

# LiF-NaF-KF 体系的相图计算

王 坤, 程进辉, 张 鹏<sup>✉</sup>, 左 勇, 谢雷东

中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800

✉ 通信作者, E-mail: zhangpeng@sinap.ac.cn

**摘 要** 基于 CALPHAD 技术首先评估了 LiF-NaF 和 LiF-KF 两个二元熔盐体系, 液相和端际固溶体 Halite 相均采用 Redlich-Kister 多项式置换熔体模型描述, 模型参数的优化选取实验相平衡数据和热化学数据以及本文根据第一性原理预测的数据. 结合文献中已报道的 NaF-KF 体系的热力学参数, 用 Muggianu 模型扩展至 LiF-NaF-KF 三元体系, 根据三元共晶点的实验数据调整三元交互参数. 最终的相图计算结果与绝大部分实验数据和第一原理计算数据吻合较好, 由此获得了一套自洽且可靠的热力学参数, 其能够准确描述 LiF-NaF-KF 体系的相平衡与热力学性质.

**关键词** 相图计算; 熔盐; 热力学; 氟化锂; 氟化钠; 氟化钾

分类号 O 642

## Phase diagram calculations of the LiF-NaF-KF system

WANG Kun, CHENG Jin-hui, ZHANG Peng<sup>✉</sup>, ZUO Yong, XIE Lei-dong

Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of sciences, Beijing 201800, China

✉ Corresponding author, E-mail: zhangpeng@sinap.ac.cn

**ABSTRACT** The LiF-NaF and LiF-KF binary molten salt systems were assessed initially based upon the CALPHAD approach. The liquid and solid solution Halite phases were thermodynamically modeled by the substitutional solution model with Redlich-Kister polynomial terms. The model parameters were optimized by selected experimental phase equilibria information, thermochemical data, and present predicted data from the first-principles calculation. Whereafter, the thermodynamic database of the LiF-NaF-KF ternary system was established from the present assessed LiF-NaF and LiF-KF systems combined with the reported NaF-KF system through the Muggianu model with ternary interacting parameters optimized by the measured ternary eutectic point. It is demonstrated that the calculated results are well consistent with most of the experimental data and predicted data, which shows that the present thermodynamic parameters are credible and self-consistent and can allow accurate description of the phase equilibria and thermodynamic properties.

**KEY WORDS** phase diagram calculations; molten salts; thermodynamics; lithium fluoride; sodium fluoride; potassium fluoride

熔盐堆是国际上推荐的六个第四代堆型中的液态燃料堆, 是钍资源核能利用的理想堆型(我国 Th 资源含量丰富), 与氦气透平(氦气 Brayton 闭式循环)结合具有高热电转换效率和良好的经济性. 另一方面, 小型模块化钍基熔盐堆还可以克服传统大型核电站存在整体规模庞大、选址要求苛刻、建设周期长、维护成本高等问题, 能广泛应用于区域供电供热、海水淡化、高温制氢以及军队机动燃料和动力源

等民用和军事领域.

熔盐堆中的熔盐承担着为反应堆循环供给燃料和传递核裂变能(热能)等基本任务, 因此熔盐冷却剂的冰点高低对熔盐能否在回路中顺利运行至关重要. 国内外研究认为熔盐冻结防护是熔盐反应堆一个主要的技术短板, 因为温度降低继而引起的熔盐部分凝固会给液态熔盐回路的热传输产生不利影响. 氟化盐化学性质稳定, 不易分解, 可作为高温熔

收稿日期: 2013-09-07

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项资助项目(XDA02020300)

DOI: 10.13374/j.issn1001-053x.2014.12.014; http://journals.ustb.edu.cn

盐堆冷却剂的备选材料。然而,单一氟化盐因熔融温度很高(大于 1273 K)而不能满足应用要求,采用两种以上的氟化盐复配成低共熔物,可大幅降低其熔融温度。通过大量实验来寻找满足熔盐堆所需冷却剂的多组元低共熔盐无疑会比较盲目且需消耗大量的人力物力,采用目前国际上流行的 CALPHAD 技术来预测多组元熔盐相图无疑是一条捷径。中国科学院战略性先导专项“钍基熔盐核能反应堆”前期拟重点关注 7LiF-BeF<sub>2</sub> 和 LiF-NaF-KF 熔盐体系,后者将率先用于高温回路的模拟实验,这是因为 FLiNaK 熔盐(46.5% LiF-11.5% NaF-42% KF, 摩尔分数)是一种比较成熟的高温热载体,其热物性与 FLiBe 熔盐(66% 7LiF-34% BeF<sub>2</sub>) 十分接近,价格便宜,经济性好。

本文的主要目的是通过 CALPHAD 方法来获得一套自洽而可靠的 LiF-NaF-KF 体系的热力学数据,这套数据主要有如下两类应用:(1) 预测 FLiNaK 熔盐在回路中运行时成分波动对其初晶点的影响,为回路温度控制范围提供参考;(2) 外推计算 LiF-NaF-KF-XF 多元体系的相平衡和热力学性质,快速筛选能进一步降低 FLiNaK 盐冰点的添加剂。

## 1 文献数据评估

基于 CALPHAD 技术的相图热力学研究要求对已报道的文献信息有较为详细而完整的评估,其中包括对实验数据的梳理进而优选以及对已发表的热力学评估的概括进而改善,同时还需要对关键性实验数据缺乏时的测定或第一性原理预测。本节将评估文献中已报道的 LiF-NaF、LiF-KF 和 NaF-KF 三个二元系以及 LiF-NaF-KF 三元系的相平衡和热化学数据。

### 1.1 NaF-KF 二元系

NaF-KF 二元系曾由 Bergman 等<sup>[1-2]</sup> 基于目视变温法进行了部分相平衡信息研究。Platonov 等<sup>[3]</sup> 也曾采用步冷曲线与目视变温相结合的方法研究了该体系不同成分处的初晶温度。20 世纪 60 年代, Holm 等<sup>[4]</sup> 又用差热分析法重新而完整地研究了 NaF-KF 体系的相平衡信息,并首次报道了 KF 端存在一定的固溶度,且最大固溶度位于共晶温度处,摩尔分数可达 5%,现其测定的相图已被广泛接受。上述研究皆认为 NaF-KF 相图为一简单共晶类型,共晶组成位于 40% NaF 附近,但对其共晶温度并没有达成一致共识,所报道的结果在 972~994 K 之间不等。

NaF-KF 二元系在 1275、1338 和 1375 K 时的液

相混合焓首先由 Macleod 等<sup>[5]</sup> 采用绝热落滴和溶液量热法进行了测定。测定结果表明液相混合焓几乎不随温度而变化。Hong 等<sup>[6]</sup> 使用直接混合技术测定了 1360 K 时的液相混合焓,发现混合焓随温度仅有微弱变化。目前, Halite 端际固溶体相的热化学数据还没有相关文献报道,为此 Zhang 等<sup>[7]</sup> 曾采用 SQS (special quasi-random structure) 模型预测了 Halite 相的混合焓。

### 1.2 LiF-NaF 二元系

Bergman 等<sup>[8]</sup> 在 20 世纪 40 年代首次报道了该体系的第一个实验相图,其为一个简单的共晶体系,共晶温度为 925 K, LiF 和 NaF 两端皆无固溶度。Holm 等<sup>[4]</sup> 在 20 世纪 60 年代对该二元相图进行了重新测定,证实了其为一简单共晶体系,共晶温度为 922 K,这与 Bergman 等<sup>[8]</sup> 报道的数据吻合很好。然而,不同之处在于 Holm 等<sup>[4]</sup> 认为固体 NaF 与 LiF 端均存在一定的固溶度,这在 Holm 等<sup>[9]</sup>、Gabčová 和 Matiasovský<sup>[10]</sup> 的后续实验中得到了证实。目前普遍认为, NaF 端的最大溶解度可达 7%~9%, LiF 端的固溶度有限,可忽略不计。

LiF-NaF 二元系的液相混合焓目前有三组实测数据<sup>[5-6,11]</sup>, 其中 Hong 等<sup>[6]</sup> 测定的 1360 K 时的数据较为可信。然而, Halite 固溶体相的热化学数据目前尚未有文献报道,本文将用第一性原理计算来预测 Halite 相的混合焓。

### 1.3 LiF-KF 二元系

LiF-KF 二元系也是一简单共晶体系,共晶点位于(763±3) K,成分为 50% KF 处。该体系的相平衡数据也已报道了数次<sup>[8,12-17]</sup>,其测定的共晶反应温度均在 760~766 K,共晶组成为 50% KF,体系端际组元的固溶度非常有限,可忽略不计。

有关该体系的热化学数据目前只有液相混合焓的报道,其中 Hong 等<sup>[6]</sup> 测定的数据较为可靠,已被广泛采用。至于 Halite 相的热化学数据目前没有文献报道,且因其两端固溶度极小,用过多的交互参数来模拟第一性原理预测数据已意义不大,因而本文并未开展此部分工作。

### 1.4 LiF-NaF-KF 三元系

LiF-NaF-KF 三元系的液相投影面图曾由 Bergman 等<sup>[8]</sup> 根据实验数据进行了绘制,图中仅有一个三元共晶反应,平衡反应温度为 727 K,液相组成为 46.5% LiF-11.5% NaF-42.0% KF,该反应温度在近年的差热分析测试中得到了证实并被广泛接受。有关 LiF-NaF-KF 体系的相图计算文献中虽已

有报道<sup>[18-20]</sup>,但这些计算均为三个子二元系直接外推而得,计算的三元共晶位置与实验数据存在不同程度偏差.不同研究者选取了不同的模型来描述各相的热力学性质,以 Pelton 为首的研究组<sup>[18-19]</sup>主要采用准化学模型来描述液相,而 Zhang 等<sup>[7]</sup>则采用了离子亚点阵模型来描述 NaF-KF 液相.本质上准化学模型,离子亚点阵模型以及置换熔体模型均能很好地处理该体系的液相,但本文选取了置换熔体模型来对 LiF-NaF-KF 体系的液相进行建模,主要考虑为以后方便使用缔合物模型来外推计算 F-Li-Na-K 四元体系的相平衡性质.此外, Pelton 等<sup>[18-19]</sup>将端际固溶体处理成各自独立的相,但 LiF、NaF 和 KF 的固体均为 Halite 相,对称空间群为  $Fm\bar{3}m$ ,用一个自由能模型来处理更为合理.本文将用熔盐和 Halite 两相来构建 LiF-NaF-KF 体系所有的相平衡行为,引入简单的置换熔体模型来对这两相进行热力学建模,增加液相的三元交互参数使得三元共晶位置的计算值与实验数据基本一致,而固体三相区 LiF、NaF 和 KF 可由单一 Halite 相的溶解度中断区加以描述.

## 2 第一性原理计算

LiF-NaF-KF 体系低温下的固体三相区 (LiF、NaF 和 KF) 可由单一 Halite 相的热力学模型来描述.该模型所描述的自由能曲面是由三个边界二元系的自由能曲线围成,边界自由能曲线皆向上突起从而使所围成的三元自由能曲面出现正偏差,从而形成三元溶解度中断区.描述边界二元系自由能的模型参数可通过实验相平衡数据和热化学数据来优化,由于缺乏 Halite 相的热化学数据,若用单一相平衡数据来拟合模型参数势必会导致自由能与实际

情况偏差很大.因此,用第一性原理计算来预测 Halite 相的混合焓并以此来辅助模型参数优化将非常有意义,可使模型计算在能量上更接近真实情况.目前,NaF-KF 体系的 Halite 相已由 Zhang 等<sup>[7]</sup>开展了相关的研究工作,而 LiF-NaF 与 LiF-KF 体系的此类研究还未曾报道.因为 LiF-KF 体系的端际固溶度非常有限,在热力学模拟中经常忽略不计,所以本文只对 LiF-NaF 体系 Halite 相的混合焓开展第一性原理预测工作.

本文第一性原理研究的计算参数为:采用基于广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 的密度泛函理论,选用 PBE 泛函描述电子关联能.使用模守恒赝势 (norm-conserving pseudopotential) 处理原子核及内层电子与价电子的相互作用势.晶体波函数由平面波展开,平面波截止能量均取为 1000 eV.简约布里渊区采用 Monkhorst-Pack 方法, K 点间距在  $0.5 \sim 0.3 \text{ nm}^{-1}$ .结构优化的收敛指标为:总体能量变化小于每原子  $5.0 \times 10^{-6} \text{ eV}$ ,自洽迭代收敛能量为每原子  $5.0 \times 10^{-7} \text{ eV}$ ,每个原子的受力小于  $0.1 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ ,公移偏差小于  $5.0 \times 10^{-5} \text{ nm}$ .

在进行第一性原理计算时,需事先对物相进行结构建模,选取了 LiF 在 NaF 基体中的掺杂量分别为 0.25、0.5 和 0.75 来进行模型构建,根据原子在晶胞中对称占位情况,每个掺杂量对应两种晶胞模型(若计算混合焓时取两者晶胞总能的平均值),如图 1~3 所示.现分别对纯 LiF 和 NaF 以及掺杂晶胞进行结构优化,优化后的晶胞参数以及相关实验数据列于表 1 中.由表 1 可看出,纯 LiF 和 NaF 晶胞参数的实验值分别为 0.4028 和 0.4699 nm,其与优化后的晶胞参数 0.4084 和 0.4780 nm 在误差范

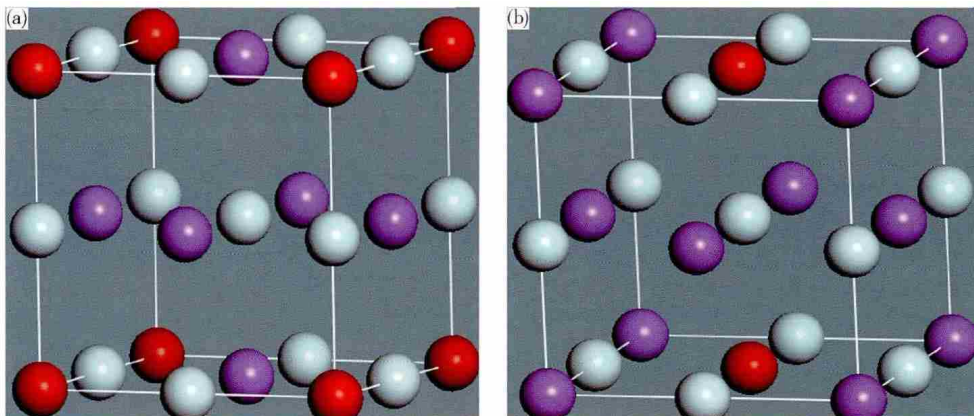


图 1  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{F}$  结构示意图 (Halite 相), 红色为 Li, 紫色为 Na, 绿色为 F. (a) 取代位置为顶点; (b) 取代位置为面心

Fig. 1 Schematic crystal structure of  $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{F}$  (Halite phase), Li, Na and F in red, purple and green, respectively: (a) substituted in the vertex; (b) substituted in the face center

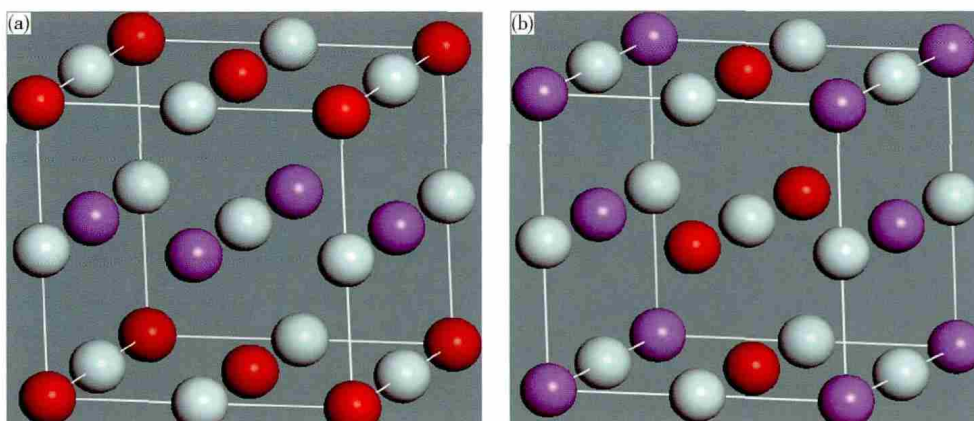


图 2  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{F}$  结构示意图 (Halite 相) 红色为 Li, 紫色为 Na, 绿色为 F. (a) 取代位置为顶点加面心; (b) 取代位置为面心

Fig. 2 Schematic crystal structure of  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{F}$  (Halite phase), Li, Na and F in red, purple and green, respectively: (a) substituted in the vertex and face center; (b) substituted in the face center

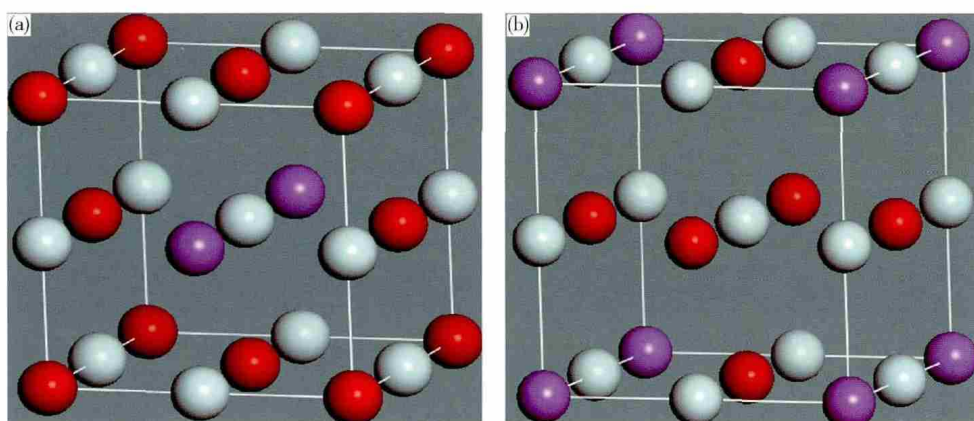


图 3  $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{F}$  结构示意图 (Halite 相) 红色为 Li, 紫色为 Na, 绿色为 F. (a) 取代位置为顶点加面心; (b) 取代位置为面心

Fig. 3 Schematic crystal structure of  $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{F}$  (Halite phase), Li, Na and F in red, purple and green, respectively: (a) substituted in the vertex and face center; (b) substituted in the face center

表 1  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{F}$  化合物晶格参数的计算值与实验数据对比

Table 1 Calculated lattice parameters compared with experimental data for  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{F}$  compounds

化合物	晶胞参数/nm			单胞体积/nm <sup>3</sup>
	a	b	c	
LiF	0.4084, 0.4028*	0.4084, 0.4028*	0.4084, 0.4028*	0.0681, 0.0654*
NaF	0.4780, 0.4699*	0.4780, 0.4699*	0.4780, 0.4699*	0.1092, 0.1038*
Fig. 1 (a) — $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{F}$	0.4585	0.4585	0.4585	0.0964
Fig. 1 (b) — $\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{F}$	0.4585	0.4585	0.4585	0.0964
Fig. 2 (a) — $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{F}$	0.4456	0.4445	0.4456	0.0883
Fig. 2 (b) — $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{F}$	0.4455	0.4455	0.4445	0.0883
Fig. 3 (a) — $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{F}$	0.4289	0.4289	0.4289	0.0789
Fig. 3 (b) — $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{F}$	0.4289	0.4289	0.4289	0.0789

注: \* 为实验数据.

围内吻合很好, 表明第一性原理预测的数据是较为可靠的. 随后, 用相同的计算参数来计算结构优化后各晶胞在 0 K 下的电子总能 ( $E_{\text{tot}}$ ), 并用

$$\Delta H = E_{\text{tot}}(\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{F}) - xE_{\text{tot}}(\text{LiF}) - (1-x)E_{\text{tot}}(\text{NaF}) \quad (1)$$

计算 Halite 相的混合焓, 具体数据列于表 2 中. 混

表 2 Halite 固溶体相的电子总能与混合焓理论预测

Table 2 Theoretical prediction on the electronic total energy and mixing enthalpy of mixing in Halite phase								eV
$E_{tot}(\text{LiF})$	$E_{tot}(\text{NaF})$	$E_{tot}(\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{F})$	$E_{tot}(\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{F})$	$E_{tot}(\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{F})$	$\Delta H(\text{Li}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{F})$	$\Delta H(\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{F})$	$\Delta H(\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{F})$	
-672.73	-1820.91	-1533.77	-1246.67	-959.64	0.0987	0.1519	0.1353	

合焓的预测值反映了其随成分趋于不对称分布。

纯组元相的吉布斯能函数,通常用下面的关系式来表示:

### 3 热力学建模与优化

$$G^\ominus = G(T) - H^{\text{SER}} = a + bT + cT \ln(T) + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} \quad (2)$$

#### 3.1 晶格稳定性参数

LiF、NaF 和 KF 的固体均为具有  $Fm\bar{3}m$  对称性的 Halite 结构,其在 101.3 kPa 下分别于 1121、1268 和 1131 K 同成分熔融为液态熔盐。对于这些

公式中  $H^{\text{SER}}$  为 298.15 K 下稳定参考态元素的摩尔焓,  $T$  是热力学温度,其相关系数引用自文献 [7, 20],具体吉布斯能函数列于表 3 中。

表 3 LiF、NaF 和 KF 的吉布斯能函数

Table 3 Gibbs energy functions of LiF, NaF and KF

物相	吉布斯能函数	温度/K	出处
KF(岩盐相)	$-583869.251 + 257.421863T - 47.79132T \ln T - 0.0046140735T^2 - 6.56616 \times 10^{-7}T^3 + 84928.5T^{-1}$	298 ~ 900	[7]
	$-566044.319 + 135.998567T - 32.01124T \ln T - 0.005759505T^2 - 1.993335 \times 10^{-6}T^3 - 2839890T^{-1}$	900 ~ 1131	[7]
	$-603118.731 + 438.402642T - 71.9648T \ln T$	1131 ~ 3000	[7]
KF(液相)	$-556673.251 + 233.375886T - 47.79132T \ln T - 0.0046140735T^2 - 6.56616 \times 10^{-7}T^3 + 84928.5T^{-1}$	298 ~ 900	[7]
	$-538848.319 + 111.95259T - 32.01124T \ln T - 0.005759505T^2 - 1.993335 \times 10^{-6}T^3 - 2839890T^{-1}$	900 ~ 1131	[7]
	$-575922.731 + 414.356665T - 71.9648T \ln T$	1131 ~ 3000	[7]
LiF(岩盐相)	$-628236.009803213 + 258.443290482102T - 42.689352T \ln T - 0.008708996T^2 + 265056.4T^{-1}$	298 ~ 3000	[20]
LiF(液相)	$-613717.637783202 + 386.871452514307T - 64.18256T \ln T$	298 ~ 3000	[20]
NaF(岩盐相)	$-592757.502 + 307.110402T - 53.29914T \ln T + 3.451047 \times 10^{-3}T^2 - 2.26795167 \times 10^{-6}T^3 + 248839.2T^{-1}$	298 ~ 1269	[7]
	$-594935.992 + 393.386907T - 64.62899T \ln T + 2.769787 \times 10^{-4}T^2 - 1.64256167 \times 10^{-8}T^3 - 4895866T^{-1}$	1269 ~ 3500	[7]
NaF(液相)	$-559411.002 + 280.8326242T - 53.29914T \ln T + 3.451047 \times 10^{-3}T^2 - 2.26795167 \times 10^{-6}T^3 + 248839.2T^{-1}$	298 ~ 1269	[7]
	$-561589.492 + 367.1091292T - 64.62899T \ln T + 2.769787 \times 10^{-4}T^2 - 1.64256167 \times 10^{-8}T^3 - 4895866T^{-1}$	1269 ~ 3500	[7]

#### 3.2 熔体相建模

LiF-NaF-KF 体系的溶体相(液相和 Halite 相)无近程有序结构,因此采用置换熔体模型来描述其吉布斯自由能是合理的,具体的解析表达式由下式表示:

$$G_\varphi = \sum_{i=1}^n x_i G_{i,\varphi}^\ominus + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) + G_\varphi^{\text{ex}}, \quad (3)$$

$$G_\varphi^{\text{ex}} = \sum_{i,j=1(i \neq j)}^n \left( x_i x_j \sum_{k=0}^m L_{ij}^k (x_i - x_j)^k \right) + \sum_{i,j,l=1}^n \left( x_i x_j x_l \sum_{q=i,j,l} D_q V_q \right), \quad (4)$$

$$V_q = x_q + \frac{1 - \sum_{q=i,j,l} x_q}{n}. \quad (5)$$

式中  $x_i$  为组元  $i$  的摩尔分数,  $G_{i,\varphi}^\ominus$  为纯组元  $i$  具有  $\varphi$  结构时的标准吉布斯能,  $R$  是气体常数,  $T$  是热力学温度,  $G_\varphi^{\text{ex}}$  为过剩自由能,  $n$  为组元数。式(4)即为 Redlich-Kister 多项式,第一项所示为二元交互相,

第二项表示三元交互相,  $L_{ij}^k$  即为  $i-j$  二元交互参数,  $k$  值不易过大,亦即  $m \leq 2$  时具有物理意义;  $D_q$  为三元交互参数。

#### 3.3 热力学优化

LiF-NaF-KF 体系的所有二元和三元交互参数均由 Pandat 软件中的 Pan-optimizer 模块优化完成,此模块可以根据实验数据来评估和优化热力学、动力学和热物理模型参数。优化过程是以给定所选实验数据以不同的权重,通过使实验数据与计算值之间的误差最小化来完成参数评估。实验数据权重的分配是以实验数据在原始文献中给出的不确定度或研究者自身的判断为依据。本文有关输入数据的权重分配为:对于 LiF-NaF 体系,给予文献 [4, 10] 报道的相平衡数据、文献 [6] 报道的热化学数据以及本文第一性原理预测的数据以较大的权重;对于 LiF-KF 体系,给予文献 [12, 16] 报道的相平衡数据以及文献 [6] 报道的热化学数据以较大的权重。最

终优化的交互参数列于表 4. 基于优化后的参数所 进行的相图计算均在 Pandat 软件中完成.

表 4 LiF-NaF-KF 体系的过剩吉布斯能相关系数  
Table 4 Excess Gibbs free-energy coefficients of the LiF-NaF-KF system

物相	参考态	$L^0$	$L^1$	$L^2$	引用文献
液相	LiF, NaF	-7431.83 + 0.10422T	160.862 + 0.597789T	—	本文
	LiF, KF	-15989.4 - 1.02321T	-1035.08 + 2.33657T	—	本文
	KF, NaF	-338	-68	—	[7]
	LiF, NaF, KF	-45644.8 ( $D_{LiF}$ )	82545( $D_{NaF}$ )	-36921.6( $D_{KF}$ )	本文
Halite 相	LiF, NaF	59031.1 + 4.59997T	21725.9 + 35.9241T	—	本文
	LiF, KF	112385	—	—	本文
	KF, NaF	84639 - 3.758T	-67636	—	[7]

### 4 结果与讨论

基于表 3 和表 4 中的热力学参数, 计算了各二元系的温度-成分相图、液相混合焓图以及三元系的液相投影面图和垂直截面图, 在这些图中也叠加了实验数据以直观比较计算结果与实验点的偏差, 并用相对标准偏差来具体表示误差大小. 相对标准偏差可由下式表示:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{x_i^{cal} - x_i^{exp}}{x_i^{exp}} \right]^2} \quad (6)$$

式中  $x_i^{cal}$  是计算结果,  $x_i^{exp}$  是实验值,  $n$  是实验数据数.

图 4~6 分别为用 Zhang 等<sup>[7]</sup> 评估的热力参数所计算的 NaF-KF 二元相图、液相混合焓图以及 Halite 相混合焓图. 从图中可看出, 热力学计算值与实验数据或第一性原理预测值吻合很好, 其相对标准偏差分别为 5.83%、4.16% 和 8.06%. 表 5 列举了 NaF-KF 二元系的零变量反应(液相→KF + NaF)位置的各类计算值与实验数据对比, 可看出它们彼

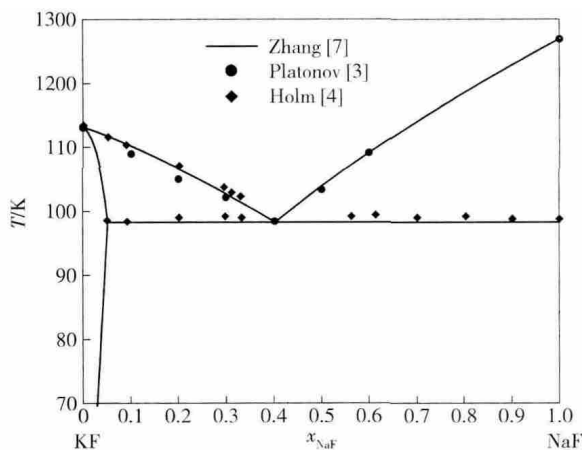


图 4 KF-NaF 二元体系计算相图  
Fig. 4 Calculated phase diagram of the KF-NaF binary system

此之间吻合很好. 由此, Zhang 等<sup>[7]</sup> 评估的这套热力学参数是自洽且可靠的, 其将被本文引入用于 LiF-NaF-KF 三元体系的外推计算.

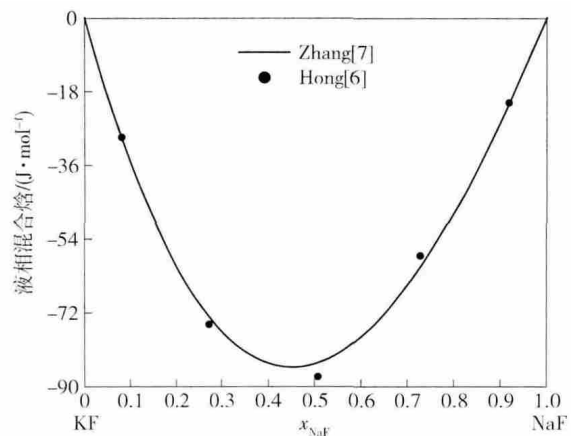


图 5 1360 K 时 KF-NaF 液相混合焓  
Fig. 5 Calculated enthalpy of mixing of the liquid phase in the KF-NaF system at 1360 K

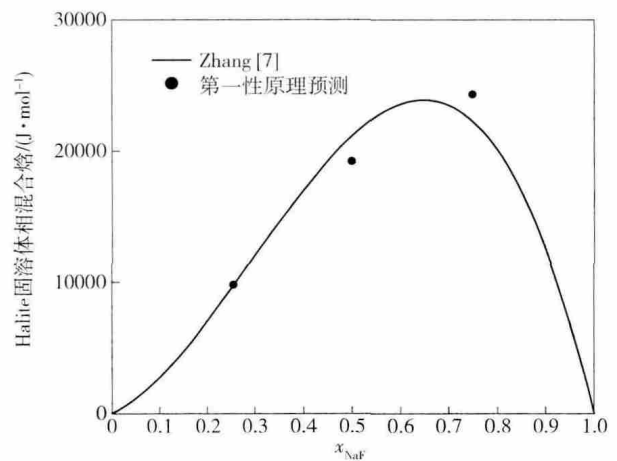


图 6 KF-NaF 体系 Halite 相混合焓  
Fig. 6 Calculated enthalpy of mixing of Halite phase

图 7 显示了优化评估的 LiF-NaF 二元相图与实



表 5 NaF-KF 体系零变量平衡反应的计算值与实验数据对比

Table 5 Calculated invariant points for the NaF-KF system along with experimental data

温度/K	NaF 摩尔分数/%			引用文献
	液相	KF 相	NaF 相	
982.28	40.27	5.07	100.00	[7]
992.15	40.00	5.00	100.00	[18]
990.46	39.76	5.00	100.00	[19]
991.00	38.40	5.30	99.70	[20]
994.15	40.00	5.00	100	[4]

验数据的对比,两者的相对标准偏差达到了 0.45%。从图中可看出,计算相图与实验数据具有较高的一致性。图 8 为计算的 1360 K 时液相混合焓与实验数据的对比,两者的相对标准偏差为 2.13%。图 9 为 Halite 相混合焓的热力学计算值与第一性原理预测值之间的对比,其相对标准偏差为 3.03%。由此表明液相和 Halite 相热力学性质的计算值基本接近真实情况。表 6 列出了 LiF-NaF 二元体系的零变量反应(液相→LiF + NaF)位置的不同文献计算值与实验数据对比。从图中可看出本文计算的结果更符合实验数据。

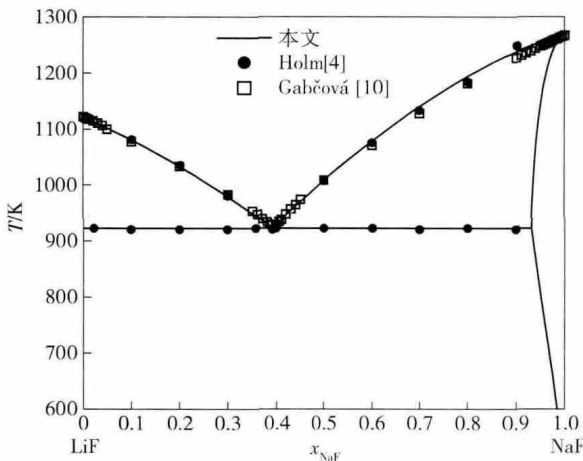


图 7 LiF-NaF 二元系计算相图

Fig. 7 Calculated phase diagram of the binary LiF-NaF system

图 10 显示了本文优化评估的 LiF-KF 二元相图与实验数据的对比。计算的 KF 端液相线温度与 Thoma 等<sup>[12]</sup>报道的实验数据吻合较好,略高于 Aukrust 等<sup>[16]</sup>报道的数据,与之相反的是计算的 LiF 端液相线温度略低于 Thoma 等<sup>[12]</sup>报道的数据而与 Aukrust 等<sup>[16]</sup>的数据吻合很好,所有实验数据与计算值的相对标准偏差为 1.42%,表明计算相图与实验数据具有较高的一致性。图 11 也显示了液相混合焓的计算值与实验数据对比,两者的相对标准偏

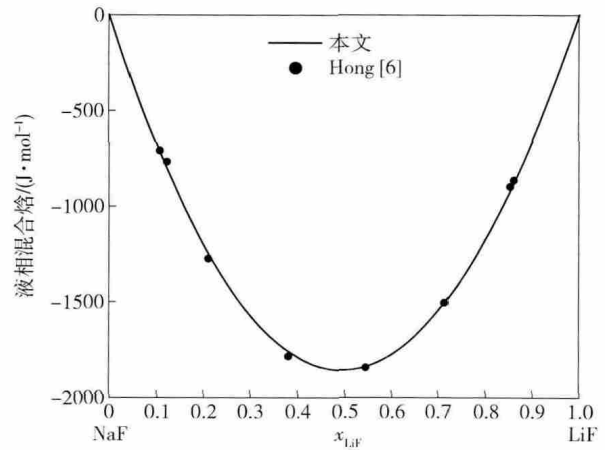


图 8 1360 K 时 LiF-NaF 体系液相的混合焓

Fig. 8 Calculated enthalpy of mixing of the liquid phase in the LiF-NaF system at 1360 K

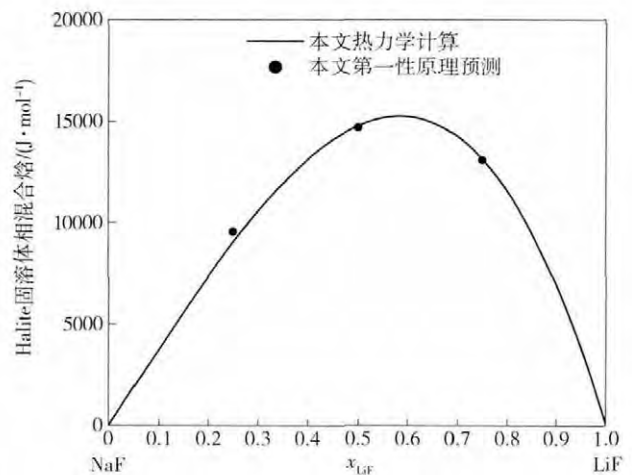


图 9 LiF-NaF 体系 Halite 相混合焓计算

Fig. 9 Calculated enthalpy of mixing of halite phase in the LiF-NaF system

表 6 LiF-NaF 体系零变量的计算值与实验数据对比

Table 6 Calculated invariant points for the LiF-NaF system along with experimental data

温度/K	NaF 摩尔分数/%			引用文献
	液相	LiF 相	NaF 相	
922.15	39.07	0.00	93.07	本文
922.15	39.00	0.00	91.50	[18]
922.46	39.11	0.00	91.50	[19]
921.00	39.70	0.00	91.70	[20]
925.15	39.00	0.00	0.00	[8]
919.15	38.50	0.00	96.00	[10]
922.15	39.00	0.00	91.00~93.00	[9]

差达到 7.35% 表明 LiF-KF 液相热力学性质的计算值与实验数据也具有较好的一致性。表 7 列出了 LiF-KF 二元系零变量反应(液相→LiF + KF)位置

的不同文献计算值与实验数据对比, 温度偏差为  $\pm 3$  K, 成分偏差为  $\pm 1\%$ 。

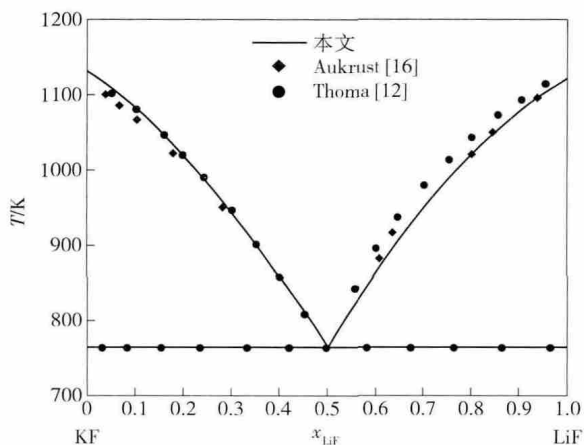


图 10 LiF-KF 二元系计算相图

Fig. 10 Calculated phase diagram of the binary LiF-KF system

表 7 LiF-KF 体系零变量平衡反应的计算值与实验数据对比

Table 7 Calculated invariant points for the LiF-KF system along with experimental data

温度 /K	KF 摩尔分数 /%			引用文献
	液相	LiF 相	KF 相	
763.94	49.85	0.00	100.00	本文
765.15	49.00	0.00	100.00	[18]
764.00	49.00	0.00	100.00	[19]
763.00	50.00	0.00	100.00	[20]
760 ~ 766	50.00	<2%	>98%	[12, 16]

图 12( a) 为用三个二元系的热力学参数直接外推而不加任何三元交互参数计算的 LiF-NaF-KF 三元系的液相投影面。图中显示的共晶温度为 746.90

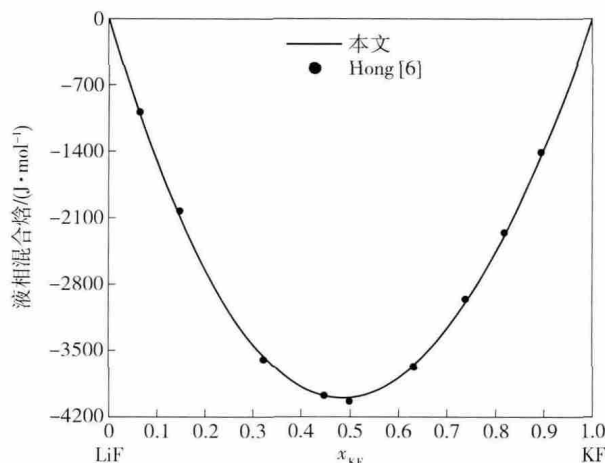
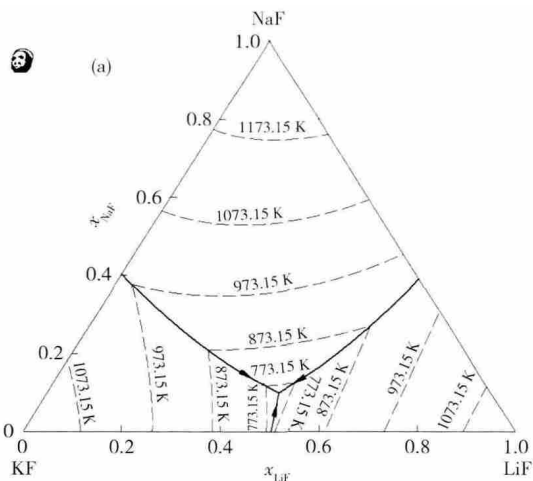


图 11 1360 K 时 LiF-KF 体系液相计算混合焓

Fig. 11 Calculated enthalpy of mixing of the liquid phase in the LiF-KF system at 1360 K

K 共晶组成为 43.1%、46.9% 和 10.0% ,而文献报道的共晶温度为 727 K ,共晶组成为 42%、46.5% 和 11.5% ,计算温度偏高 20 K ,共晶组成偏差在 1% 左右 ,由此可看出用 CALPHAD 技术从低元体系直接外推计算高元体系的相平衡与热力学性质具有相当的准确性。为了使计算的共晶点位置与实验数据一致 ,在此引入了三元交互参数进行优化 ,用优化后的参数计算的液相投影面如图 12( b) 所示 ,计算的三元共晶反应(液相  $\rightarrow$  LiF + KF + NaF) 温度与组成数据列于表 8 ,计算结果与实验数据完全一致。从以上所有的表格与示意图可看出 ,本文的计算结果与大部分实验数据吻合的非常好 ,表明本文获得了一套自洽而可靠的 LiF-NaF-KF 体系的热力学参数。

基于这套三元体系的热力学参数 ,计算了如图 13 所示的不同成分处的垂直截面图 ,通过该图能快

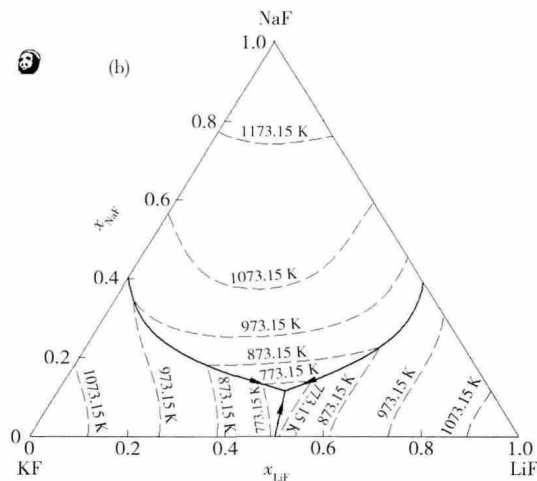


图 12 LiF-NaF-KF 三元液相投影面。( a) 无三元交互参数; ( b) 有三元交互参数

Fig. 12 Calculated liquidus projection in the LiF-NaF-KF system: ( a) without ternary interacting parameters; ( b) including ternary interacting parameters



表 8 LiF-NaF-KF 体系零变量平衡反应的计算值与实验数据对比

Table 8 Calculated invariant points for the LiF-NaF-KF System along with experimental data

温度 /K	液相		LiF 相		NaF 相		KF 相		引用文献
	LiF 摩尔 分数 /%	NaF 摩尔 分数 /%	LiF 摩尔 分数 /%	NaF 摩尔 分数 /%	LiF 摩尔 分数 /%	NaF 摩尔 分数 /%	LiF 摩尔 分数 /%	NaF 摩尔 分数 /%	
727.15	46.50	11.50	100.00	0.00	3.66	96.34	0.00	2.96	本文
746.90	46.89	10.02	100.00	0.00	4.00	96.00	0.00	3.10	本文*
736.00	49.00	0.11	100.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	[18]
726.00	45.30	13.20	100.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	[20]
730.65	46.28	13.38	100.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	[19]

注: \* 为不引入三元交互参数.

速获悉 FLiNaK 盐的成分波动与其初晶温度的变化关系. 当 FLiNaK 盐中 LiF 摩尔分数偏大 1% 和 2% 时其初晶温度分别升高 11.86 和 23.54 K, 而 KF 含量偏大 1% 和 2% 时相应初晶温度分别升高 10.03 和 19.97 K, 表明 LiF 和 NaF 含量的偏移同等程度地影响 FLiNaK 盐的初晶温度, 这可从图 13 (a) 和 13

(b) 中很容易看出. 图 13 (c) 表明, 当 FLiNaK 盐中 NaF 摩尔分数偏大 1% 和 2% 时, 其初晶温度将分别升高 23.49 和 45.90 K, 影响程度远大于前者. 总体来说, FLiNaK 熔盐在热工回路中运行时, 熔盐成分波动为 1% 是其安全阈值, 超过 2% 则会给回路的安全运行带来不确定性.

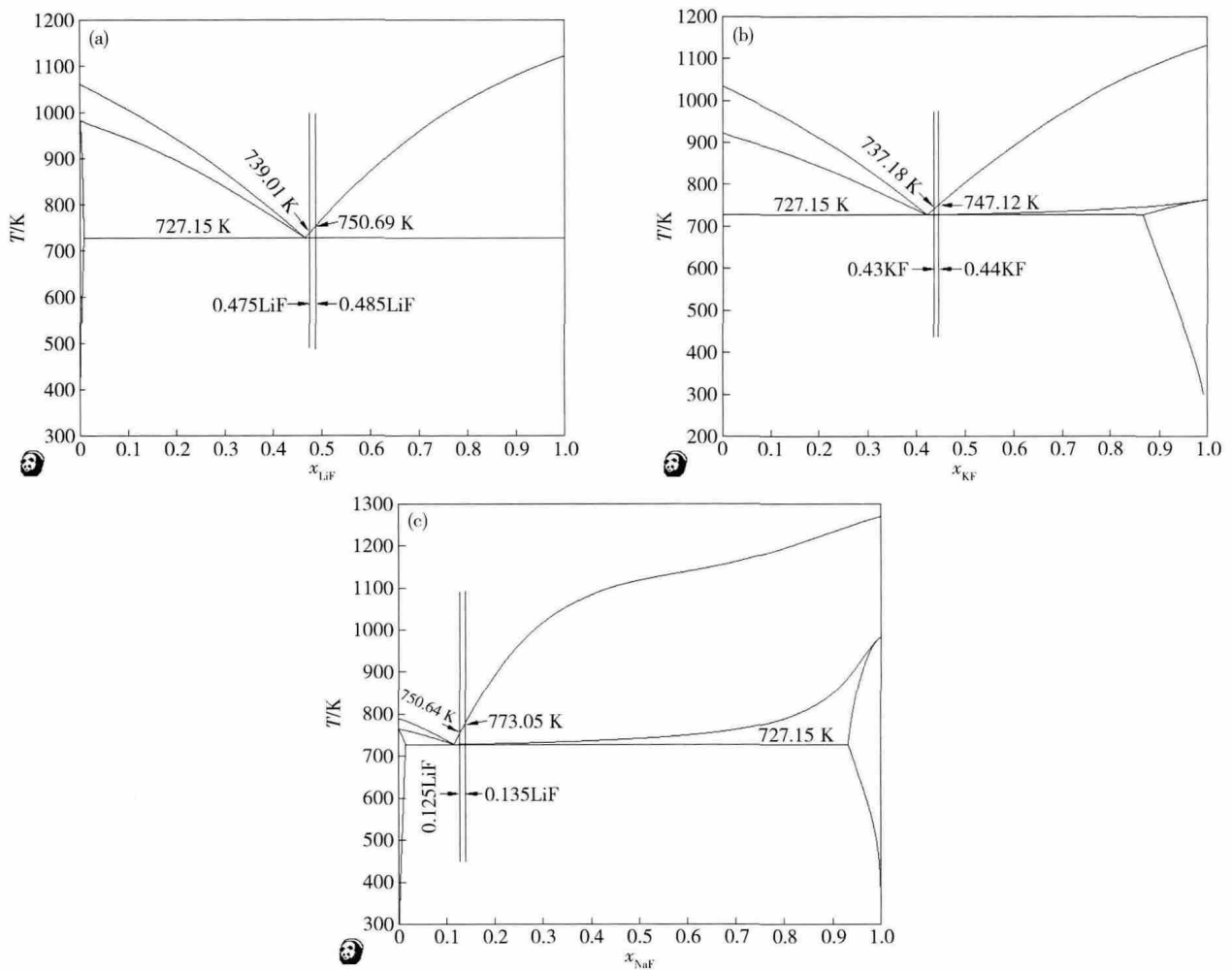


图 13 计算的 LiF-NaF-KF 体系垂直截面图. (a)  $x_{KF}/x_{NaF} = 0.42/0.115$ ; (b)  $x_{NaF}/x_{LiF} = 0.115/0.465$ ; (c)  $x_{KF}/x_{LiF} = 0.42/0.465$

Fig. 13 Calculated isopleth section of the LiF-NaF-KF system: (a)  $x_{KF}/x_{NaF} = 0.42/0.115$ ; (b)  $x_{NaF}/x_{LiF} = 0.115/0.465$ ; (c)  $x_{KF}/x_{LiF} = 0.42/0.465$

## 5 结论

基于 CALPHAD 技术优化获得了一套用于可靠描述 LiF-NaF-KF 体系相平衡与热力学性质的热力学参数. 对 LiF-NaF 和 LiF-KF 二元系进行了重新的相图热力学评估, 对端际固溶体用单相建模, 固溶体和液相均选取置换熔体模型来描述其吉布斯自由能, 用实验相平衡和热化学数据以及第一性原理预测数据来优化得到模型参数. 随后, 将三个二元系的热力学参数用 Muggianu 模型进行直接外推计算, 计算的共晶点温度和组成与实验数据吻合度较高, 表明由低元体系的热力学参数来外推计算高元体系的相平衡和热力学性质具有很高的可行性. 最后, 根据实测三元共晶点位置, 引入三元交互参数进行了更为准确的计算. 根据已建立的 LiF-NaF-KF 三元系的热力学数据库, 也预测了不同成分处的垂直截面图, 结果显示熔盐成分波动为 1% 是其在回路中运行时的安全阈值.

## 参 考 文 献

- [1] Bergman A G, Nikonova I N. Double decomposition in the absence of a solvent. LXI. Irreversibly reciprocal system: fluorides and tetraborates. *Zh Obshch Khim*, 1942, 12: 449
- [2] Bergman A G, Nagorny G I. The solubility and reactions of acid anhydrides in systems with halogen salts. *Izv Akad Nauk SSSR Khim*, 1943: 328
- [3] Platonov F P. Liquidus in NaF-KF system. *Tr Mosk S'kh Akad*, 1946, 36: 42
- [4] Holm J L. Phase relation in the systems NaF-LiF, NaF-KF, and NaF-RbF. *Acta Chem Scand*, 1965, 19: 638
- [5] Macleod A C, Cleland J. Enthalpies of mixing in some binary molten alkali fluoride mixtures. *J Chem Thermodyn*, 1975, 7(2): 103
- [6] Hong K C, Kleppa O J. Enthalpies of mixing in some binary liquid alkali fluoride mixtures. *J Chem Thermodyn*, 1976, 8(1): 31
- [7] Zhang S J, Brubaker C, Jiang C, et al. A combined first-principles calculation and thermodynamic modeling of the F-K-Na system. *Mater Sci Eng A*, 2006, 418: 161
- [8] Bergman A G, Dergunov E P. Fusion diagram of LiF-KF-NaF. *Dokl Acad Sci URSS*, 1941, 31: 753
- [9] Holm J L, Holm B J. Phase relations and thermodynamic properties in the ternary reciprocal system LiF-NaF-Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>. *Thermochim Acta*, 1973, 6(4): 375
- [10] Gabčová J, Matiasovský M. Phase diagram of the ternary system LiF-NaF-NaCl. *Chem Pap Chem Zvesti*, 1976, 30(6): 818
- [11] Holm J L, Kleppa O J. Enthalpies of mixing in binary liquid alkali fluoride mixtures. *J Chem Phys*, 1968, 49: 2425
- [12] Thoma R E. *Advances in Molten Salt Chemistry*. Vol. 3. Tennessee: Plenum Press, 1975
- [13] Volkov N N, Dubinskaya L A. Ternary reciprocal system of lithium and potassium fluorides and bromides. *Izv Fiz Khim Nauch Issled Inst Irkutsk Univ*, 1953, 2(1): 45
- [14] Bergmann A G, Bychkova-Schul'ga N A. Phase relations in the system LiF-KF. *Russ J Inorg Chem*, 1957, 2: 276
- [15] Bergmann A G, Goryacheva V P. Fusion diagram of the system LiF-KF. *Russ J Inorg Chem*, 1962, 7: 1359
- [16] Aukrust E, Borge B, Flood H, Forland T. Activities in molten salt mixtures of potassium-lithium-halide mixtures: a preliminary report. *Ann New York Acad Sci*, 1960, 79: 830
- [17] Bukhalova G A, Topshinoeva Z N, Akhtyrskii V G. Reaction of lithium and potassium fluorides and chromates. *Zh Neorg Khim*, 1974, 19: 235
- [18] Sangster J, Pelton A D. Phase diagrams and thermodynamic properties of the 70 binary alkali halide systems having common ions. *J Phys Chem Ref Data*, 1987, 16: 509
- [19] Chartrand P, Pelton A D. Thermodynamic evaluation and optimization of the LiF-NaF-KF-MgF<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> system using the modified quasi-chemical model. *Metall Mater Trans A*, 2001, 32: 1385
- [20] Beneš O. *Thermodynamics of Molten Salts for Nuclear Applications* [Dissertation]. Prague: Institute of chemical technology, 2011