



УДК 539.1,621.039.5,537.57

© 2012

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

### Фізичні властивості розплавів евтектик $\text{NaF-LiF-LaF}_3$ та $\text{NaF-LiF-NdF}_3$

*Наведено результати експериментального дослідження в'язкості, електропровідності, термоелектрорушійної сили в інтервалі температур  $(580-1000)^\circ\text{C}$  іонних рідинних сумішей, які утворюються після плавлення евтектик  $\text{NaF-LiF-LaF}_3$  та  $\text{NaF-LiF-NdF}_3$ . Знайдено, що при температурі  $(675 \pm 5)^\circ\text{C}$  температурний коефіцієнт термоелектрорушійної сили іонної суміші  $\text{NaF-LiF-LaF}_3$  змінює знак на протилежний, а для іонної суміші  $\text{NaF-LiF-NdF}_3$  відповідне значення температури становить  $(700 \pm 5)^\circ\text{C}$ . Встановлено, що при температурі  $(750 \pm 5)^\circ\text{C}$ , при якій змінюється знак термоелектрорушійної сили, спостерігається пік температурної залежності електропровідності розплаву евтектичного складу з лантаном. Для розплаву  $\text{NaF-LiF-NdF}_3$  термоелектрорушійна сила змінює знак при  $650^\circ\text{C}$ . В'язкість цієї іонної рідинної системи сягає максимального значення при  $(730 \pm 5)^\circ\text{C}$ . Показано, що температурні залежності в'язкості досліджених систем добре узгоджуються з результатами їх електрофізичних досліджень. Результати роботи можуть бути використані при підборі бланкета для рідинносольових реакторів.*

Ядерна енергетика четвертого покоління передбачає будівництво комплексів, що включатимуть реактори різного цільового призначення: генерації електроенергії, глибокого випалювання збройових ізотопів та довгоживучих радіоактивних ізотопів, виробництва екологічно чистого палива — водню [1]. Серед таких реакторів чинне місце займають реактори-трансмутатори. Придатним середовищем для реалізації такої трансмутації є розплавлені сольові паливні суміші (бланкети), які і дали назву одному із типів реакторів четвертого покоління — рідинносольові реактори [2].

Основу бланкета рідинносольових реакторів можуть складати фториди лужних металів — літію та натрію, фазові діаграми подвійних систем  $\text{LiF-LaF}_3$  і  $\text{NaF-LaF}_3$ , досліджені в роботі [3].

Метою даної роботи є вивчення фізичних властивостей іонних рідинних систем, що утворилася після плавлення евтектик  $\text{NaF-LiF-LaF}_3$  та  $\text{NaF-LiF-NdF}_3$ .

**Методи дослідження та матеріали.** Раніше було показано [4], що система  $\text{NaF-LiF-LaF}_3$  характеризується наявністю двох потрійних нонваріантних точок: евтектики % (мол.)  $\text{NaF}(44,0)\text{-LiF}(42,0)\text{-LaF}_3(14,0)$  з температурою плавлення  $(580\pm 2)^\circ\text{C}$  та перитектики % (мол.)  $\text{NaF}(45,0)\text{-LiF}(39,0)\text{-LaF}_3(16,0)$  з температурою плавлення  $(595\pm 2)^\circ\text{C}$ . Методом високотемпературної рентгенівської дифрактометрії встановлено, що основу потрійної евтектики системи  $\text{NaF-LiF-LaF}_3$  у кристалічному стані в інтервалі температур  $(25\text{-}550)^\circ\text{C}$  складають  $\text{NaLaF}_4$  з інконгруентним характером плавлення, а також  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$  [5].

На відміну від системи  $\text{NaF-LiF-LaF}_3$ , в системі  $\text{NaF-LiF-NdF}_3$  є дві перитектичні точки, які розміщені на невеликому концентраційному проміжку і мають приблизно однакові температури плавлення. При температурі  $(595\pm 2)^\circ\text{C}$  в системі є перитектична точка, яка відповідає складу % (мол.)  $\text{NaF}(41,0)\text{-LiF}(44,0)\text{-NdF}_3(15,0)$ . Друга перитектична концентрація має склад  $\text{NaF}(39,0)\text{-LiF}(45,0)\text{-NdF}_3(16,0)$  та температуру плавлення  $(610\pm 2)^\circ\text{C}$ . Суміш складу  $\text{NaF}(33,0)\text{-LiF}(53,0)\text{-NdF}_3(14,0)$  відповідає евтектиці і має температуру плавлення  $(580\pm 2)^\circ\text{C}$ .

Для синтезу зразків ми використовували фториди натрію, літію (марки “х. ч.”), трифторид лантану та неодиму (марки “ч.”).

Дослідження фізичних властивостей іонних та іонно-електронних рідин [6] пов’язано із значними труднощами. Розплави фторидних сольових сумішей є агресивними, що викликає корозію вимірювальних комірок, конструкційних елементів, електронзондів [7]. Істотними також є проблеми, викликані високою токсичністю досліджуваних зразків і високим тиском їхніх насичених парів [8]. Однією з основних проблем експериментальних досліджень розплавів при високих температурах є забезпечення стабільності хімічного складу досліджуваного розплаву. Для уникнення випаровування, що призводить до порушення стехіометрії, вимірювання проводилося під надлишковим тиском аргону [9].

Щоб вивчити електропровідність та термоелектрорушійну силу іонної рідинної суміші, що утворилася після плавлення евтектик  $\text{NaF-LiF-LaF}_3$  та  $\text{NaF-LiF-NdF}_3$ , проводилися експерименти на установці з камерою високого тиску [10]. Для комплексних вимірювань електропровідності  $\sigma$  (відносна похибка до 2%) і термоерс  $S$  (відносна похибка до 5%) досліджуваного розплаву під тиском аргону у широкому інтервалі температури ми використали багатозонні комірки з нітриду бору з графітовими електродами. Застосування такої комірки дає можливість вилучити ту складову похибки вимірювання  $\sigma$ , яка виникає внаслідок проникнення досліджуваного розплаву в керамічний корпус вимірювальної комірки [10].

Вимірювання термоерс сили виконано нами за стандартною методикою [10] шляхом створення різниці температури  $(10\text{-}20)^\circ\text{C}$  вздовж зразка. Температура вимірювалася за допомогою вольфрам-ренієвих термопар  $\text{WRe5/20}$ . Спай термопар повинен перебувати в об’ємі графіту для її захисту від агресивного середовища. Окремі електроди  $\text{WRe20}$  використовувалися як потенціальні зонди у випадку вимірювання електропровідності.

Температурна залежність в’язкості іонної рідинної суміші, що утворюється після плавлення евтектик  $\text{LiF-NaF-LaF}_3$  та  $\text{NaF-LiF-NdF}_3$ , вивчалася за допомогою віскозиметра методом згасаючих крутильних коливань циліндра [11], заповненого рідиною.

При дослідженні в’язкості розплави евтектик  $\text{LiF-NaF-LaF}_3$  та  $\text{NaF-LiF-NdF}_3$  розміщували в графітовому тиглі. Для запобігання можливому випаровуванню тигель герметично закривали кришкою і ставили в камеру з надлишковим тиском аргону. Розрахунок в’язкості за даними вимірювань проведено згідно з методом, запропонованим Швидковсь-

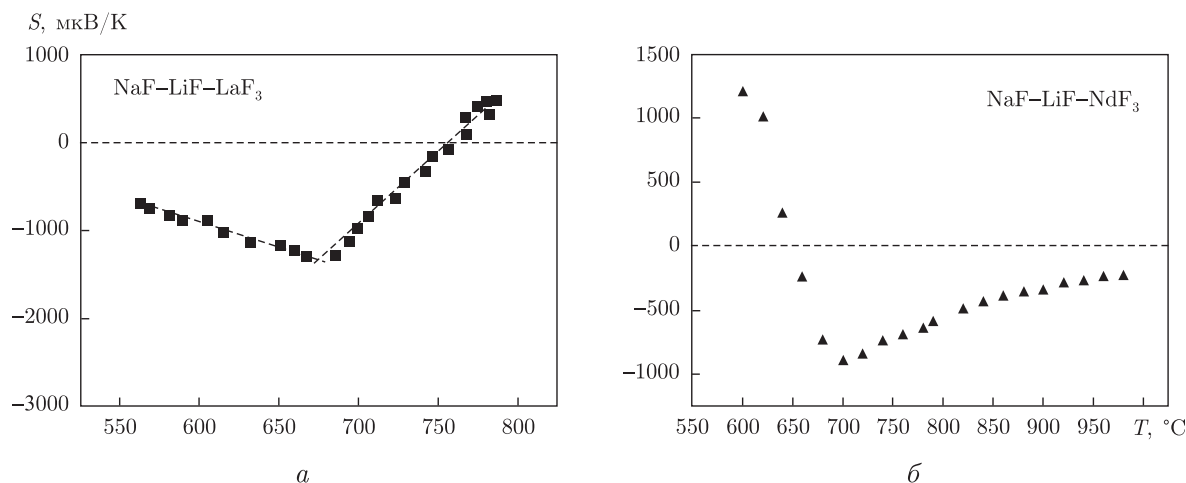
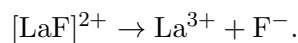
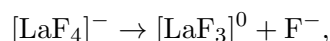
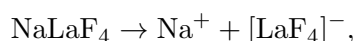


Рис. 1. Температурні залежності термоерс NaF–LiF–LaF<sub>3</sub> (а) та NaF–LiF–NdF<sub>3</sub> (б)

ким [12]. При застосуванні вказаного методу загальна відносна похибка вимірювання в'язкості становила  $\sim 5\%$ .

**Результати експерименту та їх обговорення.** Експериментальні значення термоелектрорушійної сили, електропровідності, в'язкості іонних розплавів NaF–LiF–LaF<sub>3</sub> та NaF–LiF–NdF<sub>3</sub> були отримані в атмосфері аргону й інтервалі температур від температури плавлення до 1000 °C.

На рис. 1 наведено експериментальні дані температурної залежності термоерс досліджуваних зразків. Від'ємний знак температурного коефіцієнта термоерс у твердому стані евтектики NaF–LiF–LaF<sub>3</sub> та в рідкому стані в інтервалі температур (580–675) °C свідчить про те, що рухливість негативних іонів більша, ніж позитивних. Аналіз рис. 1, а показує, що при температурі  $(675 \pm 5)$  °C змінює знак температурний коефіцієнт термоерс. Таку поведінку термоерс можна пояснити тим, що в розплаві NaF–LiF–LaF<sub>3</sub> утворюється не дуже стійка комплексна сполука NaLaF<sub>4</sub>, яка має ступінчатий характер дисоціації:



Зміна знаку термоерс при  $(750 \pm 5)$  °C свідчить про те, що вище цієї температури змінюється механізм переносу заряду і домінуючий внесок дають позитивно заряджені іони La<sup>3+</sup>.

Така зміна знаку термоерс з негативного на позитивний вище температури  $(750 \pm 5)$  °C, на нашу думку, пов'язана з тим, що в іонній рідинній суміші вище вказаної температури вже не існує сполуки NaLaF<sub>4</sub>, а є лише вихідні компоненти суміші NaF, LiF, LaF<sub>3</sub>.

Температурна залежність термоерс іонної суміші NaF–LiF–NdF<sub>3</sub>, що утворилася після плавлення відповідного зразка евтектичного складу, наведена на рис. 1, б.

Як бачимо на рис. 1, б, при температурі, яка перевищує температуру плавлення евтектики NaF–LiF–NdF<sub>3</sub> на  $\sim 50$  °C, відбувається зміна знаку термоерс, що вказує на зростання

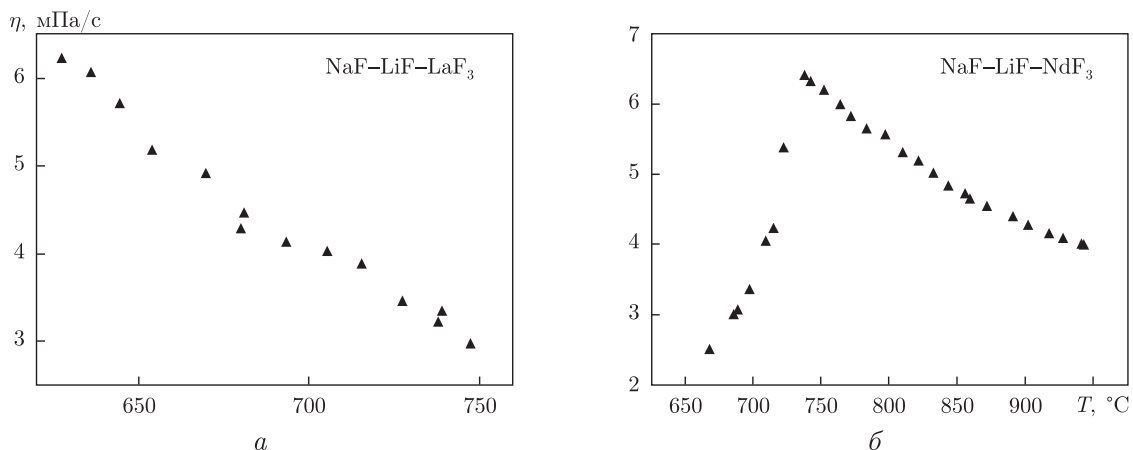
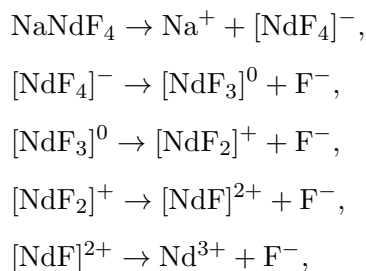


Рис. 2. Температурні залежності в'язкості NaF–LiF–LaF<sub>3</sub> (а) та NaF–LiF–NdF<sub>3</sub> (б)

концентрації і рухливості негативних іонів. Зміна знаку температурної залежності термоерс для цього зразка відбувається при температурі  $\sim 700$  °C внаслідок ступінчатої дисоціації



вище якої сполука NaNdF<sub>4</sub> повністю дисоціювала.

Відзначимо, що, на відміну від системи NaF–LiF–LaF<sub>3</sub>, для системи NaF–LiF–NdF<sub>3</sub> при зростанні температури знак термоерс вже не стає позитивним, хоча тенденція до зміни знаку спостерігається. При цьому інтервали зміни термоерс для рідинних іонних систем NaF–LiF–LaF<sub>3</sub> та NaF–LiF–NdF<sub>3</sub> майже збігаються.

Результати експериментальних досліджень в'язкості демонструє рис. 2, а, б.

Експериментальні дані в'язкості можна описати за допомогою рівняння Ареніуса

$$\eta = \eta_0 e^{W/kT}, \quad (1)$$

де  $W$  — енергія активації в'язкої течії.

Температура, при якій внаслідок багатоступінчатого процесу дисоціації зникають комплексні сполуки NaLaF<sub>4</sub>, веде і до зміни температурної залежності в'язкості іонної рідинної суміші. Це пов'язано зі зміною ефективної енергії активації в'язкої течії, яку ми визначали за допомогою рівняння (1). Зміна ефективної енергії активації відбулася внаслідок зміни складу досліджуваної суміші. До температури  $(675 \pm 5)$  °C в іонній рідинній системі, яка утворилася після плавлення евтектики NaF–LiF–LaF<sub>3</sub>, спостерігається наявність сполуки NaLaF<sub>4</sub>, що зумовлює вищу енергію активації в'язкої течії  $W_1 = 55$  кДж. При подальшому підвищенні температури сполука NaLaF<sub>4</sub> повністю дисоціює, що призводить до зменшення енергії активації  $W_2 = 36$  кДж.

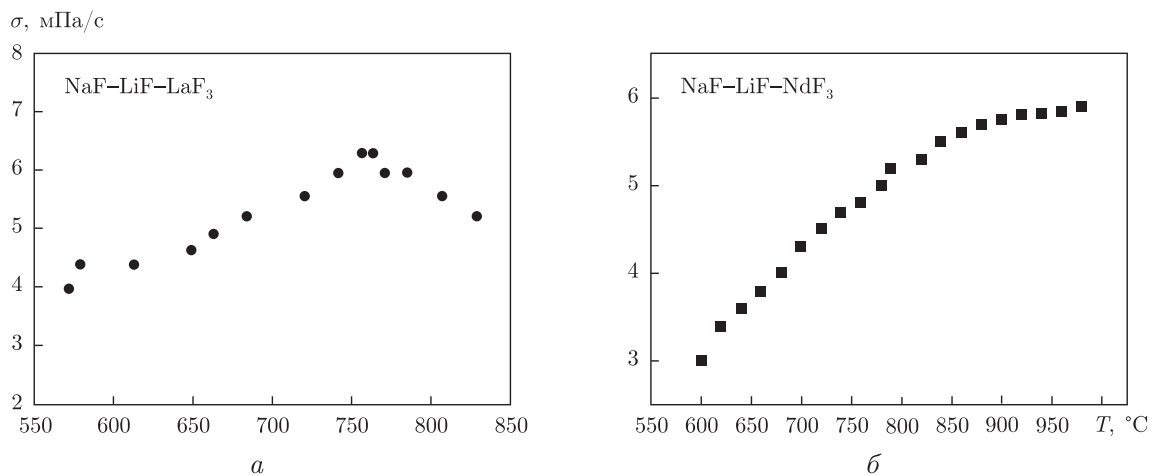


Рис. 3. Температурні залежності електропровідності NaF–LiF–LaF<sub>3</sub> (а) та NaF–LiF–NdF<sub>3</sub> (б)

Таким чином, характер температурної залежності в'язкості в розплаві евтектики NaF–LiF–LaF<sub>3</sub> свідчить на користь того, що процес трансформації структури і хімічних зв'язків не закінчується в точці плавлення, а поширюється на інтервал температур  $\sim 100$  °C в область рідкої фази.

Результати дослідження в'язкості іонної рідинної суміші, яка утворюється після плавлення NaF–LiF–NdF<sub>3</sub> евтектичного складу, подано на рис. 2, б.

При охолодженні розплав у інтервалі температур (950–730) °C його в'язкість зростає. При цьому використання рівняння (1) дозволяє знайти енергію активації в'язкої течії, яка дорівнює 24 кДж, що значно менше аналогічної величини у випадку дослідженої рідинної системи з лантаном. Нижче температури 730 °C в'язкість іонної рідинної системи NaF–LiF–NdF<sub>3</sub> має аномальну для рідкого стану температурну залежність: зменшення температури приводить до зменшення в'язкості. Для атомарних і молекулярних рідин така аномалія не спостерігається. Разом з тим для іонно-електронних рідинних систем така поведінка інколи має місце. Мова йде про системи Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Ga<sub>3</sub>Te<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [7, 13]. Як і в нашому випадку, в цих системах спостерігався пік в'язкості при температурах, вищих за температуру плавлення на (80–120) °C. Основні структурні зміни в розплаві NaF–LiF–NdF<sub>3</sub> відбуваються при нагріванні вище  $\sim 100$  °C від температури плавлення. Така поведінка в'язкості вказує на збереження при плавленні ближнього порядку, характерного для твердої фази, і на наявність ковалентного зв'язку. На нашу думку, зменшення температури суміші нижче 730 °C приводить до організації лінійних утворень на основі ковалентного зв'язку з участю комплексів Na<sub>5</sub>Nd<sub>9</sub>F<sub>39</sub>, які і зменшують з пониженням температури в'язкість іонної рідинної системи.

Результати вимірювання електропровідності NaF–LiF–LaF<sub>3</sub> наведено на рис. 3, а (область плавлення і рідка фаза). Як бачимо, при плавленні електропровідність майже не змінюється, а далі майже лінійно зростає зі зростанням температури. В області температури 750 °C електропровідність досягає максимальних значень. Подальше підвищення температури приводить до її зменшення. При цьому абсолютні значення електропровідності як у рідкому, так і в твердому станах є досить низькими і добре узгоджується зі значеннями електропровідності іонних рідин [14]. Незначна зміна електропровідності в околі температури плавлення свідчить про відсутність радикальних змін у характері провідності при

плавленні. Зростання провідності в рідкому стані зумовлено, очевидно, як зростанням концентрації носіїв заряду, так і їх рухливості. Зменшення провідності з ростом температури (після 750 °C) можна пояснити зменшенням рухливості носіїв заряду за рахунок зростання їх розсіювання на іонах. У рідкому стані ці обидва протилежні чинники (зростання концентрації і рухливості, а також зменшення рухливості за рахунок зростання розсіювання) присутні, причому в першому температурному діапазоні (580–750) °C домінуючим є перший, а в другому ( $T > 750$  °C) — другий механізм провідності. Аномальну температурну залежність електропровідності іонної рідинної суміші NaF–LiF–LaF<sub>3</sub> вище 750 °C можна також пояснити виродженням електровалентних зв'язків, іншими словами, — зменшенням ступеня їхньої електричної дисоціації [14].

Звертає на себе увагу і той факт, що температура, при якій відбувається зміна температурної залежності електропровідності з нормальної для іонних рідин на аномальну, збігається з температурою зникнення передпіка структурного фактора, що зафіксована в роботі [5]. Існують спроби пояснити існування передпіка структурного фактора та його зникнення у разі зростання температури для розплавів галогенідів [15]. Зауважимо, що в першу чергу ці спроби пов'язані з наявністю локальних неоднорідностей в таких іонних рідинних системах на відстанях, що перевищують міжатомні.

Мова може йти про існування в розплаві NaF–LiF–LaF<sub>3</sub> певної кластерної структури, яка руйнується при температурі 750 °C. Зауважимо, що саме при цій температурі і змінюється знак термоерс з негативного на позитивний.

У розплаві NaF–LiF–NdF<sub>3</sub> електропровідність має поведінку, яка характерна для напівпровідників, — зростає зі зростанням температури за законом

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ -\frac{\Delta E}{2kT} \right]. \quad (2)$$

Використовуючи співвідношення (2) для розплаву з неодимом, ми отримали значення енергії активації  $\Delta E = 0,42$  еВ. Експоненціальний характер електропровідності може свідчити, що кластерна структура розплаву з неодимом, яка формує псевдозаборонену зону, не зникає навіть до температури 850 °C, що мають підтвердити високотемпературні рентгенівські дослідження цієї системи. Слід очікувати, що передпік структурного фактора дослідженої іонної рідинної системи з неодимом буде спостерігатися навіть при такій високій температурі.

Таким чином, проведені дослідження в'язкості, електропровідності та термоелектрорушійної сили іонних рідинних систем, що утворилися після плавлення евтектик NaF–LiF–LaF<sub>3</sub> та NaF–LiF–NdF<sub>3</sub>, дають узгоджені між собою результати, які вказують на те, що після плавлення вказаних евтектик в іонних рідинних сумішах відбуваються складні процеси, пов'язані з ступінчатою дисоціацією сполук NaLaF<sub>4</sub> або NaNdF<sub>4</sub>. Дослідження таких процесів з точки зору їх впливу на електропровідність, в'язкість, термоерс, на нашу думку, важливі при виборі сольової паливної суміші для реакторів четвертого покоління — рідинносольових реакторів.

1. Патон Б. Є., Бакай О. С., Бар'ятар В. Г., Нежлюдов І. М. Про стратегію розвитку ядерної енергетики в Україні // Харків: Вид. ННЦ "Харківський фізико-технічний ін-т НАН України", 2008. – 62 с.
2. Яковлев Г. Н., Мясоєдов Б. Ф., Духовенская Л. Д., Силин В. И. Некоторые вопросы химии жидкосольных реакторов. – Москва: Атомиздат, 1978. – 273 с.

3. Федоров П. П. Системы фторидов щелочных и редкоземельных элементов // Журн. неорганической химии. – 1999. – **44**, № 11. – С. 1792–1818.
4. Savchuk R., Faidyuk N. Investigation of the interaction of components in the system NaF–LiF–LaF<sub>3</sub> // J. ECS Transact. – 2010. – **33**, No 7. – P. 311–319.
5. Соколовский В. Э., Роиц А. С., Казимиров В. П. и др. Рентгенофазовый анализ эвтектика NaF–LiF–LaF<sub>3</sub> в твердом и жидком состояниях // Неорганические материалы. – 2012. – **48**, № 4. – С. 1–7.
6. Адаменко І. І., Булавін Л. А. Фізика рідин та рідинних систем. – Київ: АСМІ, 2006. – 650 с.
7. Регель А. Р., Глазов В. М. Физические свойства электронных расплавов. – Москва: Наука, 1980. – 294 с.
8. Карпетянц М. Х. Химическая термодинамика. – Москва: Химия, 1975. – 584 с.
9. Swaroop S. N. Molecular exchange in liquid-vapor system in presence of inert gas // Indian J. Phys. – 1974. – **48**, No 8. – P. 744–745.
10. Булавін Л. А., Соколовський В. І., Плевачук Ю. О., Склярчук В. М. Перехід метал–неметал в іонно-електронних рідинах. – Київ: АСМІ, 2008. – 312 с.
11. 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.
12. Шейдковський Е. Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. – Москва: Гостехиздат, 1955. – 207 с.
13. Sklarchuk V., Plevachuk Yu. Electrophysical and structural-sensitive properties of liquid In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> with 3d metal admixtures // J. Non-Cryst. Sol. – 2007. – **353**. – P. 3216–3219.
14. Делмарский Ю. К., Марков Б. Ф. Электрохимия расплавленных солей. – Москва: Металлургиздат, 1960. – 350 с.
15. Gaskell P. H. Medium-range structure in glasses and low-Q structure in neutron and X-ray scattering data // J. of Non-Crystalline Solids. – 2005. – **351**, iss. 12–13. – P. 1003–1013.

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 29.05.2012

Академик НАН Украины Л. А. Булавин, Ю. А. Плевачук, В. М. Склярчук,  
И. И. Штаблавый, Н. В. Файдюк, Р. М. Савчук

### Физические свойства расплавов эвтектик NaF–LiF–LaF<sub>3</sub> и NaF–LiF–NdF<sub>3</sub>

Представлены результаты экспериментального исследования вязкости, электропроводности, термоэлектродвижущей силы в интервале температур (580–1000) °С ионных жидкостных смесей, образующихся после плавления эвтектик NaF–LiF–LaF<sub>3</sub> и NaF–LiF–NdF<sub>3</sub>. Обнаружено, что при температуре (675 ± 5) °С температурный коэффициент термоэлектродвижущей силы ионной смеси NaF–LiF–LaF<sub>3</sub> изменяет знак на противоположный, а для ионной смеси NaF–LiF–NdF<sub>3</sub> соответствующее значение температуры равно (700 ± 5) °С. Установлено, что при температуре (750 ± 5) °С, при которой изменяется знак термоэлектродвижущей силы, наблюдается пик температурной зависимости электропроводности расплава эвтектического состава с лантаном. Для расплава NaF–LiF–NdF<sub>3</sub> термоэлектродвижущая сила изменяет знак при 650 °С. Вязкость этой ионной жидкой системы достигает максимального значения при (730 ± 5) °С. Показано, что температурные зависимости вязкости исследованных систем хорошо согласуются с результатами их электрофизических исследований. Результаты работы могут быть использованы при выборе бланкета для жидкосольевых реакторов.

Academician of the NAS of Ukraine **L. A. Bulavin, Yu. O. Plevachuk, V. M. Sklyarchuk, I. I. Shtablavyi, N. V. Faidyuk, R. N. Savchuk**

### **Physical properties of the NaF–LiF–LaF<sub>3</sub> and NaF–LiF–NdF<sub>3</sub> eutectic melts**

*Experimental results on the viscosity, electrical conductivity, and thermoelectric power of ionic liquid mixtures formed after the melting of the NaF–LiF–LaF<sub>3</sub> and NaF–LiF–NdF<sub>3</sub> eutectics in the temperature range (580–1000) °C are presented. It is found that the temperature coefficient of thermoelectric power of both ionic mixtures changes a sign at (675±5) °C in NaF–LiF–LaF<sub>3</sub> and at (700±5) °C in NaF–LiF–NdF<sub>3</sub>. The change of a sign of the thermoelectric power for the eutectic mixture NaF–LiF–LaF<sub>3</sub>, which occurs at (750±5) °C, corresponds to the maximum electrical conductivity. The change of a sign of the thermoelectric power for NaF–LiF–NdF<sub>3</sub> was found at (650±5) °C, and the viscosity reveals the unexpected maximum at (730±5) °C. It is shown that the studies of the viscosity, electrical conductivity, and thermoelectric power of investigated systems give consistent results. The results can be used in choosing a blanket for a liquid salt reactor.*