
УДК: 544.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ ТРИФТОРИДА ЦЕРИЯ В СМЕСИ LiF–NaF–KF

© 2024 г. Д. О. Закирьянов*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
* e-mail: dmitryz.ihte@gmail.com

Поступила в редакцию 21.06.2023

После доработки 07.07.2024

Принята к публикации 12.07.2024

Изучение фазовых диаграмм многокомпонентных расплавленных смесей традиционно осуществляется либо экспериментальными измерениями, либо термодинамическими расчетами на основе известных экспериментальных данных. Значительно меньшую долю в методологии занимает атомистическое моделирование, а возможности такого подхода слабо изучены. В настоящей работе было проведено моделирование растворения трифторида церия в тройной эвтектике фторидов лития, натрия и калия методом молекулярной динамики. Проведено масштабное по времени и размеру ансамбля моделирование сосуществующих кристаллической фазы и расплава при нескольких температурах. Исследовано влияние размера ансамбля. Изучена скорость растворения в зависимости от температуры. Асимптота зависимости хорошо согласуется с экспериментальной температурой ликвидуса для данного состава. Дано заключение о возможности использования молекулярной динамики для определения полной растворимости компонента расплава.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, FLiNaK, растворимость, трифторид церия, молекулярная динамика.

DOI: 10.31857/S0235010624040084

ВВЕДЕНИЕ

Для большинства практических применений смесей расплавленных солей важно, чтобы они представлены собой гомогенную среду, не содержащую нерастворенных кристаллических фрагментов, осадка. Определение необходимых условий полного взаимного растворения компонентов может быть осуществлено различными способами.

Экспериментальные методы, такие как дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия являются, пожалуй, наиболее надежным способом изучения температур плавления и фазовых диаграмм в целом. Однако экспериментальные работы часто осложняются рядом факторов, среди которых — недостаточная чистота исходных образцов, а также радиационное излучение (в случаях, когда в расплаве присутствуют радиоактивные изотопы) [1]. Вспомогательным методом являются термодинамические расчеты фазовых диаграмм [2–4], которые

требуют точной информации об отдельных компонентах смеси, и поэтому на их применение накладываются некоторые ограничения [5]. Еще одним расчетным методом, уже привлекающим атомистическое моделирование, является расчет свободной энергии через термодинамическое интегрирование [6, 7]. Здесь нужно отметить, что молекулярная динамика, широко используемая для изучения физико-химических свойств расплавленных солей [8], относительно редко применяется для расчетов фазовых диаграмм. Можно предположить, что требуемые объемы вычислений и/или необходимость разрабатывать точные потенциалы взаимодействия делают атомистическое моделирование зачастую нецелесообразным по сравнению с проведением экспериментальных работ и термодинамическими расчетами. Например, в работе [9] потребовалось осуществить несколько десятков моделирований длиной 10 000 000 шагов каждое для изучения фазовой диаграммы двойной смеси LiCl–KCl с простой эвтектической диаграммой. Хорошее согласие рассчитанного эвтектического состава с экспериментальным свидетельствует, что прямое моделирование сосуществующих компонент с достижением равновесного состояния ансамбля имеет перспективы для развития.

Мотивацией настоящей работы является дальнейшее изучение методических возможностей классической молекулярной динамики для расчетов условий растворимости компонентов многокомпонентных расплавленных смесей. В качестве объекта исследования выбрана система $(\text{LiF}–\text{NaF}–\text{KF})_{\text{эвт.}}–\text{CeF}_3$. Эвтектическая смесь LiF–NaF–KF (FLiNaK) с содержанием компонентов 0.465–0.115–0.42 рассматривается для применения в жидкосолевых реакторах [10], а трифторид церия, по некоторым данным, может служить имитатором PuF_3 [11]. Кроме того, для данной системы измерена фазовая диаграмма [12]. При концентрации трифторида церия в 8 мол.% система имеет температуру ликвидуса около 750 K [12]; по другим данным [13], эта температура может быть значительно выше. Наконец, выбор именно трифторида церия обусловлен наличием для него апробированных парных потенциалов [14].

Методом классической молекулярной динамики будет исследована эволюция системы FLiNaK (ж.)– CeF_3 (тв.) при нескольких температурах для определения условий растворения трифторида церия в данной эвтектике.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для описания межионных взаимодействий был использован потенциал типа Борна – Майера, состоящий из кулоновского вклада и короткодействующего экспоненциального отталкивания:

$$A(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A \cdot \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right). \quad (1)$$

Здесь r_{ij} – расстояние между ионами i и j ; q – заряд иона (+1 для Li, Na, K; +3 для Ce; –1 для F); A , ρ – подгоночные параметры. Параметры потенциала были ранее [14, 15] получены на основе экспериментальных и первопринципных данных.

В контексте расчета фазовых переходов важно, что такая модель позволяет хорошо описывать температуры плавления индивидуальных фторидов лития, натрия и калия: средняя ошибка составляет около 25 К, или 2% [15]. Заметим, что используемая модель жесткого иона не учитывает эффектов поляризации, что может оказать влияние на точность расчета энергии для пар с участием трехзарядного церия. Однако тщательная подгонка [14] с многофакторной верификацией по 1) плотности и сжимаемости кристалла CeF_3 , 2) плотности двойных расплавов $\text{CeF}_3 - \text{MF}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) и 3) квантово-химическим данным позволяет минимизировать эффект от ограничений модели.

Для дополнительного определения точности модели была проведена оценка температуры плавления CeF_3 . Была проведена серия моделирований сосуществующих кристаллического и расплавленного трифторида в условиях постоянства давления и температуры при нескольких температурах от 1700 К и ниже с шагом 50 К. Было обнаружено, что при температурах 1600 К и выше система переходит в полностью жидкое состояние, в то время как при $T = 1550$ К ансамбль представляет собой устойчивое сосуществование жидкости и кристалла. Таким образом, температура плавления оценивается как $1550 \leq T_{\text{ж}} < 1600$ К. Референсные значения составляют, в зависимости от источника, 1703 К [16], 1688 ± 17 К [17]. Таким образом, различие составляет 5...9% и сопоставимо с ошибками модели в температурах плавления для фторидов лития, натрия и калия.

Объектом моделирования выступает система $\text{FLiNaK}-\text{CeF}_3$, при этом концентрация CeF_3 составляет 8 мол.%, что обусловлено практическим аспектом применения, где трифториды актинидов и лантанидов являются малыми добавками к FLiNaK . В количественном выражении молекулярно-динамический ансамбль содержит 750 формульных единиц (ф.е.) CeF_3 , 4053 ф.е. LiF , 1006 ф.е. NaF и 3670 ф.е. KF . Таким образом, размер ансамбля составляет 20458 ионов. Поскольку устойчивость кристалла CeF_3 к температурным флуктуациям заранее не известна, размер фазы трифторида был выбран заведомо большим, что,

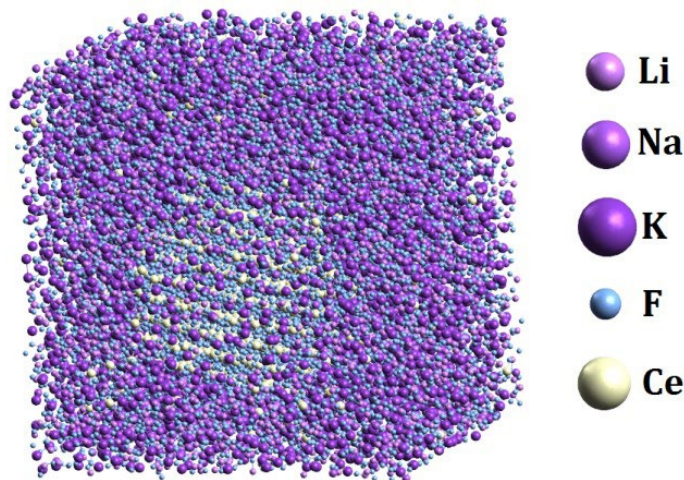


Рис. 1. стартовая конфигурация системы. Видны кристаллические слои CeF_3 .

ввиду заданного соотношения компонентов, и определило общие значительные размеры ансамбля. Стартовая конфигурация ансамбля представляет собой кристалл CeF_3 , погруженный в расплав FLiNaK (рис. 1).

Дополнительно, для установления влияния фактора размера ансамбля, было проведено моделирование ансамбля из 4564 атомов, включая 169 формульных единиц (676 ионов) CeF_3 . Цикл расчетов для этого ансамбля был аналогичен расчетам для основной системы в 20458 ионов.

Система моделировалась при постоянных температуре и давлении (ансамбль NPT). Было проведено несколько расчетов с различными температурами от 1200 до 800 K, в процессе которых наблюдалось постепенное плавление кристалла CeF_3 с растворением церия в объеме расплава. Моделирование осуществлялось в программе LAMMPS [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Очевидно, что при более высоких температурах кристалл CeF_3 должен плавиться быстрее. Для удобства изложения результаты будут представлены в порядке убывания температуры моделирования. Зависимость плотности ансамбля от времени моделирования, полученная при наивысшей температуре 1200 K, представлена на рис. 2 оранжевыми маркерами.

Видно, что плотность постепенно уменьшалась и вышла на постоянное значение спустя примерно 5 нс после начала моделирования. В этот момент времени кристалл CeF_3 полностью растворился в расплаве. Здесь можно заметить две важных особенности. Во-первых, плавление идет равномерно: плотность ансамбля линейно зависит от массы остающегося нерастворенным кристалла. Следовательно, линейная убыль плотности при плавлении (интервал 0...5 нс) свидетельствует о постоянной скорости разрушения кристалла. Во-вторых, процесс плавления занимает значительное время даже для температуры 1200 K, которая на ~450 K превышает температуру ликвидуса данной смеси. Еще более значительное время – 11 нс, или 11 000 000 шагов молекулярной динамики, – требуется, чтобы

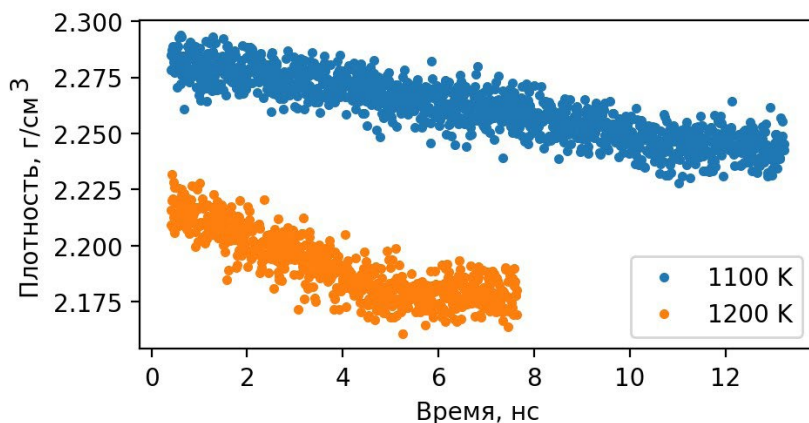


Рис. 2. Зависимость плотности ансамбля от времени при $T = 1100$ и 1200 K.

Таблица 1. Скорость растворения CeF_3 в FLiNaK в зависимости от температуры и размера ансамбля. Здесь t – полное время растворения, Δn – скорость растворения, выраженная в количестве формульных единиц CeF_3 , переходящих в расплав за 1 нс

Т, К	20458 атомов		4564 атома	
	t , нс	Δn , ф.е./нс	t , нс	Δn , ф.е./нс
1200	5	150	0.6	282
1100	11	68	1.2	141
1000	35	21	2.3	73
900	124	6	8.5	20
800	—	1	33	5

расплавить кристалл при температуре 1100 К. Зависимость плотности от времени (рис. 1) менее плавная, чем при 1200 К: наблюдаются интервалы наносекундной длины, в течение которых плотность лишь флуктуирует. Можно заключить, что плавление кристалла в данном случае проходит ступенчато. Результаты этих расчетов, а также результаты, полученные для температур 1000, 900 и 800 К, представлены в табл. 1.

Остановимся подробнее на температуре 900 К. Полное плавление при данной температуре проходит за 124 нс (124 000 000 шагов МД). Такое время соответствует скорости плавления кристалла в 6 формульных единиц (ф.е.) CeF_3 за 1 нс, то есть за 1 000 000 шагов только около 6 и 18 ионов церия и фтора соответственно растворяются в расплаве. Кроме того, для данного расчета обнаружено, что минимальным размером кристалла CeF_3 , устойчивым к температурным флуктуациям, является кластер, содержащий около 70 формульных единиц (280 ионов): несмотря на среднюю скорость разрушения кристалла в процессе плавления в 6 ф.е./нс, после достижения размера ~ 70 ф.е. кристалл разрушается менее чем за 1 нс. Заметим, что схожий критический размер в ~ 75 ф.е. был обнаружен при моделировании растворения в меньшем ансамбле при $T = 800$ К. Исходя из определенного предельно малого размера устойчивой кристаллической фазы, можно оценить требуемые размеры молекулярно-динамических ансамблей для изучения растворимости добавок малой концентрации. В табл. 2 приводятся такие оценки для случаев, когда требуется изучить растворимость 0.1, 0.5, 1 и

Таблица 2. Необходимые (с точки зрения устойчивости кристаллической фазы) размеры ансамблей для изучения растворимости трифторидов РЗМ

Предел оценки растворимости, мол.%	Минимальный размер ансамбля, ионов
0.1	200 000
0.5	40 000
1.0	20 000
2.0	10 000

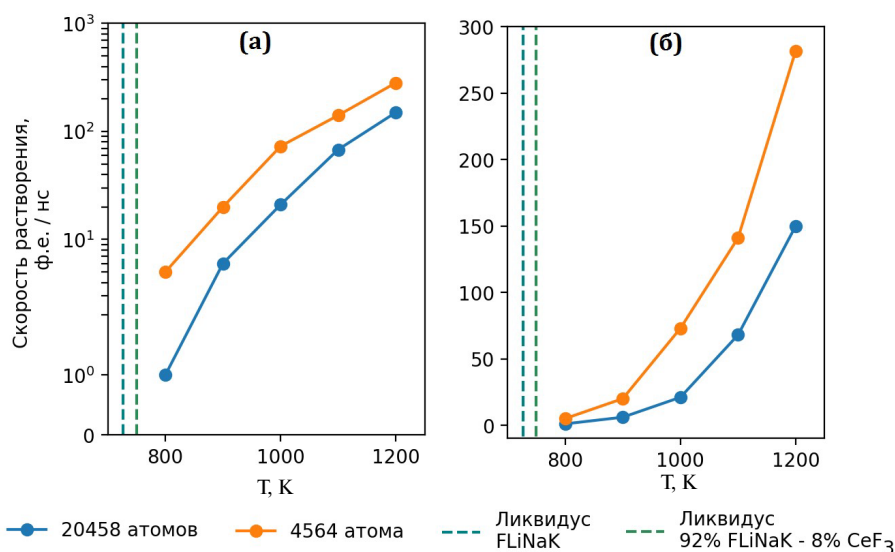


Рис. 3. Зависимость скорости растворения кристалла CeF_3 от температуры. Представлены результаты для ансамблей разного размера. *a* — логарифмическая шкала; *б* — линейная шкала.

2 мол.%. Мы полагаем, что данные примерные оценки справедливы для всего класса трифторидов редкоземельных металлов той же симметрии группы P-3c1 .

Для температуры 800 К расчет проводили в течение 300 нс (300 000 000 шагов МД), после чего расчет был прекращен ввиду больших временных затрат. После 300 нс убыль кристалла составила 305 формульных единиц; таким образом, за каждые 1 000 000 шагов в среднем только один атом церия отрывался от кристалла и растворялся в расплаве. Такая низкая скорость растворения делает практическое моделирование вблизи ликвидуса как минимум затруднительным.

На рис. 3 показана зависимость скорости растворения от температуры. На этом же графике отмечены температуры ликвидуса FLiNaK (727 К) и 92% FLiNaK – 8% CeF_3 (~750 К). Полученная нами зависимость в пределе нулевой скорости растворения хорошо согласуется с температурами ликвидуса обоих составов. Кроме того, на рис. 3 показана аналогичная зависимость, полученная для ансамбля меньшего размера (4564 атома). Видно, что в данном ансамбле скорость плавления кристалла CeF_3 больше в 2–5 раз. Качественное согласие с экспериментальными температурами ликвидуса достигается и в этом случае: скорость плавления быстро убывает по мере снижения температуры. Однако больший ансамбль показывает лучшее количественное согласие с экспериментом.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе было проведено моделирование растворения CeF_3 в расплаве FLiNaK в интервале температур. Получено качественное согласие результатов с экспериментальной фазовой диаграммой: быстрое снижение

скорости растворения по мере приближения к экспериментальной температуре ликвидуса. Определен предельно малый размер фазы CeF_3 , устойчивый к температурным флуктуациям, что позволило установить требования к минимальному размеру ансамблей. Показано, что размер ансамбля оказывает значительное влияние на скорость растворения.

Низкая скорость растворения кристалла при приближении к температуре ликвидуса является серьезным препятствием для точного определения температуры растворения прямым молекулярно-динамическим методом. Вычислительные затраты, требуемые для серии моделирований десятков тысяч ионов в течение сотен миллионов шагов, представляются нецелесообразными для данной задачи. Альтернатива в виде термодинамических подходов, хоть и сопряжена с определенными вычислительными сложностями, может быть более эффективным методом. Тем не менее описанный в настоящей работе подход может быть полезен в условиях, когда информация о фазовой диаграмме системы отсутствует либо существенно ограничена и требуется подтвердить, что при данной температуре и данном составе расплав не содержит нерастворенных фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Magnusson J., Memmott M., Munro T. // *Annals of Nuclear Energy*. 2020. **146**. 107608. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2020.107608>
2. Ågren J. // *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 1996. **1**. P. 355–360. [https://doi.org/10.1016/s1359-0286\(96\)80025-8](https://doi.org/10.1016/s1359-0286(96)80025-8)
3. Liu Z.-K. // *Calphad*. 2023. **82**. 102580. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2023.102580>
4. Besmann T.M., Schorne-Pinto J. // *Thermo*. 2021. **1**. P. 168–78. <https://doi.org/10.3390/thermo1020012>
5. Xiong W., Hao L. // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2022. **43**. P. 894–902. <https://doi.org/10.1007/s11669-022-01018-8>
6. Jayaraman S., Thompson A.P., Von Lilienfeld O.A. // *Nonlinear and Soft Matter Physics* 2011. **84**. <https://doi.org/10.1103/physreve.84.030201>
7. Shah T., Fazel K., Lian J., Huang L., Shi Y., Sundaraman R. // *Journal of Chemical Physics* 2023. **159**. 124502. <https://doi.org/10.1063/5.0164824>
8. Fu D., Zhang C., Wang G., Na H., Wu Y. // *Solar Energy Materials & Solar Cells/ Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2024. **273**. 112916. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2024.112916>
9. Kobelev M.A., Tatarinov A.S., Zakiryanov D.O., Tkachev N.K. // *Phase Transitions* 2020. **93**. № 5. P. 504–508. <https://doi.org/10.1080/01411594.2020.1758318>
10. Romatoski R.R., Hu L.W. // *Annals of Nuclear Energy*. 2017. **109**. P. 635–47. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2017.05.036>
11. Пономарев Л.И., Серегин М.Б., Михаличенко А.А., Паршин А.П., Загорец Л.П. Обоснование выбора имитаторов фторидов актиноидов для исследования растворимости в топливной соли жидкосольевых реакторов // *Атомная энергия*. 2012. **112**. С. 341–346.
12. Mushnikov P.N., Tkacheva O.Yu., Kholkina A.S., Zaikov Yu.P., Shishkin V.Yu., Dub A.V. // *Atomic Energy*. 2022. **131**. P. 263–267. <https://doi.org/10.1007/s10512-022-00876-2>

13. Серегин М.Б., Паршин А.П., Кузнецов А.Ю., Пономарев Л.И., Мельников С.А., Михаличенко А.А., Ржеуцкий А.А., Мануйлов Р.Н. Растворимость UF_4 , ThF_4 , CeF_3 в расплаве LiF-NaF-KF // Радиохимия. 2011. **53**. С. 416–418.
14. Zakiryanov D. // Molecular Simulation. 2023. **49**. P. 845–84. <https://doi.org/10.1080/08927022.2023.2193656>
15. Zakiryanov D., Kobelev M., Tkachev N. // Fluid Phase Equilibria. 2020. **506**. 112369. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369>.
16. Haynes W.M., Lide D.R., Bruno T.J., CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 2014. 781 p.
17. Melting points using GNN model. Available at: <https://next-gen.materialsproject.org/contribs/contributions/65cfa83c1eaa004f45603e58> (accessed 24.06.24).
18. Plimpton S. // Journal of Computational Physics. 1995. **117**. P. 1–19. <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>

SIMULATION OF DISSOLUTION OF CERIUM TRIFLUORIDE IN A MIXTURE OF LiF-NaF-KF

D. O. Zakiryanov*

*Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg,
Russia*

**e-mail: dmitryz.ihte@gmail.com*

The study of phase diagrams of multicomponent molten mixtures is traditionally carried out either by experimental measurements or thermodynamic calculations based on known experimental data. Atomistic modeling occupies a significantly smaller share in the methodology, and the capabilities of this approach have been poorly studied. In this work, we simulated the dissolution of cerium trifluoride in the ternary eutectic of lithium, sodium, and potassium fluorides using the molecular dynamics method. A time- and ensemble-scale simulation of the coexisting crystalline phase and melt at several temperatures was carried out. The influence of ensemble size was studied. The rate of dissolution was studied depending on temperature. The asymptote of the dependence agrees well with the experimental liquidus temperature for a given composition. A conclusion is given about the possibility of using molecular dynamics to determine the complete solubility of a melt component.

Keywords: phase diagrams, FLiNaK , solubility, cerium trifluoride, molecular dynamics.

REFERENCES

1. Magnusson J., Memmott M., Munro T. // Annals of Nuclear Energy. 2020. **146**. 107608. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2020.107608>
2. Ågren J. // Current Opinion in Solid State & Materials Science 1996. **1**. P. 355–360. [https://doi.org/10.1016/s1359-0286\(96\)80025-8](https://doi.org/10.1016/s1359-0286(96)80025-8)
3. Liu Z.-K. // Calphad. 2023. **82**. 102580. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2023.102580>

4. Besmann T.M., Schorne-Pinto J. // *Thermo*. 2021. **1**. P. 168–78.
<https://doi.org/10.3390/thermo1020012>
5. Xiong W., Hao L. // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2022. **43**. P. 894–902.
<https://doi.org/10.1007/s11669-022-01018-8>
6. Jayaraman S., Thompson A.P., Von Lilienfeld O.A. // *Nonlinear and Soft Matter Physics* 2011. **84**. <https://doi.org/10.1103/physrev.84.030201>
7. Shah T., Fazel K., Lian J., Huang L., Shi Y., Sundararaman R. // *Journal of Chemical Physics* 2023. **159**. 124502. <https://doi.org/10.1063/5.0164824>
8. Fu D., Zhang C., Wang G., Na H., Wu Y. // *Solar Energy Materials & Solar Cells/ Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2024. **273**. 112916. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2024.112916>
9. Kobelev M.A., Tatarinov A.S., Zakiryanov D.O., Tkachev N.K. // *Phase Transitions* 2020. **93**. № 5. P. 504–508. <https://doi.org/10.1080/01411594.2020.1758318>
10. Romatoski R.R., Hu L.W. // *Annals of Nuclear Energy*. 2017. **109**. P. 635–47.
<https://doi.org/10.1016/j.anucene.2017.05.036>
11. Ponomarev L.I., Seregin M.B., Mikhlichenko A.A., Parshin A.P., Zagorets L.P. Obosnovaniye vybora imitatorov ftoridov aktinoidov dlya issledovaniya rastvorimosti v toplivnoy soli zhidkosolevykh reaktorov [Justification for the choice of actinide fluoride simulators for studying the solubility in the fuel salt of molten salt reactors] // *Atomnaya energiya*. 2012. **112**. P. 341–346. [In Russian].
12. Mushnikov P.N., Tkacheva O.Yu., Kholkina A.S., Zaikov Yu.P., Shishkin V.Yu., Dub A.V. // *Atomic Energy*. 2022. **131**. P. 263–267.
<https://doi.org/10.1007/s10512-022-00876-2>
13. Seregin M.B., Parshin A.P., Kuznetsov A.Yu., Ponomarev L.I., Melnikov S.A., Mikhlichenko A.A., Rzhetsky A.A., Manuylov R.N. Rastvorimost' UF₄, ThF₄, CeF₃ v rasplave LiF–NaF–KF [Solubility of UF₄, ThF₄, CeF₃ in the LiF–NaF–KF melt] // *Radiokhimiya*. 2011. **53**. P. 416–418. [In Russian].
14. Zakiryanov D. // *Molecular Simulation*. 2023. **49**. P. 845–54.
<https://doi.org/10.1080/08927022.2023.2193656>
15. Zakiryanov D., Kobelev M., Tkachev N. // *Fluid Phase Equilibria*. 2020. **506**. 112369.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369>
16. Haynes W.M., Lide D.R., Bruno T.J., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2014. 781 p.
17. Melting points using GNN model. Available at: <https://next-gen.materialsproject.org/contribs/contributions/65cfa83c1eaa004f45603e58> (accessed 24.06.24).
18. Plimpton S. // *Journal of Computational Physics*. 1995. **117**. P. 1–19.
<https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>