

Л. А. Булавін¹, Ю. О. Плевачук², В. М. Склярчук²,
А. О. Омельчук³, Н. В. Файдюк³, Р. М. Савчук³

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

² Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів

³ Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України, Київ

ВПЛИВ СКЛАДУ НА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ NaF-LiF-LaF₃

Експериментально досліджено вплив зміни хімічного складу системи NaF-LiF-LaF₃ 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-LaF₃ 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-LaF₃ існує одна евтектика та одна перитектика. Евтектика має склад NaF(44,0)-LiF(42,0)-LaF₃(14,0) (мол. %) і температуру плавлення (853 ± 2) К. Перитектика відповідає скла-

ду NaF(45,0)-LiF(39,0)-LaF₃(16,0) з температурою плавлення (868 ± 2) К. У роботі досліджено температурні залежності в'язкості, електропровідності та термоЕРС розплавів NaF-LiF-LaF₃ 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 σ (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 похибки вимірювання σ , 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-LaF₃, 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-LaF₃ 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-LaF₃ 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-LaF₃ 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-NdF₃. Якщо для рідинної системи NaF-LiF-NdF₃ 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-LaF₃ суттєво відрізняється від аналогічної залежності в розплаві NaF-LiF-NdF₃ [4].

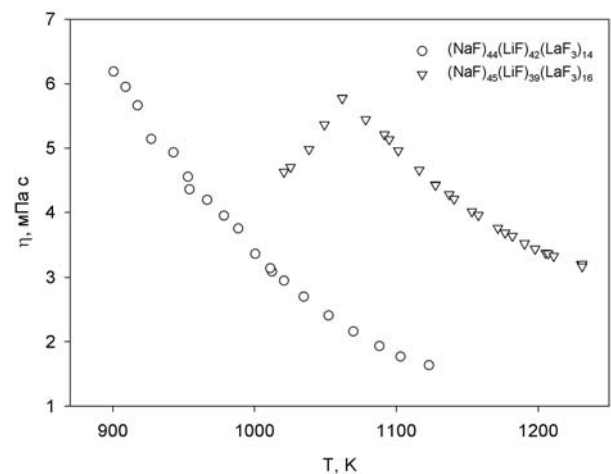


Рис. 1. Температурна залежність в'язкості розплавів NaF-LiF-LaF₃ евтектичного та перитектичного складів.

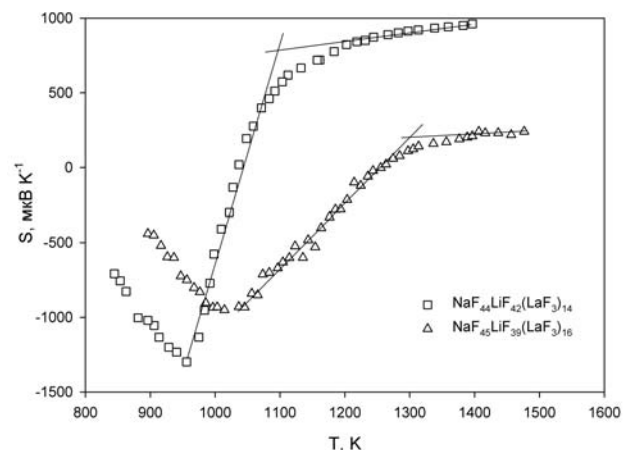


Рис. 2. Температурна залежність термоЕРС розплавів NaF-LiF-LaF₃.

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-LaF₃ 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

$S(T)$ 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).

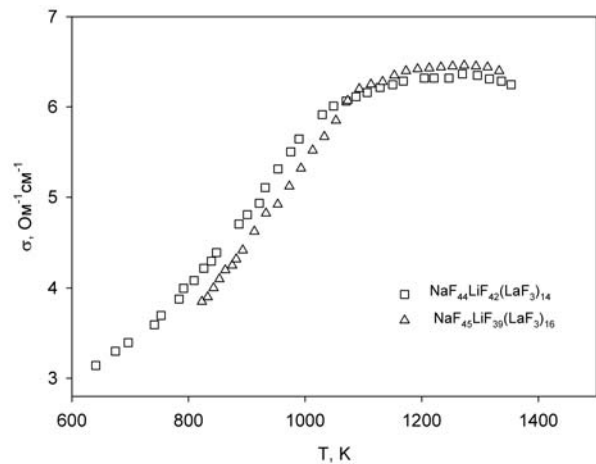


Рис. 3. Температурна залежність електропровідності розплавів NaF-LiF-LaF₃.

На рис. 3 представлено температурну залежність електропровідності дослідженого розплаву NaF-LiF-LaF₃. 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 ΔE 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-LaF₃ 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-LaF₃ and NaF-LiF-NdF₃ 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-LaF₃ // J. ECS Transact. - 2010. - Vol. 33, No. 7. - P. 311 - 319.
6. Булавін Л.А., Плевачук Ю.О., Склярчук В.М. Критичні 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-LaF₃

Експериментально досліджено вплив зміни хімічного складу системи NaF-LiF-LaF₃ при переході від евтектики до перитектики на температурні залежності в'язкості, електропровідності та термоЕРС 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-LaF₃ MELT LIQUID SYSTEMS

Influence of the chemical composition of NaF-LiF-LaF₃ 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