

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ NaF-LiF-NdF₃

© Н. В. Файдюк, Р. Н. Савчук, 2013

Институт общей неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины,
Киев, Украина, savchuk@ionc.kiev.ua

В настоящем сообщении приведены результаты дифференциально-термического и рентгенофазового анализа, а также высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии тройной системы NaF-LiF-NdF₃.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) выполняли с помощью дериватографа «Q-1500D» в атмосфере аргона с компьютерной регистрацией сигналов. Скорость нагрева исследуемых образцов составляла 5–10 град./мин. Эталонном служил прокаленный оксид алюминия. Обработку полученных результатов выполняли с помощью пакета программ Origin.

Состав и температуру плавления (кристаллизации) неинвариантных точек системы NaF-LiF-NdF₃ определяли методом Таммана на основании расчетов $\Delta_m H$. Погрешность определения теплоты плавления исследуемых образцов не превышала 2–5 %.

Рентгенографические исследования при комнатной температуре проводили на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_α-излучение). Аналогичные исследования при более высоких температурах выполняли в атмосфере гелия на дифрактометре ДРОН-2 (MoK_α-излучение), снабженном высокотемпературной вакуумной камерой и θ - θ гониометром. В обоих случаях дифрактограммы регистрировали с помощью компьютера.

В исследованной системе изучено двенадцать политермических разрезов. Пять из них берут начало в вершинах концентрационного треугольника (исходные компоненты системы) и заканчиваются в неинвариантных точках соответствующих бинарных систем. Остальные семь разрезов параллельны стороне треугольника, которая отвечает бинарной системе NaF-LiF. На сторонах, описывающих бинарные системы LiF-NdF₃ и NaF-NdF₃, данные разрезы находятся в интервале концентраций 13,5–16,5 мол.% NdF₃.

Анализ полученных результатов показал, что исследованная тройная система содержит одну эвтектику и две перитектики. Состав (мол.%): NaF(33,0)-LiF(53,0)-NdF₃(14,0) отвечает эвтектике и имеет температуру плавления 580±2 °С. Первая перитектика характеризует образование инконгруэнтно плавящегося соединения NaNdF₄, имеет температуру плавления 595±2 °С и отвечает составу (мол.%): NaF(41,0)-LiF(44,0)-NdF₃(15,0). Вторая перитектика имеет состав (мол.%) NaF(39,0)-LiF(45,0)-NdF₃(16,0), температуру плавления 610±2 °С и характеризует образование соединения Na₅Nd₉F₃₂.

До температуры плавления структурные и фазовые превращения в данной системе отсутствуют. В составе, отвечающем эвтектике, идентифицируются только фазы NaF, LiF и NaNdF₄. С увеличением температуры параметры сосуществующих фаз линейно возрастают (рис.1).

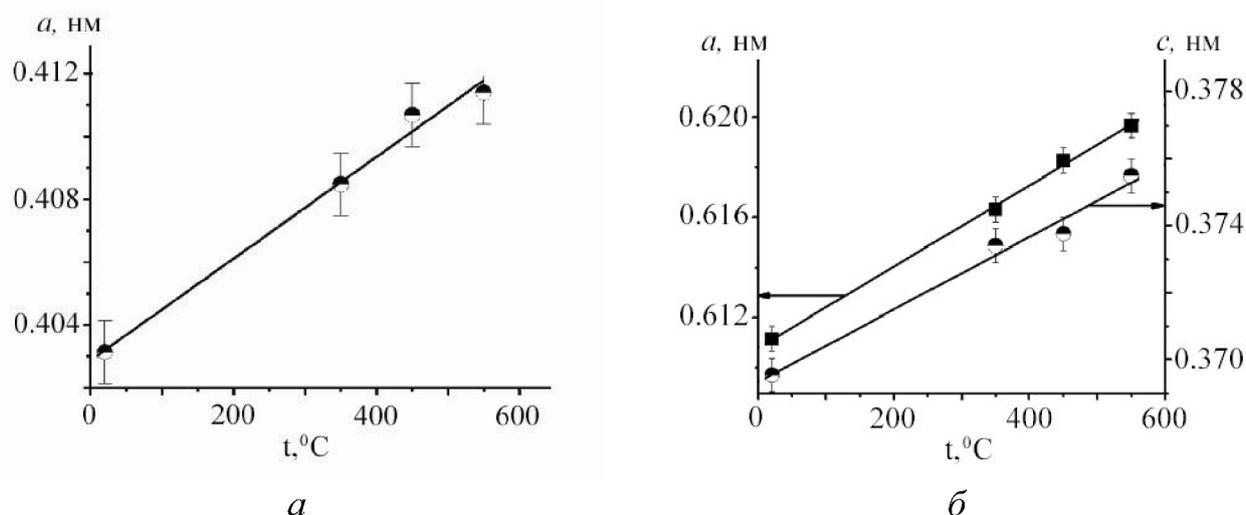


Рис. 1. Зависимость параметров кристаллических решеток LiF (а) и NaNdF₄ (б) от температуры

В расплавленном состоянии, в интервале температур 590–800 °С, гексагональная модификация NaNdF₄ переходит в кубическую. В области перитектических составов с увеличением концентрации щелочных металлов (40,0–50,0 мол.% LiF) параметр *a* при одинаковых условиях отжига (*t* = 650 °С, τ = 170–180 мин.) линейно возрастает от 0,610 до 0,616 нм. Это свидетельствует об образовании твердых растворов вычитания на базе соединения NaNdF₄ (кубической сингонии) и Na₅Nd₉F₃₂.

Согласно данным высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии расплав эвтектического состава тройной системы NaF-LiF-NdF₃, в отличие от эвтектического расплава системы NaF-LiF-LaF₃, является структурнонеоднородным, состоит из смеси микрогруппировок разного катионного состава, в которых анионы фтора не образуют однородную матрицу.

На кривых структурного фактора (СФ) в интервале 10,0–20,0 нм⁻¹ регистрируется препик (ПП) сложной формы. С повышением температуры происходит незначительное уменьшение высоты основных пиков СФ и препика с одновременным размытием его формы, что является признаком разупорядочения структуры расплава.

Структурные параметры эвтектического состава исследованной системы (*S_p* – положение препика, *S_i*, *R_i* – положение *i*-го максимума на кривых СФ и КРРА, соответственно) в расплавленном состоянии при разных температурах приведены в табл. 1.

Таблица 1

Структурные параметры расплава (мол.%): NaF(33,0)-LiF(53,0)-NdF₃(14,0)

<i>t</i> , °С	<i>S_p</i> , нм ⁻¹	<i>S₁</i> , нм ⁻¹	<i>S₂</i> , нм ⁻¹	<i>S₃</i> , нм ⁻¹	<i>R₁</i> , нм	<i>R₂</i> , нм	<i>R₃</i> , нм	<i>R₄</i> , нм	<i>R₅</i> , нм
650	0,19	0,30	0,55	0,89	0,23	0,29	0,35	0,40	0,44
700	0,20	0,30	0,59	0,91	0,23	0,29	0,35	0,39	0,44
800	0,19	0,31	0,60	0,91	0,23	0,29	–	0,38	–

Из полученных парциальных кривых парного распределения *G_{i-j}*(*R*) и значений координационных чисел (КЧ) *Z_{i(j)}*, задающих число ионов *j*-го сорта

вокруг иона i -го сорта, следует, что в температурном интервале 650–800 °C корреляции в положении катионов во всех парах кроме Na–F, Li–F, Nd–F ограничиваются первой координационной сферой. Координационное число катионов щелочных металлов в расплаве эвтектического состава с небольшими отклонениями в зависимости от температуры близко к 6. Исходя из этих значений можно предположить, что координационным полиэдром катионов лития и натрия является октаэдр, однако довольно широкий и невысокий первый пик на кривых парциальных функций распределения $G_{\text{Li-F}}(R)$ и $G_{\text{Na-F}}(R)$ свидетельствует о его значительной деформации. Координационное число катиона неодима в расплаве данного состава $Z_{\text{Nd(F)}} > 6$ и зависит от температуры, что свидетельствует в пользу пространственной неоднородности образуемого им координационного полиэдра. Форму координационного полиэдра катиона неодима по фтору в расплаве установить трудно, поскольку структурные параметры определяются недостаточно четко.

Положения пиков кривых $G_{\text{Nd-Nd}}(R)$ и $G_{\text{Na-Nd}}(R)$ практически полностью совпадают (рис. 2), что обусловлено близостью ионных радиусов Na^+ (0,116 нм) и Nd^{3+} (0,112 нм), однако их сложная форма не может свидетельствовать в пользу образования однородных плотных упаковок из анионов фтора.

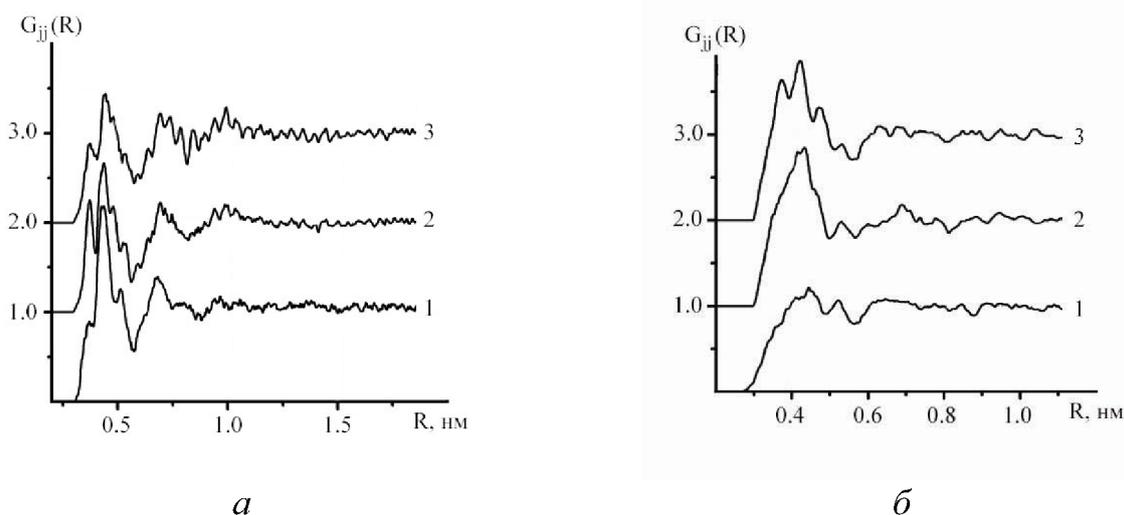


Рис. 2. Парциальные кривые $G_{\text{Nd-Nd}}(R)$ (а) и $G_{\text{Na-Nd}}(R)$ (б) при разных температурах: 650 °C (1), 700 °C (2), 800 °C (3)

Несмотря на то, что катион неодима имеет одинаковый с катионом лантана заряд и очень близкие ионные радиусы ($r_{\text{La}} = 0,103$ нм, $r_{\text{Nd}} = 0,098$ нм), строение эвтектических расплавов тройных фторидных систем NaF–LiF–LnF₃ разное. Катионы неодима не образуют локально упорядоченные центры с присоединенными к ним полиэдрами натрия и лития. Вокруг катионов лантана анионы фтора образуют деформированную тригональную призму Бернала. Катионы щелочных металлов расположены во фторидной матрице хаотично, о чем свидетельствуют размытые первые максимумы парных корреляционных функций, слабое выделение второго и отсутствие последующих максимумов.

Работа выполнена при поддержке Национальной академии наук Украины и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-12-У).