

8. *Westerback S., Rajan K.S., Martell A.E.* // J. Amer. Chem. Soc. -1965. -**87**, № 12. -Р. 2567—2572.
9. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. -Л.: Химия, 1978.
10. *Инциеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии. -М.: Мир, 1979.
11. *Школьников Л.М., Порай-Кошиц М.А.* // Успехи химии. -1990. -**59**, № 7. -С. 1111—1143.
12. *Холин Ю.В.* Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000. -С. 264—281.
13. *Подчайнова В.Н., Симонова Л.М.* Медь. -М.: Наука, 1990.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 02.03.2010

УДК 544.344.3-546.654.33-34.16

Н.В. Файдюк, В.Е. Сокольський, О.С. Роїк, А.В. Близнюк, Р.М. Савчук, А.О. Омельчук
ДІАГРАМА СТАНУ СИСТЕМИ NaF—LiF—LaF₃

Методами диференціально-термічного, рентгенофазового аналізів та ІЧ-спектроскопії досліджено потрійну систему NaF—LiF—LaF₃ та взаємодію між компонентами. Побудовано діаграму стану, що характеризується наявністю евтектики складу (% мол.) NaF(44)—LiF(42)—LaF₃(14), з температурою плавлення 580 ± 5 °С, перитектики NaF(45)—LiF(39)—LaF₃(16) ($T_{пл} = 595 \pm 5$ °С, яка відповідає сполуці NaLaF₄ з інконгруентним характером плавлення).

ВСТУП. Світове наукове співтовариство розробило концепцію розвитку ядерних енергетичних систем нового покоління [1, 2]. Серед можливих технічних рішень ядерні реактори, що працюють на розплавлено-сольових паливних композиціях, є найбільш придатними для створення систем такого ряду, бо характеризуються більш високою екологічною безпекою, не накопичують у відходах довгоживучі радіонукліди, зокрема плутоній, в них можна використовувати як паливо відходи діючих атомних електростанцій [1—3].

Розплавлені суміші фторидів деяких металів (наприклад літію, натрію, цирконію тощо) з великим перетином захвату теплових нейтронів застосовують у таких реакторах в якості носія ядерного палива [4].

Під час роботи цих реакторів у розплавлено-сольовій паливній композиції накопичуються продукти ядерних перетворень, серед яких, зокрема, сполуки *d*- та *f*- елементів [5—7].

Таким чином, в реальних умовах розплавлено-паливна композиція буде багатокомпонентною системою фторидів різних елементів. Необхідною умовою надійної експлуатації реакторів, що працюють на розплавлених фторидних композиціях,

є забезпечення гомогенного стану паливної суміші, в зв'язку з цим дослідження фазових перетворень у багатокомпонентних фторидних системах є актуальною не лише науковою, але й прикладною задачею.

Якщо на сьогодні детально вивчені фазові рівноваги в переважній більшості бінарних фторидних систем [8], то трьохкомпонентні, а тим більше багатокомпонентні фторидні системи практично не вивчені, обмежена інформація про експериментальні дослідження діаграм стану потрійних систем, компоненти яких входять до складу паливної сумішей розплавлених реакторів.

У даному повідомленні приведені результати дослідження діаграми стану потрійної системи NaF—LiF—LaF₃.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Фазові перетворення в системі NaF—LiF—LaF₃ вивчали методом диференціально-термічного аналізу (ДТА) на дериватографі Q-1500 в атмосфері аргону. Швидкість нагрівання (охолодження) зразків складала 5—10 град/хв. Рентгенографічні дослідження (РФА) сумішей проводили при кімнатній температурі та в інтервалі температур 100—750 °С на рентгенівських установках

ДРОН-3М та ДРОН-3УМ з $\text{CuK}\alpha$ або $\text{MoK}\alpha$ -випроміненням методом порошку в інертній атмосфері (аргон). Розшифровку кристалічних рентгенограм здійснювали за допомогою пакету комп'ютерних програм — PowderCell, Mercury, Retrieve.

Дослідження проводили в платинових або скловуглецевих тиглях в атмосфері аргону, в температурному інтервалі 700—980 °С. Зразки масою 1.0—1.5 г відпалювали при температурі 580—650 °С протягом 5—10 год.

При дослідженні евтектичних (E_1, E_2, E_3) та перитектичного (P_2) розрізів системи NaF—LiF—LaF_3 концентрацію вихідних компонентів у сумішах змінювали на 1 % мол., розрізів R_x — на 0.5 % мол. (рис. 1).

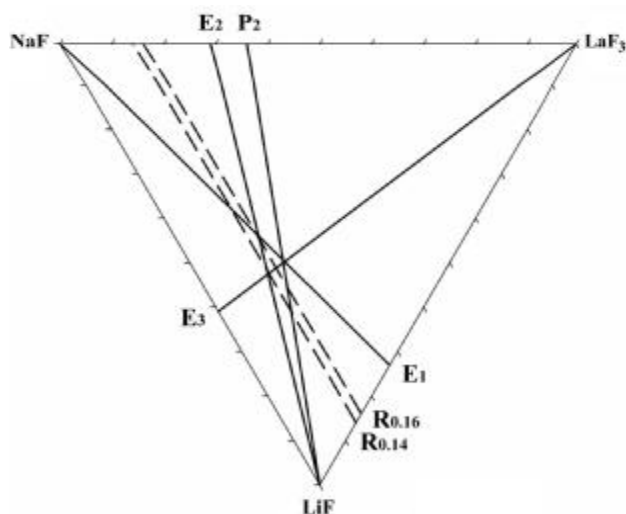


Рис. 1. Концентраційний трикутник та досліджувані розрізи системи NaF—LiF—LaF_3 .

Для вивчення хімічних перетворень у системі фторидів натрію, літію та лантану використовували відповідні реактиви кваліфікації ч.д.а., х.ч.

Досліджено двадцять чотири політермічних розрізи системи NaF—LiF—LaF_3 : $\text{NaF—}E_1$, $\text{LiF—}E_2$, $\text{LaF}_3\text{—}E_3$, $\text{LiF—}P_2$ та R_x , де x — концентрація, % мол. LaF_3 ($10 \leq x \leq 20$) (рис. 1). Слід відмітити, що E_1, E_2, E_3 та P_2 є нон-варіантними точками систем складу LiF—LaF_3 (E_1), NaF—LaF_3 (E_2, P_2), NaF—LiF (E_3). Аналіз літературних даних [8, 9] показав, що вказані бінарні суміші є евтектичними і лише в системі NaF—LaF_3 , окрім евтектичної суміші, утворюється сполука NaLaF_4 , яка має інконгруентний характер плавлення. Відмічено, що на відміну від фториду натрію, фторид

літію не взаємодіє з трифторидом лантану [8—10].

Результати рентгенофазового аналізу продуктів взаємодії системи NaF—LiF—LaF_3 показали, що в хімічних перетвореннях системи із фторидів натрію, літію та лантану приймають участь фази як NaLaF_4 , LiF , NaF , LaF_3 (таблиця). Розраховані параметри кристалічної ґратки фази NaLaF_4 ($a=6.181, c=9.54 \text{ \AA}$), які добре погоджуються з літературними даними [11].

На типових кривих нагрівання (охолодження) розрізів системи NaF—LiF—LaF_3 , окрім термоефектів плавлення (кристалізації) подвійних евтектичних сумішей та вихідних компонентів, реєстрували ефекти хімічної взаємодії потрійної суміші фторидів натрію, літію та лантану. Виявлено, що температури ефектів зростають зі збільшенням концентрації трифториду лантану в суміші і наближаються до температури плавлення чистого LaF_3 . В інтервалі температур 570—590 °С на кривій ДТА спостерігаємо інтенсивний термоэффект (580 °С) (рис. 2, крива 1), який свідчить про плавлення (кристалізацію) зразків системи NaF—LiF—LaF_3 . У ході запису термограм було помі-

Результати рентгенофазового аналізу суміші складу $\text{NaF(45)—LiF(39)—LaF}_3(16)$

Експериментальні дані		Літературні дані [11]							
		NaLaF_4		LiF		NaF		LaF_3	
$d, \text{ \AA}$	$I, \%$	$d, \text{ \AA}$	$I, \%$	$d, \text{ \AA}$	$I, \%$	$d, \text{ \AA}$	$I, \%$	$d, \text{ \AA}$	$I, \%$
5.35	60	5.38	65	—	—	—	—	—	—
3.11	100	3.11	100	—	—	—	—	—	—
2.68	15	2.69	16	—	—	2.68	3	—	—
2.40	17	2.40	20	—	—	—	—	—	—
2.31	40	—	—	2.33	95	2.31	100	—	—
2.19	67	2.19	90	—	—	—	—	—	—
2.06	11	—	—	—	—	—	—	2.07	50
2.02	29	2.02	16	2.01	100	—	—	2.02	55
1.91	11	1.91	16	—	—	—	—	—	—
1.78	66	1.78	80	—	—	—	—	—	—
1.75	9	—	—	—	—	—	—	1.75	20
1.62	13	1.63	16	—	—	—	—	—	—
1.55	11	1.55	12	—	—	—	—	—	—
1.43	6	—	—	1.42	48	—	—	—	—
1.38	13	1.38	20	—	—	—	—	—	—
1.34	6	—	—	—	—	1.34	17	1.34	16

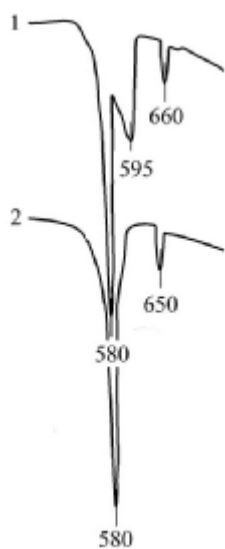
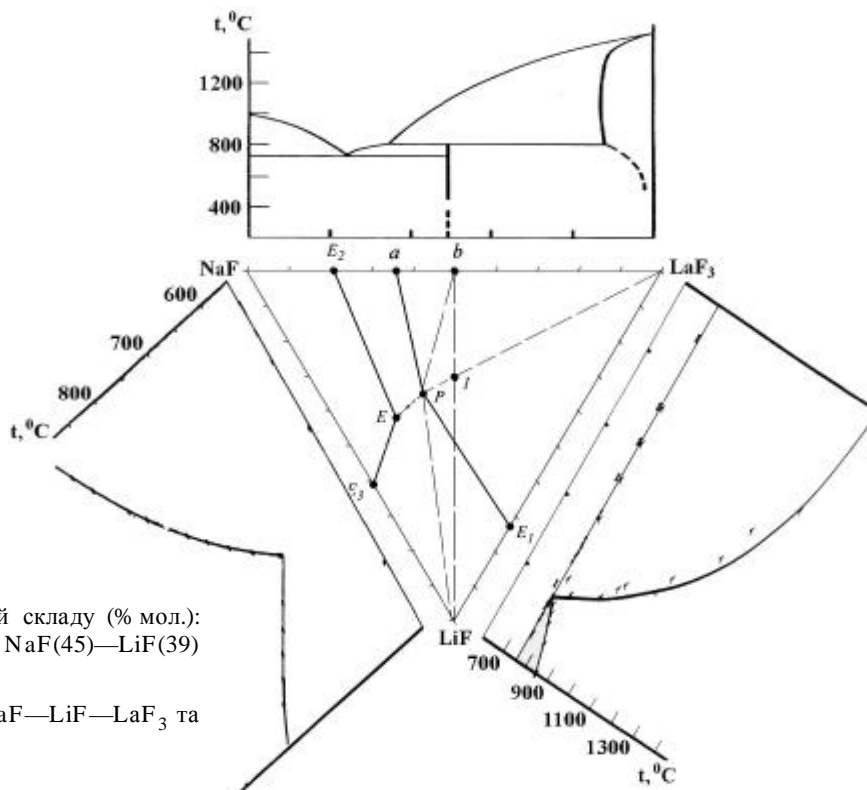


Рис. 2. Криві охолодження сумішей складу (% мол.): NaF(55)—LiF(31)—LaF₃(14) (1) та NaF(45)—LiF(39)—LaF₃(16) (2).

Рис. 3. Діаграма стану системи NaF—LiF—LaF₃ та її бінарні складові.



чено, що найбільшу інтенсивність даний ефект має при концентрації (% мол.) NaF(31–50)—LiF(36–55)—LaF₃(14). При температурі 595–600 °C на кривих нагрівання (охолодження) реєструється термоэффект, який вказує на протікання фазових, хімічних перетворень у потрійній суміші фторидів натрію, літію та лантану. Встановлено, що даний ефект відсутній при концентрації (% мол.) NaF(38–50)—LiF(34–46)—LaF₃(16) (рис. 2, крива 2). Це можна пояснити тим, що при певній температурі та співвідношенні компонентів досліджуваної суміші в розплаві існує така кількість твердого трифториду P3E, яка необхідна для повної взаємодії з рідким розплавом, щоб утворити подвійну хімічну сполуку складу NaLaF₄. В інтервалі температур 650–660 °C спостерігаємо термоэффект плавлення (кристалізації) бінарної евтектичної суміші складу (% мол.) NaF(61)—LiF(39), температура якого задовільно узгоджується з літературними даними [9].

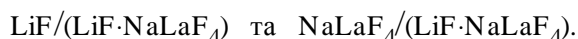
У роботах [12, 13] було показано, що за допомогою площі термоэффекту, а також кількості теплоти, яка виділяється чи поглинається під час фізико-хімічних перетворень, можна визначити склад нон-варіатних точок потрійних систем. У

результаті детальних досліджень розрізів та обчислення теплових ефектів встановлено, що суміш складу (% мол.) NaF(44)—LiF(42)—LaF₃(14) (E) відповідає евтектиці і має температуру плавлення 580 ± 5 °C. Перитектична суміш відповідає складу (% мол.) NaF(45)—LiF(39)—LaF₃(16) (P) і має температуру фазового переходу 595 ± 5 °C (рис. 3).

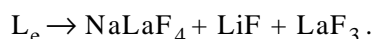
За допомогою виконаних високотемпературних рентгенофазових досліджень сумішей встановлено склад розплавів та визначено їх основні кристалохімічні характеристики. Виявлено, що основу структури розплаву складає щільна упаковка атомів фтору, в октаедричних порожнинах якої знаходяться катіони натрію, лантану та, частково, літію. Встановлено, що в момент плавлення суміші складу (% мол.) NaF(44)—LiF(42)—LaF₃(14), а також у результаті можливого часткового розчинення компонентів один в одному, атомна доля фторид-йона в NaLaF₄ та в LaF₃ знижується, тоді як в NaF та LiF, навпаки, зростає. Виявлено, що головним фактором у будові розплаву є впорядкованість катіонів лантану в середині октаедричних порожнин аніонної матриці чи комплексних аніонів [LaF₆]³⁻.

Аналіз отриманих результатів дослідження

хімічної поведінки трифториду лантану в розплаві фторидів натрію та літію показав, що на відрізку (LaF₃)—P (рис. 3) відбувається зміна складу фторидного розплаву, яка викликана зменшенням закристалізованого твердого трифториду РЗЕ в напрямку перетектичної точки P. Слід зазначити, що кристалізація NaLaF₄ відбувається на відрізку 1—P, причому концентрація компонентів у даній області описується наступними співвідношеннями:



Утворення евтектичної суміші відбувається на відрізку P—E і описується наступним рівнянням:



Таким чином, у ході виконаних досліджень виявлено, що суміш NaF—LiF—LaF₃ відноситься до систем з однією подвійною сполукою, що має інкогруентний характер плавлення. Встановлені склади та температури нон-варіантних точок системи. Суміш складу (% мол.) NaF(44)—LiF(42)—LaF₃(14) відповідає евтектиці і має температуру плавлення 580 ± 5 °C. Визначено основні продукти взаємодії. Показано, що фторид літію не утворює сполуки складу LiLaF₄.

РЕЗЮМЕ. Методами дифференціально-термічного, рентгенофазового аналізу, а також ІК-спектроскопії досліджена трійна система NaF—LiF—LaF₃ і взаємодія між компонентами. Побудована діаграма стану, яка характеризується присутністю евтектики складу (% мол.) NaF(44)—LiF(42)—LaF₃(14), з температурою плавлення 580 ± 5 °C перетектичної NaF(45)—LiF(39)—LaF₃(16) ($T_{пл} = 595 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$), відповідної сполуці NaLaF₄ з інкогруентним характером плавлення.

SUMMARY. The ternary system NaF—LiF—LaF₃ and interaction between its compounds have been in-

vestigated by differential thermal and X-ray phase analyses and IR spectroscopy. A phase diagram has been constructed, which is characterized by the presence of a eutectic of the composition (% mol.) NaF(44)—LiF(42)—LaF₃(14) (melting point 580 ± 5 °C) and a peritectic NaF(45)—LiF(39)—LaF₃(16) (melting point 595 ± 5 °C), which corresponds to the incongruently melting compound NaLaF₄.

1. *A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems* Issued by the U.S. DOE Nuclear Energy Res. Adv. Committee and the Generation IV Int. Forum. -December 2002.
2. *Bowman C.D.* // Proc. III Int. Conf. of Accelerator-Driven Transmutation Technologies. -Praha, June 7–11, 1999.
3. *Audowski W.* // Acta Phys. B. -2000. -**31**, № 1. -P. 107–120.
4. *Новиков В.М., Игнатьев В.В., Федоров В.И., Черединых В.Н.* Жидкосольевые ЯЭУ: перспективы и проблемы. -М.: Энергоатомиздат, 1990.
5. *Naumov V.S., Bychkov A.V.* // In Environmental Res. Forum-Trantec. Publ. -Switzerland. -1996. -Vol. 1–2. -P. 181–188.
6. *Яковлев Г.Н., Мясоєдов Б.Ф., Духовенская Л.Д., Силин В.И.* // Радиохимия. -1975. -№ 5. -С. 687–693.
7. *Furukawa K., Lecocq A., Kato Y. et al.* // Укр. хим. журн. -1994. -**60**, № 7. -С. 456–472.
8. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. -1999. -**44**, № 11. -С. 1792–1818.
9. *Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей* // Под ред. Н.К. Воскресенской. -М.;Л.: Изд-во АН СССР, 1961.
10. *Файдюк Н.В., Савчук Р.М., Омельчук А.О.* // Укр. хим. журн. -2007. -**73**, № 5. -С. 16–19.
11. *Powder Diffraction File Completed by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards* // American Soc. for Testing Materials (ASTM). -Philadelphia, 1989.
12. *Громаков С.Д.* О некоторых закономерностях равновесных систем. -Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1961.
13. *Диогенов Г.Г.* // Журн. неорган. химии. -1993. -**38**, № 3. -С. 528–532.

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

Надійшла 05.12.2009