporation of silver from a molybdenum effusion cell at a temperature of 1113 K [38].

Fig. 3. Isotherm of silver evaporation from a molybdenum effusion chamber at a temperature of 1113 K.

Numbers 1 and 2 correspond to the "open" and "closed" positions of the molecular beam shutter during the measurement process [38]

The advantages of this program for high-temperature mass spectrometric studies, especially when applying the method of complete isothermal evaporation [11, 39], were first analyzed and convincingly illustrated on the example of studying the thermodynamic properties of the $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ system

[40]. The exceptional potential of using the Quadstar™ computer program in a modified version of QMG 420 was illustrated by decoding the mass spectrum of the vapor over the $\text{DyF}_3 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ system at a temperature of 1357 K [41–43]. In the mass spectrum of the vapor over this system, the ions Dy^+ , DyF^+ , DyF_2^+ , DyF_3^+ , DyOF^+ , DyO^+ , Dy_2F_5^+ , Dy_2OF_4^+ , Dy_2OF_3^+ and F^+ were identified. Taking into account that dysprosium has several isotopes, the usage of Quadstar™ computer program significantly simplified the decoding of the mass spectrum over the $\text{DyF}_3 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ system, which led to the identification of new molecular forms of DyOF and Dy_2OF_4 in the vapor along with the previously known DyF_3 [41–43].

The reliability of determining the thermodynamic properties using a single-chamber evaporator was also demonstrated by comparing the results obtained in studying the $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ system with the data obtained earlier on the МИ-1201 mass spectrometer [40]. This is evidenced by the values of the partial pressures of B_2O_3 in the vapor above the $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ system, obtained in the temperature range of 1248–1850 K on mass spectrometers of the two indicated types, given in Tab. 1.

Tab. 1. Partial pressures of boron oxide vapor ($p_{\text{B}_2\text{O}_3}$) over the $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ system obtained by the method of complete isothermal evaporation in the temperature range of 1248–1850 K using a QMG 420 quadrupole mass spectrometer (I) and an МИ-1201 magnetic mass spectrometer (II) [40]

The second version of the evaporator with four Knudsen effusion chambers, Fig. 2, was developed and manufactured by Oxford Applied Research to implement the main advantage of the differential high-temperature mass spectrometry method: high reliability of determining the activity values of the components in the system under study [11, pp. 57–64; 37]. The main components of the evaporator are a molybdenum block of four effusion cells, a heating coil, and a positioning system that ensures alternate measurement of ion currents in the mass spectrum of the vapor above the samples in all effusion chambers during a single experiment. At a temperature of 1900 K, the apparatus operated steadily for 60 h throughout testing. The newly modified equipment was used to carry out thermodynamic studies of the $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ system [37] once again for comparison with the previously obtained data [40] presented in Tab. 1. During evaporation from four tungsten chambers, the evaporation processes and thermodynamic properties of the $\text{ZnO} - \text{P}_2\text{O}_5$ and $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ systems were studied in the temperature ranges of 1127–1380 K and 1415–1450 K, respectively. It should be noted that the val-

ues of thermodynamic properties of the $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ system, found for the first time using the mass spectrometric method, were in satisfactory agreement with the data obtained earlier using the method of exchange equilibria in slags [44].

Two modifications of the QMG 420 mass spectrometer were also carried out at HUT [45]. In the first modification of the device, a water-cooled evaporator chamber was made, into which an effusion cell was placed on an alundum holder and positioned by three micrometer screws attached through bellows. Electrical inputs were provided for powering the heater and for thermocouples. The vacuum furnace consisted of two concentric tubes made of tantalum foil, surrounded by molybdenum heat shields, Fig. 4.

Fig. 4. Evaporator chamber heater [45].

1 — tantalum tubes, 2 — molybdenum heat shields, 3 — molybdenum flanges, 4 — alundum insulating washers, 5 — copper holders for power supply

The heating rate of the cell could be set from 0 to 100 K/min and higher; the range of achievable temperatures was limited to 1820 K by the type of thermocouple used (Pt-PtRh, S-type). A Eurotherm 818 controller (Eurotherm Companies, UK) with an adjustment accuracy of ± 0.2 K was installed to set the temperature. A shutter blocking the molecular beam was used to separate the useful signal and the background. The ion source chamber, analyzer chamber, and evaporator chamber were evacuated by a single turbomolecular pump to a level of 10^{-7} – 10^{-8} mbar, and when changing the studied sample, the system was filled with ambient air. The vacuum furnace mounted on the lower flange of the evaporator chamber is also shown in Fig. 5 [45].

Fig. 5. General view of the evaporator [45].

Vacuum furnace and micrometer regulators mounted on the evaporator flange

To test the setup, Ag, CsCl, and Mg were evaporated. The obtained mass spectra, partial vapor pressures, and evaporation enthalpies were in good agreement with the literature data and recommended values. An assessment of the temperature gradient in the effusion chamber showed that the heating unevenness was no more than 5 K [45].

At the next stage, the improvements introduced made it possible to implement a method for directly comparing ion currents in vapor mass spectra, which turned out to be in demand for measuring the activities of components in the Mg – Cu system. A system of diaphragms ("collimator") was installed in the ion source, forming a thin molecular beam of about 1 mm

in diameter. The molybdenum block of three effusion cells, Fig. 6, was moveable, sequentially aligning the effusion holes with a diameter of 0.4 mm with the collimator axis. A sample of the Mg – Cu system was loaded into one of the cells, pure Mg was in the second, and CsCl or Ag, used as a pressure standard, was in the third.

Fig. 6. Molybdenum block of three effusion cells for differential mass spectrometry measurements by comparing ion currents in the mass spectra of vapor evaporating from each of the chambers

The correctness of the found values of the Gibbs energy (ΔG°_f) and the enthalpy of formation (ΔH°_f) of intermetallic compounds in the Mg – Cu system is illustrated in Tab. 2 by comparing with the data obtained earlier [46–49].

Tab. 2. Gibbs energy ΔG°_f and enthalpy ΔH°_f of formation of intermetallic compounds in the Mg – Cu system, kJ/mol [46–49]

The third modification of the experimental setup based on the QMG 420 mass spectrometer at HUT was carried out to solve the problem of reducing the emission of harmful gaseous substances from powders and slags in the process of continuous casting of steel [50, 51]. A.I. Zaitsev with colleagues [52] formulated the following tasks that need to be solved in the mass spectrometric analysis of this problem:

(a) the composition of the vapor should be determined in the case of a constant increase in temperature to simulate the industrial process;

(b) each experiment should be carried out for 5–15 h, records should be done of both ion currents in the mass spectra of the vapor of the system under study and background signals;

(c) the vacuum in the ion source should be improved by at least an order of magnitude to enable the measurement of such gaseous components as SiF₄, CO₂, CO and H₂O at room temperature.

It was for this purpose that the QMG 420 mass spectrometer was equipped with a computer-controlled three-position effusion chamber movement system for automatic continuous measurement of partial pressures above the sample and above two reference standards. The ion source evaporator chambers were separated and equipped with independent pumping systems. As a result, the vacuum in the analyzer chamber was constantly maintained at no worse than 10^{-8} – 10^{-9} mbar, which made it possible to measure ion currents in the mass spectra of SiF₄, CO₂, and H₂O vapor with a high degree of reliability [50].

In conclusion of this section, it is especially appropriate to note that at present the best domestic modification of the mass spectrometer for high-temperature studies is the device modified by M.A. Sheindlin and colleagues based on a time-of-flight mass spectrometer with laser evaporation [53, 54]. The potential capabilities of this device make it possible to significantly expand the temperature range of mass spectrometry thermodynamic studies of inorganic materials, which, within the framework of the classical Knudsen method, is limited, as a rule, to the possibilities of using tungsten chambers up to temperatures of 3000 K. However, in laser evaporation, the samples are heated by short laser pulses from the open surface of the sample. From this point of view, the choice of a time-of-flight high-speed mass spectrometer for identifying the composition of the gas phase is optimal. Laser evaporation and mass spectrometric analysis using the device and its modified versions were applied to study the evaporation and thermodynamics of the most refractory of existing materials, such as carbon, zirconium, hafnium, and tantalum carbides, as well as the Fe – Zr – O system up to a temperature of 5000 K were studied [55–60]. Perhaps, in the future, in order to develop the most correct approaches to obtaining reliable thermodynamic values when studying inorganic materials at such high temperatures under nonequilibrium conditions of evaporation from an open surface, it is advisable to use the methodological approaches recommended by J. Hastie [61].

PROSPECTS FOR MODIFICATION OF THE MTH-350 Г MASS SPECTROMETER FOR HIGH-TEMPERATURE THERMODYNAMIC RESEARCH

Current situation

Since the 1990s, there has been a pause in the development and production of Russian mass spectrometers [3], but thermodynamic studies of inorganic systems and materials by Russian scientists using high-temperature mass spectrometry methods have not been interrupted and continue to this day using an experimental base that is already largely outdated. These are mainly МИ 1201 mass spectrometers, re-equipped for high-temperature thermodynamic studies, manufactured by the SELMI plant (Ukraine) and individual surviving copies of the specialized MS-1301 device [62, 63]. It should be emphasized that for half a century, our domestic magnetic mass spectrometer MC-1301 for high-temperature thermodynamic studies has been worthily competing with similar devices used by foreign specialists in the field of high-temperature mass spectrometry, manufactured respectively by: HT-12-90 — by Nuclide Corp.; CEC-21-110B — CEC; RM-6K — Perkin-Elmer; 12-101A —

Bendix Corp. in the USA; MS-702R — AEI in the UK; CH-6 — Varian MAT in Germany; THN-208 — Thomson Huston CSF in France and JMS01-UBK — JEOL in Japan. Evidence of this is the significant volume of publications by domestic researchers on the thermodynamic properties and evaporation processes of inorganic systems and materials, carried out in recent years, compared with foreign researchers, as follows, for example, from the reviews [6, 7, 9, 31].

At present, the company Mass Spectrometry Instruments Ltd. in Great Britain produces a serial magnetic mass spectrometer for high-temperature mass spectrometric studies with a Knudsen effusion chamber [64]. The external appearance of this device is shown in Fig. 7.

Fig. 7. External appearance of a magnetic mass spectrometer for high-temperature thermodynamic studies using a Knudsen effusion chamber from Mass Spectrometry Instruments Ltd., UK [64]

Modification of МТИ-350 Г

Successful release of the domestic magnetic mass spectrometer МТИ-350 Г [2, 4, 5, 63] and its possible further modification for high-temperature thermodynamic studies of inorganic systems and materials opens up new prospects for the development of high-temperature mass spectrometry in our country.

Currently, in the laboratory of high-temperature chemistry of heterogeneous processes of the Branch of the National Research Center Kurchatov Institute, PNPI-ICS, a partial modification of the МТИ-350 Г mass spectrometer is being carried out for high-temperature thermodynamic studies of inorganic systems and materials. For this purpose, it is planned to equip the available magnetic analyzer of the МТИ-350 Г mass spectrometer with a high-temperature evaporator, an ion current recording system, and a measurement control system. The analyzer of this device provides 100% transmission of the ion beam to the ion receiver, and at an accelerating voltage of 10 kV, a resolution of 960 and the upper limit of the mass range according to the test results is equal to 600 a.m.u. [2, 4, 5] are provided. Thus, a sufficiently high resolution and sensitivity of the basic device allow us to expect an expansion of the range of problems solved on the created installation, including in-depth studies of high-entropy oxides, carbides, and oxycarbides, multicomponent oxide systems; and materials based on them: glasses, ceramics, coatings.

Let us consider the potential capabilities of the modification of the МТИ-350 Г device.

As a result of the modification, the new device will allow quantitative measurements of partial vapor pressures of substances that are gaseous at room temperatures, such as H₂O, CO₂, O₂, often present in the samples under study as impurities. When studying oxide systems and materials, the possibility of experimentally determining the partial pressures of O₂ and O will greatly facilitate the decoding of the mass spectra of vapor over oxide systems and materials, as well as obtaining the most reliable values of thermodynamic quantities. To implement this possibility, the diameter of the analyzed molecular beam (< 1 mm), entering the ion source from the evaporator chamber, as well as the size of the hole separating these two vacuum volumes, are reduced to a reasonable limit. For the same purpose, the device is equipped with sufficiently powerful vacuum pumps that ensure its differential pumping, and a molecular beam trap cooled with liquid nitrogen is provided.

Compared with the currently used MC-1301 and МИ-1201 mass spectrometers, the new device is expected to have significantly higher throughput due to continuous pump-out from the ion source, analyzer, and detector chambers, which was previously hard to implement in the above-mentioned types of mass spectrometers. The modified device is also planned to have a separating valve to avoid air leakage into the ion source when changing samples. Computerization of measurement of ion current in vapor mass spectra that occur during ionization of the corresponding gaseous molecules, as well as temperature adjustments, will significantly improve the quality of the experimental studies. At the first stage, the following changes will be introduced into the design of the МТИ-350 Г mass spectrometer. Two of the three standard magnetic discharge pumps will be replaced with turbomolecular pumps (Leybold 90i), and one more turbomolecular pump will be installed for high-vacuum pump-outs from the evaporator chamber. The orientation of the ionization box relative to the ion beam in the ion source in this modification is changed by 90°, since the optimal configuration is the vertical direction of the analyzed molecular beam. The orientation of the ion source magnet system is also changed accordingly. At the bottom, at the minimum possible distance from the ionization point, a water-cooled separation flange is installed, to which a removable evaporator chamber is connected through a Viton o-ring. A separation valve with a vacuum input and a molecular beam shut-off mechanism are also mounted on this flange.

In this modification of the МТИ-350 Г device, the evaporator consists of two chambers: a vacuum chamber with water cooling, in which a radiation heater is placed, and an effusion chamber. The radiation heater is in the form of a tube made of tantalum foil 50 or 100 μm thick and is similar to that shown in

Fig. 4. An effusion chamber is mounted on an aluminum or molybdenum holder, which can move in two directions to adjust the molecular beam axis. When using a W-Re thermocouple, the heating temperature is at least 2000 °C. Note that the space inside the heater is sufficient not only for a single but also for a double Knudsen effusion chamber with the ability to move it between the "standard" – "sample" positions, which makes it possible to implement the main advantages of the differential mass spectrometry method proposed by A. Buchler and J.L. Stauffer [65]. This method is currently widely used to measure the ratio of ion currents in vapor mass spectra when determining thermodynamic mixing functions in binary and multicomponent inorganic systems [6, 7, 9, 31].

The ion current recording system of the modified device consists of an electron multiplier and an electrometric amplifier. To expand the measurement range, a Faraday collector will also be used. The collector is introduced into the ion beam in front of the electron multiplier when switching to the direct measurement mode and using a special manipulator. The general appearance of the modified ion source is shown in Fig. 8, and the evaporator in cutaway view is shown in Fig. 9.

Fig. 8. Ion source of the modified mass spectrometer МТИ-350 Г with a pump-out system, vacuum gauge, and viewing window

Fig. 9. Cutaway view of ion source and evaporator of the modified МТИ-350 Г mass spectrometer.

1 — effusion chamber, 2 — heating element, 3 — heater power inputs, 4 — effusion chamber movement mechanism, 5 — water cooling jackets, 6 — separation valve, 7 — molecular beam damper, 8 — ionization box, 9 — ion optics electrodes, 10 — viewing window, 11 — oblique valve, 12 — ion source power connector, 13 — turbo-molecular pump

In case of successful implementation of the tasks of modifying the device at the first stage, it is planned to introduce a number of important improvements. In order to increase the temperature range of the studies, it is advisable to supplement the evaporator with an electron bombardment heating system and, accordingly, equip it with a high-temperature pyrometer. The technical characteristics of the device will also be significantly improved due to equipping the ion source with a cryogenic trap, developing the method of replacing the effusion cell when changing samples, adding a thermostating system to the ion current recording unit, and developing a separate additional high-temperature vacuum furnace unit for calcining the effusion chambers.

Prospective research tasks

Thus, the implementation of the main points of the planned program for modifying the МТИ-350 Г mass spectrometer will provide the possibility of intensive thermodynamic studies of inorganic systems and materials at a modern high scientific and methodological level. It should be noted that the study and prediction of the behavior of promising materials at high temperatures corresponds, in particular, to the priority directions of development of science, technology, and engineering of the Russian Federation, such as "Rational use of natural resources", "Energy efficiency, energy conservation, nuclear energy" and "Transport and space systems".

In recent years, for example, in accordance with the noted directions, considerable attention has been paid to high-entropy oxides as materials that are in high demand for the creation of ultra-high-temperature ceramics for new-generation high-temperature protective coatings [66], for oxygen storage [67], oxygen extraction from gas mixtures [68], for oxygen transfer in processes with chemical cycles [67, 69], and also for obtaining synthesis gas by oxidation of methane [70]. The most promising for these purposes is ceramics containing

$$\text{SrO} : \text{La}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = \\ = 0.14 : 0.06 : 0.27 : 0.27 : 0.27,$$

where the ratio of oxides is presented in molar fractions. When studying the SrO – ZrO₂ system as a component of this multicomponent system by means of the Knudsen mass spectrometric effusion method, the selective nature of the evaporation of its components at different temperatures was established, Fig. 10, and its thermodynamic description was given [71].

Fig. 10. Dependences of partial pressures of molecular forms of vapor over samples of the SrO – ZrO₂ system containing: (a) 90%mol. SrO and (b) 50%mol. SrO, on evaporation time and temperature [71]

A similar study was carried out for another component of the five-component system under consideration — for the FeO – TiO₂ system [72]. Fig. 11 shows the found values of FeO activity in melts of the FeO – TiO₂ system at a temperature of 1760 K, obtained by the Knudsen mass spectrometric effusion method during evaporation of samples containing 25, 35, and 45%mol. Fe₂O₃, and calculated using the Redlich – Kister and Wilson polynomials, as well as on the basis of the generalized lattice theory of associated solutions [72].

Fig. 11. Activities of FeO in melts of the FeO – TiO₂ system at T = 1760 K, obtained by the Knudsen mass spectrometric effusion method during evaporation of samples [72].

The samples contain: 25 (■), 35 (○) and 45 (Δ) mol.% Fe₂O₃.

Solid lines: activities of FeO (1, 2 and 5) and TiO₂ (3, 4 and 6), calculated respectively

1, 3 — by Redlich – Kister polynomials; 2, 4 — by Wilson polynomials, and 5, 6 — based on the generalized lattice theory of the associated solutions. Dash-dotted lines correspond to ideal melt behavior

Fig. 12 illustrates the capabilities of the high-temperature mass spectrometry method for determining excess entropy along with other thermodynamic properties in the FeO – TiO₂ system at a temperature of 1760 K.

Fig. 12. Excess Gibbs energy (1, 2 and 5), enthalpy of mixing (3) and excess entropy multiplied by temperature (4) in the FeO – TiO₂ system at 1760 K, obtained in the present work [72].

1 — calculated according to the Redlich – Kister polynomial; 2, 3 and 4 — calculated according to the Wilson polynomials; 5 — results of modeling based on the generalized lattice theory of associated solutions

The presented thermodynamic properties of the SrO – ZrO₂ and FeO – TiO₂ systems can be used for further modeling and development of high-entropy ceramics based on the SrO – La₂O₃ – TiO₂ – ZrO₂ – Fe₂O₃ system.

CONCLUSION

The presented brief review considers the problem of creating a commercial domestic magnetic mass spectrometer for high-temperature thermodynamic studies of inorganic systems and materials based on them, such as glasses, ceramics, coatings. The relevance of studying the processes of evaporation and thermodynamic properties of inorganic materials is dictated by the needs of modern materials science and high-temperature technologies, including nuclear energy, space, and aviation technology. The paper proposes one of the ways to solve this problem by modifying the currently mass-produced domestic mass spectrometer МТИ-350 Г.