



УДК 539.1,621.039.5,537.57

Академік НАН України Л. А. Булавін, Ю. О. Плевачук,  
В. М. Склярчук, член-кореспондент НАН України А. О. Омельчук,  
Н. В. Файдюк, Р. М. Савчук, І. І. Штаблавий, В. М. Вус

### Концентраційна залежність фізичних властивостей розплаву $\text{NaF-LiF-NdF}_3$

*У широкому температурному інтервалі, включаючи температуру плавлення, досліджено температурну залежність в'язкості та термоелектрорушійної сили розплавів  $\text{NaF-LiF-NdF}_3$  евтектичного та перитектичного складу. Показано, що незначна зміна концентрації компонентів іонної рідинної системи приводить до істотних змін в'язкості та термоелектрорушійної сили.*

Унікальні властивості низки матеріалів на основі фторидів лужних та рідкісноземельних металів стали основою для створення новітніх технологій, пов'язаних із виготовленням матриць для квантових генераторів, твердих електролітів, штучних люмінофорів [1], а також для створення сучасних технологій отримання рідкісноземельних елементів та сплавів на їхній основі [2]. Одним з основних методів отримання рідкісноземельних елементів є електроліз багатоконпонентних систем галогенідів лужних та рідкісноземельних металів [3], які в розплавленому стані утворюють іонні рідини [4]. На сьогодні фізичні властивості таких розплавів практично не досліджені. Є окремі публікації, що містять інформацію про в'язкість, електропровідність та термоелектрорушійну силу евтектичних складів потрійних систем  $\text{NaF-LiF-LaF}_3$  [5] та  $\text{NaF-LiF-NdF}_3$  [6] у розплавленому стані, а також про рентгеноструктурні дослідження вказаних розплавів [7].

Методами диференціально-термічного, хімічного та рентгенофазового аналізу встановлено [8], що в потрійній системі  $\text{NaF-LiF-NdF}_3$  утворюються подвійні сполуки  $\text{NaNdF}_4$  та  $\text{Na}_5\text{Nd}_9\text{F}_{32}$ , які плавляться інконгруентно.

Потрійна евтектика ( $E$ ) відповідає складу (% (мол.)):  $\text{NaF}$  (33,0)– $\text{LiF}$  (53,0)– $\text{NdF}_3$  (14,0) і має температуру плавлення  $(853 \pm 2)$  К. Перша перитектика ( $P_1$ ), що характеризує утворення сполуки  $\text{NaNdF}_4$ , має температуру плавлення  $(868 \pm 2)$  К і відповідає складу (% (мол.)):  $\text{NaF}$  (39,0)– $\text{LiF}$  (45,0)– $\text{NdF}_3$  (16,0). Друга перитектика ( $P_2$ ) має температуру плавлення  $(883 \pm 2)$  К і відповідає складу % (мол.):  $\text{NaF}$  (41,0)– $\text{LiF}$  (44,0)– $\text{NdF}_3$  (15,0).

© Л. А. Булавін, Ю. О. Плевачук, В. М. Склярчук, А. О. Омельчук, Н. В. Файдюк, Р. М. Савчук,  
І. І. Штаблавий, В. М. Вус, 2013

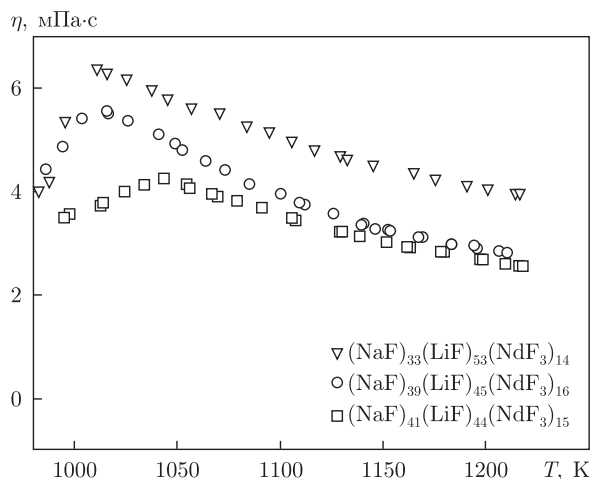


Рис. 1. Температурна залежність в'язкості розплавлених зразків евтектичного та перитектичного складів потрійної системи NaF–LiF–NdF<sub>3</sub>

Метою даної роботи є дослідження впливу концентрації компонентів розплаву на в'язкість та термоелектрорушійну силу евтектичного та перитектичних складів потрійної системи NaF–LiF–NdF<sub>3</sub>.

Для досліджень нами використані зразки зазначених вище складів, які виготовлені з відповідних ретельно зневоднених реактивів кваліфікації “ч. д. а.” або “х. ч.” у платинових тиглях в атмосфері аргону шляхом їх плавлення при температурі 1100 К.

Температурну залежність в'язкості досліджували методом згасаючих крутильних коливань за методикою Швидковського [9] на установці, описаній в [10]. Досліджувані зразки по черзі вміщували в контейнер установки та нагрівали до максимальної температури експерименту  $T_{\max} = 1300$  К. Далі за умов термостатування зразки охолоджували. Знайдені значення в'язкості як функції температури для всіх трьох зразків наведено на рис. 1.

З даних на рис. 1 видно, що для кожного із досліджених зразків існує певна температура, нижче якої знайдене експериментально значення в'язкості не збільшується зі зменшенням температури. Для зразка *E* вона становить  $T_E^\eta = (1005 \pm 5)$  К, для зразка *P*<sub>1</sub> —  $T_{P_1}^\eta = (1010 \pm 5)$  К і, нарешті, для зразка *P*<sub>2</sub> вона дорівнює  $T_{P_2}^\eta = (1045 \pm 5)$  К. Слід зазначити, що різниця між виявленими характеристичними температурами та температурами плавлення досліджених зразків *E*, *P*<sub>1</sub> та *P*<sub>2</sub> в межах похибки експерименту приблизно однакова. Наявність таких особливих точок, які розташовані вище температур плавлення зразків приблизно на (150–160) К, легко пояснити тим, що нижче вказаних температур розплав у разі охолодження перестає бути однорідним. Розплав знаходиться в нерівноважному стані, який обумовлений динамікою розкладу подвійних сполук NaNdF<sub>4</sub> та Na<sub>5</sub>Nd<sub>9</sub>F<sub>32</sub>. Подібні аномальні температурні залежності в'язкості спостерігалися [11] раніше і для інших неоднорідних рідинних систем. У цьому випадку формули, які дозволяють знайти в'язкість за допомогою методу згасаючих коливань циліндра, що заповнений однорідною рідиною за методикою Швидковського [10], не є правомірними.

Зауважимо, що при будь-якій температурі в'язкість розчину евтектичного складу більша за в'язкість розчину першого перитектичного складу, яка, в свою чергу, більша за в'яз-

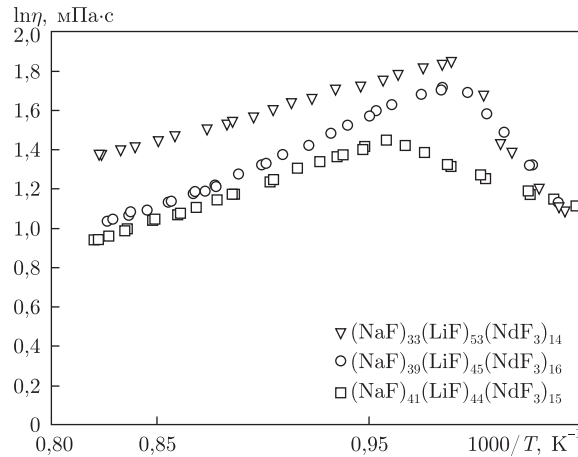


Рис. 2. Температурна залежність в'язкості розплавів NaF–LiF–NdF<sub>3</sub> за Ареніусом

кість розчину другого перитектичного складу. Вище вказаних температур  $T_E^\eta$ ,  $T_{P_1}^\eta$ ,  $T_{P_2}^\eta$  температурна залежність в'язкості відповідних зразків апроксимувалася рівнянням Ареніуса

$$\eta = \eta_0 e^{Q/RT}, \quad (1)$$

де  $Q$  — енергія активації в'язкої течії розплаву.

На рис. 2 наведено температурну залежність в'язкості досліджених розплавів у логарифмічному масштабі. Обробка експериментальних даних методом найменших квадратів дала такі енергії активації в'язкої течії досліджених зразків:  $Q_1 = 21 \pm 3$  кДж/моль — для евтектичного складу,  $Q_2 = 37 \pm 3$  кДж/моль — для складу першої перитектики,  $Q_3 = 32 \pm 3$  кДж/моль для складу другої перитектики.

Аналіз температурної залежності в'язкості досліджених зразків показав, що склад досліджених зразків істотно впливає на в'язкість іонного розплаву даної потрійної системи в усьому дослідженому інтервалі температур. Причому навіть незначна зміна концентрації фторидів неодиму та літію (приблизно в межах декількох мольних процентів) приводить до зміни в'язкості в 1,5 раза.

Вимірювання термоелектрорушійної сили виконано нами за стандартною методикою [12] шляхом створення різниці температур (10–20) К вздовж зразка. Температуру та електроорушійну силу визначали за допомогою вольфрам-ренієвих термопар WRe 5/20.

Залежність коефіцієнта термоелектрорушійної сили  $S$  від температури для трьох досліджених зразків наведено на рис. 3. Для кожного зразка при нагріванні від температури плавлення на (50–70) К термоелектрорушійна сила зменшується від величини  $S \approx 1000$  мкВ/К до нуля, потім стає величиною від'ємною і при подальшому нагріванні (приблизно через 50 К) досягає мінімального значення  $\sim (-1000$  мкВ/К), після чого починає плавно зростати. На відміну від системи NaF–LiF–LaF<sub>3</sub> [5], далі у всьому досліджуваному інтервалі температур  $S(T)$  залишається від'ємною величиною.

Зауважимо, що незначні зміни концентрації ( $\sim 1\%$ ) відповідних компонент рідинної системи приводять до досить значної зміни в залежностях  $S(T)$ . Так, перехід від однієї перитектики до іншої приводить до зміщення мінімуму температурної залежності термоелектрорушійної сили приблизно на 50 К.

Аналіз рис. 3 показує, що на залежностях  $S(T)$  існують особливі точки, при яких змінюється знак температурної похідної  $dS/dt$  — це точки мінімуму  $S(T)$  при температурах

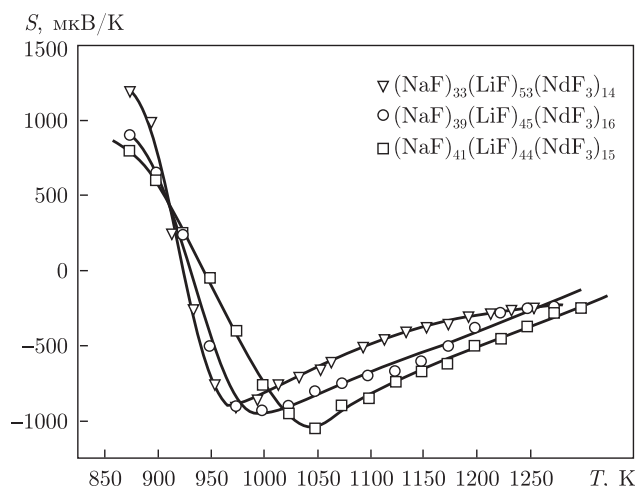


Рис. 3. Температурна залежність коефіцієнта термоелектрорушійної сили розплавлених зразків евтектичного та перитектичного складів потрійної системи NaF–LiF–NdF<sub>3</sub>

$T_1^S = (970 \pm 5) \text{ K}$ ,  $T_2^S = (990 \pm 5) \text{ K}$ ,  $T_3^S = (1040 \pm 5) \text{ K}$ , відповідно для зразка евтектичного складу та двох зразків перитектичного складу.

На нашу думку, однією з причин особливої поведінки і великих абсолютних значень термо-ЕРС ( $\sim 1000 \text{ мкВ/К}$ ) порівняно з аналогічними величинами для розплавлених металів ( $\sim 10 \text{ мкВ/К}$ ) і напівпровідників ( $\sim 100\text{--}200 \text{ мкВ/К}$ ) є перенос тепла іонами, що може давати істотний внесок в термо-ЕРС. Цей внесок може бути чутливим до іонно-молекулярної структури досліджених сольових розплавів [13].

Зауважимо, що досліджені іонні рідинні системи є полігенними розчинами і містять цілий набір частинок та атомів різного сорту. Значення термо-ЕРС  $S(T)$  в таких іонних рідинних системах може бути проаналізовано за формулою, яку легко отримати з [13]

$$S = \frac{1}{e_0 T} \sum \frac{Q_i^+}{z_i} t_i^+ - \frac{1}{e_0 T} \sum \frac{Q_i^-}{z_i} t_i^- - \frac{Q_e^-}{e_0 T} t_e + A, \quad (2)$$

де  $e_0$  — заряд електрона;  $Q_i^+$  — теплота переносу  $i$ -го позитивного іона;  $Q_i^-$  — теплота переносу  $i$ -го негативного іона;  $Q_e^-$  — теплота переносу електрона;  $z_i$  — зарядове число іона;  $t_i^+$  — парціальний внесок в перенесений заряд  $i$ -го типу позитивного іона;  $t_i^-$  — парціальний внесок в перенесений заряд  $i$ -го типу негативного іона;  $t_e$  — парціальний внесок електронів у перенесений заряд;  $A$  — константа для даної іонної рідинної системи, якої можна позбутися, записавши різницю рівнянь для двох зразків з різною, але близькою концентрацією компонентів дослідженого розплаву.

Як випливає з формули (2), знак термо-ЕРС для кожної температури визначається як величиною теплоти переносу заряджених частинок, так і парціальним внеском певної зарядженої частинки в перенесений заряд. Формула (2) дозволяє проаналізувати поведінку термо-ЕРС в особливих точках, а саме: при  $S = 0$  та при  $dS/dT = 0$ .

Таким чином, проведені дослідження температурних залежностей в'язкості та термоелектрорушійної сили рідинної іонної системи NaF–LiF–NdF<sub>3</sub> для зразків евтектичного та перитектичних складів в інтервалі від температур плавлення  $\sim (850 \div 880) \text{ K}$  до температури  $\sim 1300 \text{ K}$  показали, що для різних концентрацій компонент системи залежності  $S(T)$  і  $\eta(T)$  мають подібну форму, але значно відрізняються за ве-

личною. Так, зміна концентрації розплаву від перитектичного складу  $P_2$  до евтектичного  $E$  веде до зміни в'язкості іонної рідинної системи в 1,5 раза. Для вказаних трьох зразків знайдено температури, при яких відбувається зміна знака похідної від термо-ЕРС за температурою, — точки мінімуму  $S(T)$ . Показано, що в межах похибки експерименту знайдені температури збігаються з температурами, нижче яких рідинні іонні системи  $\text{NaF-LiF-NdF}_3$  евтектичного та перитектичного складів перестають бути однорідними рідинними системами. На нашу думку, існування температурного інтервалу неоднорідності (130–160) К дослідженої рідинної системи може бути пояснено динамікою інконгруентного розкладу подвійних сполук  $\text{NaNdF}_4$  та  $\text{Na}_5\text{Nd}_9\text{F}_{32}$ .

1. Кузнецов С. В., Осико В. В., Ткаченко Е. А., Федоров П. П. Неорганические наноксиды и наноконпозицы на их основе // Усп. химии. – 2006. – **75**, № 12. – С. 1193–1211.
2. Редкоземельные элементы. Технология и применение / Под ред. Ф. Виллани / Пер. с англ. – Москва: Металлургия, 1985. – 376 с.
3. Ковалевский В. А., Шимаков В. И. Электропроводность расплавленных смесей эвтектики  $\text{LiCl-KCl}$  с хлоридами редкоземельных элементов // Журн. физ. химии. – 2011. – **85**, № 1. – С. 141–145.
4. Булавін Л. А. Нейтронна діагностика рідкого стану. – Чорнобиль: Ін-т проблем безпеки АЕС, 2012. – 532 с.
5. Плевачук Ю. О., Склярчук В. М., Штаблавий І. І. та ін. Фізичні властивості рідинної системи, що утворилась після плавлення евтектики  $\text{NaF-LiF-LaF}_3$  // Ядерна фізика та енергетика. – 2012. – **13**, № 2. – С. 153–159.
6. Bulavin L., Plevachuk Yu., Sklyarchuk V. et al. Physical properties of liquid  $\text{NaF-LiF-LaF}_3$  and  $\text{NaF-LiF-NdF}_3$  eutectic alloys // J. Nuclear Materials. – 2013. – **433**, Iss. 1–3. – P. 329–333.
7. Сокольский В. Э., Ройк А. С., Казимиров В. П. и др. Структура эвтектики  $\text{NaF-LiF-LaF}_3$  в твердом и расплавленном состоянии // Неорган. материалы. – 2012. – **48**, № 4. – С. 416–422.
8. Faidyuk N. V., Savchuk R. M., Fedorov Ia. V. Interaction in the system  $\text{NaF-LiF-NdF}_3$  // Book of poster abstracts 24-th EUCHEM 2012. – Molten Salts and Ionic Liquids Conference. – August 5–10, 2012. – Newport, UK. – 2012. – P. 95.
9. Шведковский Е. Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. – Москва: Гостехиздат, 1955. – 312 с.
10. Булавін Л. А., Плевачук Ю. О., Склярчук В. М. Критичні явища розшарування в рідинах на Землі та в Космосі. – Київ: Наук. думка, 2011. – 280 с.
11. Регель А. Р., Глазов В. М. Физические свойства электронных расплавов. – Москва: Наука, 1980. – 294 с.
12. Булавін Л. А., Соколовський Б. І., Плевачук Ю. О., Склярчук В. М. Перехід метал-неметал в іонно-електронних рідинах. – Київ: АСМІ, 2008. – 320 с.
13. Катлер М. Жидкие полупроводники. – Москва: Мир, 1980. – 256 с.
14. Белащенко Д. К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. – Москва: Атомиздат, 1970. – 396 с.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка  
Львівський національний університет  
ім. Івана Франка  
Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшло до редакції 01.04.2013

Академик НАН Украины Л. А. Булавин, Ю. А. Плевачук, В. М. Склярчук,  
член-корреспондент НАН Украины А. О. Омельчук, Н. В. Файдюк,  
Р. Н. Савчук, І. І. Штаблавий, В. М. Вус

**Концентрационная зависимость физических свойств расплава  
NaF–LiF–NdF<sub>3</sub>**

*В широком температурном интервале, включая температуру плавления, исследована температурная зависимость вязкости и термоэлектродвижущей силы расплавов NaF–LiF–NdF<sub>3</sub> эвтектического и перитектического составов. Показано, что незначительное изменение концентрации компонентов ионной жидкостной системы приводит к существенным изменениям вязкости и термоэлектродвижущей силы.*

Academician of the NAS of Ukraine L. A. Bulavin, Yu. A. Plevachuk,  
V. M. Sklyarchuk, Corresponding Member of the NAS of Ukraine A. O. Omelchuk,  
N. V. Faidiuk, R. M. Savchuk, I. I. Shtablavyj, V. M. Vus

**Concentration dependence of physical properties of NaF–LiF–NdF<sub>3</sub>  
melt**

*The temperature dependence of the viscosity and the thermoelectromotive force of NaF–LiF–NdF<sub>3</sub> melts in eutectic and peritectic compositions has been investigated in a wide range of temperatures including the melting temperature. It has been shown that a small variation of concentrations of ionic liquid system components leads to substantial changes of the viscosity and the thermoelectromotive force.*