

Н.В. Файдюк, Р.М. Савчук, А.О. Омельчук

## ПОВЕДІНКА ТРИФТОРИДУ ЛАНТАНУ В РОЗПЛАВАХ ФТОРИДІВ НАТРІЮ, ЛІТІЮ ТА ЦИРКОНІЮ

Диференційно-термічним (ДТА) та рентгенофазовим (РФА) методами аналізу, а також ІЧ-спектроскопії досліджено хімічну поведінку трифториду лантану в бінарних системах складу (% мол.) NaF(0.39)—LiF(0.61) та LiF(0.50)—ZrF<sub>4</sub>(0.50). Встановлено, що із збільшенням концентрації LaF<sub>3</sub> температура плавлення досліджуваної суміші підвищується і наближається до температури плавлення чистого трифториду РЗЕ. Виявлено утворення сполуки складу NaLaF<sub>4</sub>. Фторид літію з трифторидом лантану не взаємодіє. Встановлено, що суміш складу (% мол.): NaF(0.43)—LiF(0.42)—LaF<sub>3</sub>(0.15) відповідає евтектиці і має температуру плавлення приблизно 580—590 °С, що узгоджується з результатами модельних розрахунків.

Широкое використання сполук рідкісноземельних металів (РЗЕ) у таких галузях промисловості, як хімічній, металургійній, атомній, оптичній [1], обумовлює інтерес науковців до більш загального дослідження фізико-хімічних перетворень у багатокомпонентних системах. На теперішній час найбільш вивченими є хлоридні, бромідні системи [2—4], тоді як інформація про фторидні суміші вкрай обмежена. Не досліджені фазові перетворення в три- та чотирьохкомпонентних системах, які б стали, наприклад, у нагоді при моделюванні поведінки продуктів ядерних реакцій в розплавлено-сольових паливних композиціях ядерних реакторів нового покоління [5], не вивчено утворення сполук нижчих ступенів окиснення, їх вплив на фізико-хімічні властивості матеріалів на їх основі тощо. Зважаючи на це, вивчення хімічної поведінки фторидів рідкісноземельних металів у багатокомпонентних системах є актуальною та прикладною задачею сьогодення.

Раніше [6] було показано, що наявність у суміші NaF—LiF до 50 % мас. трифториду лантану зменшує температуру плавлення до 625 °С, тоді як збільшення концентрації LaF<sub>3</sub> до 70—75 % мол. приводить до підвищення температури плавлення, що наближається до температури плавлення LaF<sub>3</sub>. Виявлено, що при збільшенні тривалості витримки до 20—25 год при температурі 1000 °С у суміші складу (% мол.) NaF—LiF—LaF<sub>3</sub> (70—75) спостерігається утворення білих кристалів, які за результатами рентгенофазового аналізу відповідають сполуці NaLaF<sub>4</sub> [7].

У даному повідомленні приведені результати досліджень хімічної поведінки трифториду лантану в розплаві фторидів натрію, літію та цирконію.

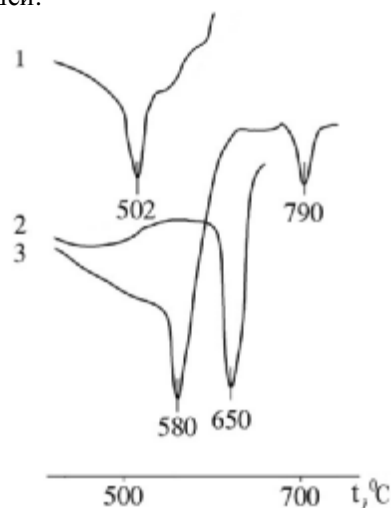
Взаємодію в системі NaF—LiF—LaF<sub>3</sub> досліджували методом диференціально-термічного аналізу на дериватографі Q-1500 в атмосфері аргону.

© Н.В. Файдюк, Р.М. Савчук, А.О. Омельчук, 2008

Швидкість нагрівання досліджуваних зразків складала 5—10 град/хв. Рентгенофазовий аналіз (РФА) виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з CuK<sub>α</sub>-випромінюванням методом порошку. В дослідженнях використовували відповідні реактиви кваліфікації ч.д.а., х.ч.

Синтез досліджуваних зразків проводили в корундових чи скловуглецевих тиглях в атмосфері аргону, температура експерименту не перевищувала 700—980 °С. Відпал зразків масою 0.5—0.6 г здійснювали в інтервалі температур 625—650 °С протягом 5—10 год.

Хімічну поведінку трифториду лантану в розплаві фторидів лужних металів та цирконію вивчали на фоні попередньо приготовлених сумішей (% мол.) NaF(0.39)—LiF(0.61), температура плавлення якої складала 650 °С [8], LiF(0.50)—ZrF<sub>4</sub>(0.50) — 502 °С [9] (рисунок), чи попередньо зневоднених вихідних компонентів досліджуваних сумішей.



Криві нагрівання сумішей (% мол.): 1 — LiF(50)—ZrF<sub>4</sub>(50); 2 — NaF(39)—LiF(61); 3 — NaF(0.43)—LiF(0.42)—LaF<sub>3</sub>(0.15).

Т а б л и ц я 1

Результати рентгенофазового аналізу досліджуваних сумішей (% мол.)

NaF(0.43)—LiF(0.42)—LaF <sub>3</sub> (0.15)			LiF—ZrF <sub>4</sub> —LaF <sub>3</sub> (C <sub>LaF<sub>3</sub></sub> =0.05)			
Експериментальні дані	Літературні дані [10]		Експериментальні дані	Літературні дані [10]		
	LiF	NaLaF <sub>4</sub>		ZrF <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	LaZrF <sub>7</sub>
5.36 (66)	—	5.37 (65)	6.08 (12)	6.09 (25)	—	—
3.10 (100)	—	3.10 (100)	4.65 (26)	—	4.63 (25)	—
2.67 (12)	—	2.68 (16)	4.31 (100)	—	4.30 (100)	—
2.40 (14)	—	2.40 (20)	3.95 (20)	—	—	3.95 (40)
2.32 (25)	2.32 (95)	—	3.90 (23)	3.88 (100)	—	—
2.19 (52)	—	2.19 (90)	3.45 (17)	3.43 (100)	—	3.45 (71)
2.02 (18)	2.01 (100)	2.02 (16)	3.26 (55)	3.27 (50)	—	—
1.90 (12)	—	1.91 (16)	3.15 (69)	—	3.15 (100)	—
1.78 (44)	—	1.78 (80)	3.08 (10)	3.10 (30)	—	—
1.63 (10)	—	1.62 (16)	2.48 (10)	2.48 (5)	2.48 (15)	2.49 (72)
1.54 (9)	—	1.54 (12)	2.19 (45)	—	2.18 (60)	—
1.42 (7)	1.42 (48)	—	2.15 (18)	2.14 (5)	2.15 (20)	—
1.38 (9)	—	1.38 (20)	2.06 (16)	—	—	2.05 (15)
1.16 (11)	1.16 (11)	—	2.04 (19)	—	2.04 (20)	2.04 (65)
			1.95 (23)	1.96 (25)	1.94 (25)	—
			1.92 (15)	1.93 (25)	—	—
			1.90 (16)	1.91 (50)	—	—
			1.70 (35)	—	1.70 (30)	—
			1.63 (16)	—	1.63 (16)	—
			1.58 (12)	—	1.58 (10)	—
			1.53 (19)	—	1.54 (10)	—
			1.46 (8)	—	—	1.46 (18)

На кривих нагрівання досліджуваних зразків системи NaF—LiF—LaF<sub>3</sub>, в яких концентрація трифториду лантану становила від 10 до 70 % мол., в інтервалі температур 570—800 °С реєстрували ендоефект плавлення вихідної суміші та ендоефект, який, очевидно, вказує на температурну область стійкості сполуки NaLaF<sub>4</sub>. Помічено, що температура даних термоэффектів зростає із збільшенням концентрації трифториду лантану в системі і наближається до температури плавлення LaF<sub>3</sub>.

РФА продуктів взаємодії показав (табл. 1), що основними компонентами досліджуваних зразків є сполука, що відповідає формулі NaLaF<sub>4</sub> з параметрами кристалічної ґратки  $a=6.181$ ,  $c=9.54$  Å, що добре узгоджується з літературними даними [10] та фторид літію, що не реагує з LaF<sub>3</sub>. Порівняння результатів аналізу зразків з різним вмістом трифториду рідкісноземельного металу підтверджує висунуті нами раніше припущення про те, що температура плавлення сумішей, кон-

центрація трифториду РЗЕ в яких становила близько 70—75 % мол., наближається до температури плавлення чистого LaF<sub>3</sub>.

Заміна катіону натрію на цирконій не впливає на хімічні перетворення в досліджуваних системах, що підтверджується результатами РФА зразків системи LiF—ZrF<sub>4</sub>—LaF<sub>3</sub> (табл. 1). Фторид лантану утворює складні сполуки лише з тетрафторидом цирконію. Таку хімічну інертність фториду літію по відношенню до трифториду РЗЕ можна пояснити тим, що катіон літію серед лужних металів має найменший радіус, а значить, найбільшу поляризуючу здатність. Дана обставина не сприяє формуванню комплексних аніонів [LnF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. На рентгенограмах продуктів взаємодії, окрім вихідних реагентів, також ідентифіковано сполуки змінного складу Li<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, Li<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub>, LaZrF<sub>7</sub>. На основі літературних [3, 11] та отриманих експериментальних даних було теоретично розраховано можливий склад та температуру плавлен-

ня потрійної евтектичної суміші NaF—LiF—LaF<sub>3</sub>. Методом ДТА встановлено (табл. 2), що суміш складу (% мол.) NaF(0.43)—LiF(0.42)—LaF<sub>3</sub>(0.15) має температуру плавлення приблизно 580—590 °С. Основними складовими цієї суміші є фторид літію та NaLaF<sub>4</sub>. На кривих нагрівання (охолодження), в області температур 580—600 °С реєстрували ендоефекти плавлення (кристалізації) досліджуваної суміші та термоэффекти, що пов'язані з фазовими переходами сполуки NaLaF<sub>4</sub>, які спостерігаються при температурі 785—800 °С (рисунок, крива 3).

#### Т а б л и ц я 2

##### Результати ДТА системи NaF—LiF—LaF<sub>3</sub>

Досліджувані розрізи (% мол.)			t, °C
NaF	LiF	LaF <sub>3</sub>	
0.73	0.00	0.27	740
0.64	0.10	0.26	630
0.50	0.25	0.25	610
0.45	0.35	0.20	600
0.42	0.43	0.15	580
0.36	0.44	0.20	600
0.27	0.50	0.23	610
0.20	0.60	0.20	630
0.08	0.70	0.22	650
0.00	0.79	0.21	770

Таким чином, у ході виконаних експериментальних досліджень поведінки трифториду лантану в розплаві фторидів натрію, літію та цирконію встановлено, що в дослідженому концентраційному інтервалі фториду РЗЕ основними сполуками є NaLaF<sub>4</sub> та LiF. Встановлено, що із збільшенням концентрації LaF<sub>3</sub> температура плавлення досліджуваної суміші підвищується і наближається до температури плавлення чистого трифториду РЗЕ. Експериментально підтверджено, що суміш складу (% мол.) NaF(0.43)—LiF(0.42)—LaF<sub>3</sub>(0.15) має температуру плавлення приблизно 580—590 °С, що відповідає виконаним теоретичним розрахункам складу потрійної евтектичної точки.

**РЕЗЮМЕ.** Дифференціально-термічним (ДТА) і рентгенофазовим (РФА) методами аналізу, а також

ИК-спектроскопії досліджено хімічне поведіння трифториду лантана в бінарних системах складу (% мол.) NaF(0.39)—LiF(0.61) і LiF(0.50)—ZrF<sub>4</sub>(0.50). Установлено, що з увеличенням концентрації LaF<sub>3</sub> температура плавлення суміші зростає і наближається до температури плавлення чистого трифториду РЗЕ. Зафіксовано утворення сполуки складу NaLaF<sub>4</sub>. Фторид літію з трифторидом лантана не взаємодіє. Установлено, що суміш складу (% мол.) NaF(0.43)—LiF(0.42)—LaF<sub>3</sub>(0.15) відповідає евтектиці і має температуру плавлення приблизно 580—590 °С, яка відповідає результатам модельних розрахунків.

**SUMMARY.** The chemical behavior of lanthanum trifluoride in binary systems of the compositions (% mol.): NaF(0.39)—LiF(0.61) and LiF(0.50)—ZrF<sub>4</sub>(0.50) has been studied by differential thermal (DTA) and X-ray phase analysis (XPA), and IR spectroscopy. It has been found that the melting temperature of mixture increases with increasing LaF<sub>3</sub> concentration and approaches the melting temperature of pure RE trifluoride. The formation of NaLaF<sub>4</sub> compound has been established. Lithium fluoride does not interact with lanthanum trifluoride. It has been found that the mixture of the composition (% mol.) NaF(0.43)—LiF(0.42)—LaF<sub>3</sub>(0.15) corresponds of eutectic and has a melting temperature of ~580—590 °C, which agrees with the results of model calculation.

1. Халиев В.Д., Богданов В.Л. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. -1991. -**36**, № 5. -С. 81—90.
2. Тимухин Е.В., Зинченко В.Ф., Еремін О.Г. и др. // Журн. неорган. химии. -2007. -**52**, № 6. -С. 999—1004.
3. Федоров П.П. // Там же. -1999. -**44**, № 11. -С. 1792—1818.
4. Корнев Ю.М., Антипов П.И., Новоселова А.В. // Там же. -1980. -**25**, № 5. -С. 1255—1260.
5. Bowman C.D. // Proceed. III Intern. Conf. of Accelerator-Driven Transmutation Technologies. -Praha, June 7—11, 1999.
6. Савчук Р.М., Нагорний П.Г., Компаніченко Н.М., Омельчук А.О. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 10. -С. 69—73.
7. Файдюк Н.В., Савчук Р.М., Омельчук А.О. // Там же. -2007. -**73**, № 5. -С. 16—19.
8. Бергман А.Г., Дергунов Е.П. // Докл. АН СССР. -1941. -**31**. -С. 752—753.
9. Диаграммы плавкости солевых систем / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. -М.: Изд-во Металлургия, 1977. -Т. II.
10. Powder Diffraction File Completed by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards. // Amer. Soc. for Testing Materials (ASTM). -Philadelphia, 1989.
11. Van der Meer J.P.M., Konings R.J.M., Jacobs M.H.G., Oonk H.A.J. // J. Nuclear Materials. -2004. -**335**. -P. 345—352.