

Л. А. Булавін<sup>1</sup>, Ю. О. Плевачук<sup>2</sup>, В. М. Склярчук<sup>2</sup>,  
А. О. Омельчук<sup>3</sup>, Н. В. Файдюк<sup>3</sup>, Р. М. Савчук<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

<sup>2</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів

<sup>3</sup> Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України, Київ

## ВПЛИВ СКЛАДУ НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ NaF-LiF-LaF<sub>3</sub>

Експериментально досліджено вплив зміни хімічного складу системи NaF-LiF-LaF<sub>3</sub> при переході від евтектики до перитектики на температурні залежності в'язкості, електропровідності та термоелектрорушійної сили в широкому температурному інтервалі від 600 до 1500 К. Результати роботи можуть бути використані при підборі бланкета для рідинно-сольових реакторів.

*Ключові слова:* рідинно-сольові реактори, бланкет, фториди металів, електропровідність, в'язкість, термоелектрорушійна сила, іонні рідини.

### Вступ

Основною рисою ядерної енергетики наступного (четвертого) покоління є її різноплановість: на сьогодні обрано в якості найбільш перспективних шість типів ядерних реакторів. Серед них чинне місце посідають так звані рідинно-сольові реактори MSR [1], які є ефективними при випалюванні збройових і радіотоксичних ізотопів і за розрахунками можуть функціонувати як енергогенеруючі реактори з потужністю ~ 1 ГВт. Основні труднощі у створенні таких реакторів полягають у ретельному виборі паливної суміші (бланкета) та контролі її хімічного складу в процесі функціонування реактора.

Вибір складу бланкета зумовлений низкою необхідних критеріїв, як то незначний переріз взаємодії повільних нейтронів [2] з компонентами бланкета, невисока температура плавлення сольового сплаву. Таким критеріям відповідають сплави евтектичного складу з фторидів рідкісноземельних та лужних металів. Відносно невисоку температуру плавлення мають і сплави перитектичного складу [3]. Раніше в роботі [4] було досліджено фізичні властивості розплаву NaF-LiF-LaF<sub>3</sub> евтектичного складу, а саме було вивчено температурну залежність в'язкості, електропровідності та термоелектрорушійної сили (термоЕРС) цієї евтектики в температурному інтервалі від точки плавлення до температури ~1000 К.

За допомогою диференціально-термічних досліджень [5] було встановлено, що в системі NaF-LiF-LaF<sub>3</sub> існує одна евтектика та одна перитектика. Евтектика має склад NaF(44,0)-LiF(42,0)-LaF<sub>3</sub>(14,0) (мол. %) і температуру плавлення (853 ± 2) К. Перитектика відповідає скла-

ду NaF(45,0)-LiF(39,0)-LaF<sub>3</sub>(16,0) з температурою плавлення (868 ± 2) К. У роботі досліджено температурні залежності в'язкості, електропровідності та термоЕРС розплавів NaF-LiF-LaF<sub>3</sub> евтектичного та перитектичного складів.

### Матеріали та методи дослідження

Для виготовлення зразків були використані фториди натрію та літію марки «х.ч.», трифторид лантану марки «ч». Компоненти було ретельно перетерто в агатовій ступці, зважено, змішано, знову перетерто й перенесено в платиновий тигель, в якому сплавлено за температури ~1100 К протягом години. Охолоджений сплав подрібнювали та перетирали й завантажували в контейнер установки для вимірювання в'язкості [6] та в установку для вимірювання електропровідності й термоЕРС [7]. Для комплексних вимірювань електропровідності  $\sigma$  (відносна похибка ~2 %) і термоЕРС  $S$  (відносна похибка ~5 %) досліджуваного розплаву під тиском аргону в температурному інтервалі від 850 К до максимальної температури експерименту 1450 К використано багатозонні комірки з нітриду бору з графітовими електродами. Застосування такої комірки дає змогу вилучити з результатів експерименту складову похибку вимірювання  $\sigma$ , яка виникає внаслідок проникнення досліджуваного розплаву в керамічний корпус вимірювальної комірки [7].

Для вимірювання електропровідності (на частоті 25 кГц) використано прилад RLC-Meter HM8018.

Вимірювання термоЕРС виконано за стандартною методикою [7] внаслідок створення різниці температури (10±20) К уздовж зразка. Вимірювання температури проведено за допомогою

вольфрам-ренієвих термопар WRe5/20. Спай термопари розташовано в об'ємі графіту з метою її захисту від агресивного середовища іонного розплаву. Окремі електроди термопари використовували як потенціальні зонди у випадку вимірювання електропровідності.

Вивчення температурної залежності в'язкості іонної рідинної суміші, що утворюється після плавлення евтектики NaF-LiF-LaF<sub>3</sub>, проведено за допомогою віскозиметра методом згасаючих крутильних коливань циліндра, заповненого рідиною [6]. Досліджуваним розплавом заповнювали графітовий тигель, який розміщували у вказаному циліндрі. З метою запобігання можливого випаровування тигель герметично закривався кришкою і знаходився в камері з надлишковим тиском аргону. Вимірювання в'язкості проведено в режимі охолодження. Розрахунок в'язкості за результатами вимірювань проведено за формулами, отриманими Швидковським [8] для крутильних віскозиметрів такого типу. При використанні вказаного методу відносна похибка вимірювання в'язкості становила ~5 %.

### Результати експерименту та обговорення

На рис. 1 представлено дані температурної залежності в'язкості розплавів NaF-LiF-LaF<sub>3</sub> евтектичного та перитектичного складів. Як бачимо, результати вимірювань в'язкості перитектичного складу з подальшою обробкою їх за формулою Швидковського дають немонотонну залежність з особливою точкою за T = 1080 K. На відміну від складного механізму зменшення в'язкості розплавленого зразка евтектичного складу в інтервалі температур (900÷1150) K у разі зростання температури в'язкість іонної рідинної системи NaF-LiF-LaF<sub>3</sub> перитектичного складу зменшується зі зростанням температури за законом Ареніуса

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

де  $Q$  – енергія активації в'язкої течії. Обробка експериментальних даних методом найменших квадратів для розплаву перитектичного складу дала  $Q^P = 29 \pm 3$  кДж/моль. Це значення слід порівняти зі значеннями  $Q_1^E = 55 \pm 3$  кДж/моль та  $Q_2^E = 36 \pm 3$  кДж/моль, отриманими для розплаву евтектичного складу відповідно в інтервалах температур (900÷970) та (970÷1150) K.

На рис. 2 представлено результати вимірювань температурної залежності термоЕРС розплавів NaF-LiF-LaF<sub>3</sub> евтектичного та перитектичного складів. Зауважимо, що діапазон зміни

термоЕРС у випадку перитектики  $P$  вдвічі менший, ніж діапазон зміни термоЕРС у випадку евтектичного складу  $E$ . При цьому характер температурної залежності термоЕРС як для евтектики, так і для перитектики більш складний, ніж для аналогічної залежності у випадку NaF-LiF-NdF<sub>3</sub>. Якщо для рідинної системи NaF-LiF-NdF<sub>3</sub> графік температурної залежності  $S(T)$  можемо описати за допомогою двох похідних  $\left(\frac{dS}{dT}\right)_C$  протилежного знака, то для зразків евтектичного та перитектичного складів такий опис потребує вже наявності трьох похідних  $(dS/dT)$ ,  $\left(\frac{dS}{dT}\right)_C$ .

Зауважимо, що температурна залежність термоЕРС у випадку розплаву NaF-LiF-LaF<sub>3</sub> суттєво відрізняється від аналогічної залежності в розплаві NaF-LiF-NdF<sub>3</sub> [4].

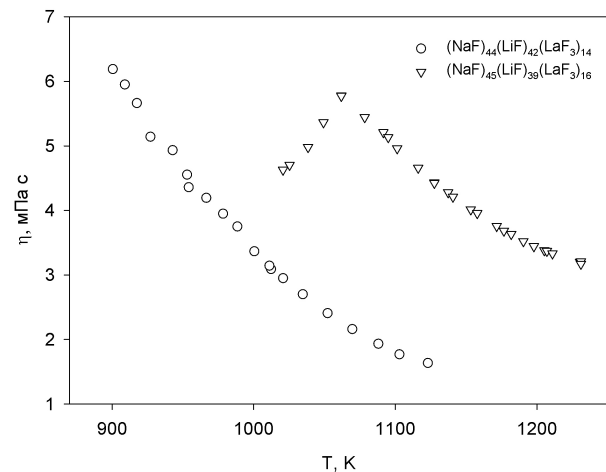


Рис. 1. Температурна залежність в'язкості розплавів NaF-LiF-LaF<sub>3</sub> евтектичного та перитектичного складів.

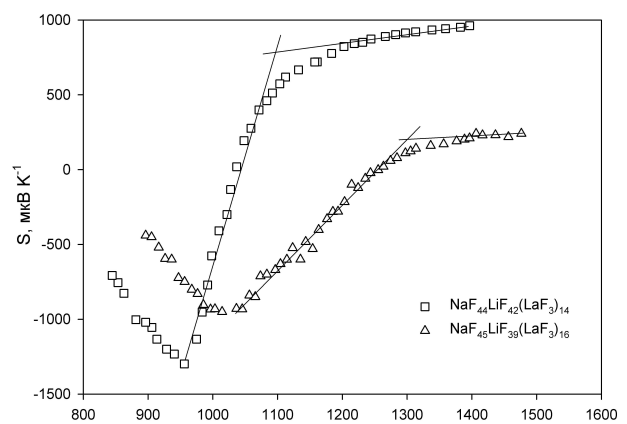


Рис. 2. Температурна залежність термоЕРС розплавів NaF-LiF-LaF<sub>3</sub>.

Для вказаного розплаву евтектичного складу термоЕРС вище температури плавлення є додат-

на величина, яка зі зростанням температури лінійно зменшується, далі стає від'ємною величиною, проходить через мінімальне значення і потім зростає, причому навіть за високих температур залишається від'ємною величиною. Для розплаву NaF-LiF-LaF<sub>3</sub> термоЕРС вище температури плавлення є від'ємною величиною. Зі зростанням температури  $S$  лінійно зменшується, за певної температури проходить мінімальне значення, а далі зростає. Відзначимо, що температури мінімумів  $S$  для зразків  $E$  і  $P$  відрізняються:  $T_{min}^E = 950$  К для зразка  $E$  та  $T_{min}^P = 1040$  К для зразка  $P$ . На температурній залежності  $S(T)$  для зразків  $P$  і  $E$  існує ще одна особлива точка, при якій змінюється величина температурної похідної  $\left(\frac{dS}{dT}\right)$ . Ця точка відповідає температурі  $T^E = 1100$  К для зразка  $E$  і  $T^P = 1300$  К для зразка  $P$ . Зауважимо, що у випадку перетектики за цієї температури змінюється не лише величина похідної  $\left(\frac{dS}{dT}\right)$ , але й знак  $S$ .

Таку поведінку термоЕРС можна пояснити з аналізу формули, яку легко отримати з [9]

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

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 у перенесений заряд  $i$ -го типу позитивного іона;  $t_i^-$  - парціальний внесок у перенесений заряд  $i$ -го типу негативного іона;  $t_e^-$  - парціальний внесок електронів у перенесений заряд;  $A$  - константа для даної іонної рідинної системи, від якої можна позбутися, записавши різницю рівнянь (2) для двох зразків з різною, але близькою концентрацією компонент дослідженого розплаву.

З формули (2) можна знайти температуру  $T^{S=0}$ , за якої  $S(T) = 0$ :

$$T^{S=0} = -1/A \left( \sum \frac{Q_i^+}{e_0 Z_i} t_i^+ - \sum \frac{Q_i^-}{e_0 Z_i} t_i^- - \frac{Q_e^-}{e_0} t_e^- \right). \quad (3)$$

Значення вказаної температури визначається теплотами переносу аніонів, катіонів і електронів, а також парціальними внесками в перенесений заряд цих заряджених частинок. Як бачимо, існує лише одна температура, за якої залежність

залежність  $S(T)$  перетинає на рис. 2 пряму  $S = 0$ , що підтверджено проведеним експериментом.

Для похідної  $\left(\frac{dS}{dT}\right)$  з формули (2) маємо

$$-\frac{1}{T^2} \left( \sum \frac{Q_i^+}{e_0 Z_i} t_i^+ - \sum \frac{Q_i^-}{e_0 Z_i} t_i^- - \frac{Q_e^-}{e_0} t_e^- \right) = 0. \quad (4)$$

Як бачимо з формули (4), особлива точка, коли  $(dS/dT) = 0$ , на залежності  $S(T)$  відповідає рівності

$$\sum \frac{Q_i^+}{e_0 Z_i} t_i^+ = \sum \frac{Q_i^-}{e_0 Z_i} t_i^- + \frac{Q_e^-}{e_0} t_e^-. \quad (5)$$

Аналіз формули (5) показує, що зміна мінімальної температури  $T_{min}^S$  при переході від евтектичного складу до перитектичного пов'язана зі зміною відношення парціальних внесків тих чи інших іонів у загальний перенесений заряд. Зміна знака похідної  $dS/dT$  пов'язана зі зміною переважаючого внеску в термоЕРС від іонів того чи іншого заряду. Різка зміна величини похідної  $dS/dT$  за температури 1050 К для зразка  $E$  і 1300 К для зразка  $P$ , на нашу думку, пов'язана з включенням третього доданка у формулі (4).

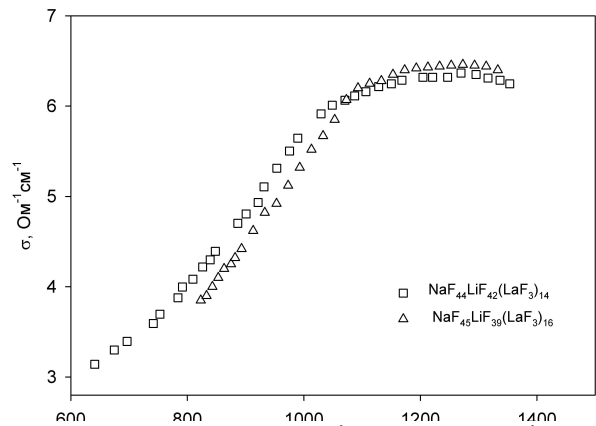


Рис. 3. Температурна залежність електропровідності розплавів NaF-LiF-LaF<sub>3</sub>.

На рис. 3 представлено температурну залежність електропровідності дослідженого розплаву NaF-LiF-LaF<sub>3</sub>. Як для евтектичного, так і для перитектичного складу в цілому розплави поведуть себе як напівпровідники: зі зростанням температури електропровідність зростає за законом

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-\Delta E / 2kT]. \quad (6)$$

Знайдена методом найменших квадратів за формулою (6) величина  $\Delta E$  становить  $\Delta E_P = 0,31 \pm 0,01$  еВ для перитектичного складу  $P$  та  $\Delta E_E = 0,29 \pm 0,01$  еВ для евтектичного складу  $E$ .

Більш детальний аналіз показує, що така напівпровідникова залежність електропровідності від температури, яка отримана при частоті 25 КГц, існує для зразка *E* від температури плавлення до температури 1100 К, а для зразка *P* від температури плавлення до температури 1300 К.

### Висновок

Унаслідок проведених досліджень встановлено, що зміна складу зразка NaF-LiF-LaF<sub>3</sub> суттєво

змінює в'язкість розплаву: за певної температури в'язкість розплаву перитектичного складу майже вдвічі більша від в'язкості відповідного зразка евтектичного складу. Перехід від евтектичного складу до перитектичного суттєво змінює температурну залежність термоЕРС (мінімум термоЕРС зміщується на ~90 К), а інтервал змін термоЕРС для зразка евтектичного складу вдвічі більший за відповідний інтервал для зразка перитектичного складу.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Патон Б.С., Бакай О.С., Бар'яхтар В.Г., Нежудов І.М. Про стратегію розвитку ядерної енергетики в Україні. - Х.: ННЦ "Харківський фізико-технічний ін-т НАН України". - 2008. - 62 с.
2. Булавін Л.А., Тартаковський В.Г. Ядерна фізика. - К.: Знання, 2005. - 440 с.
3. Строение расплавленных солей / Под ред. Е.А. Укше. - М.: Мир, 1966. - 375 с.
4. Bulavin L., Plevachuk Yu., Sklyarchuk V. et al. Physical Properties of liquid NaF-LiF-LaF<sub>3</sub> and NaF-LiF-NdF<sub>3</sub> eutectic alloys // J Nucl. Mater. - 2013. - Vol. 433, No. 1 - 3. - P. 329 - 333.
5. Savchuk R., Faidyuk N. Investigation of the Interaction of Components in the System NaF-LiF-LaF<sub>3</sub> // J. ECS Transact. - 2010. - Vol. 33, No. 7. - P. 311 - 319.
6. Булавін Л.А., Плевачук Ю.О., Склярчук В.М. Криптичні явища розшарування в рідинах на землі та в космосі // К.: Наук. думка, 2011. - 280 с.
7. Булавін Л.А., Соколовський Б.І., Плевачук Ю.О., Склярчук В.М. Перехід метал-неметал в іонно-електронних рідинах. - К.: АСМІ, 2008. - 312 с.
8. Швидковський Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. - М.: Гостехиздат, 1955. - 207 с.
9. Белащенко Д.К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. - М.: Атомиздат, 1970. - 396 с.

Л. А. Булавин, Ю. О. Плевачук, В. М. Склярчук, А. О. Омельчук, Н. В. Файдюк, Р. М. Савчук

### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ NaF-LiF-LaF<sub>3</sub>

Експериментально досліджено вплив зміни хімічного складу системи NaF-LiF-LaF<sub>3</sub> при переході від евтектики до перитектики на температурні залежності в'язкості, електропровідності та термоЕДС в широкому інтервалі температур від 600 до 1500 К. Результати роботи можуть бути використані при підборі бланкета для жидкотно-солевих реакторів.

*Ключевые слова:* жидкотно-солевые реакторы, бланкет, фториды металлов, электропроводность, вязкость, термоэлектродвижущая сила, ионные жидкости.

L. A. Bulavin, Yu. O. Plevachuk, V. M. Sklyarchuk, A. O. Omelchuk, N. V. Faidyuk, R. N. Savchuk

### INFLUENCE OF THE COMPOSITION TO THE PHYSICAL PROPERTIES OF NaF-LiF-LaF<sub>3</sub> MELT LIQUID SYSTEMS

Influence of the chemical composition of NaF-LiF-LaF<sub>3</sub> system on temperature dependence of electrical conductivity, viscosity and thermoelectric power has been studied in a wide temperature range between 600 and 1500 K. The obtained results could help in design of the molten salt reactor blanket.

*Keywords:* molten salt reactor, blanket, metal fluoride, electrical conductivity, viscosity, thermoelectric power, ionic liquids.

Надійшла 14.05.2013

Received 14.05.2013