

На правах рукописи

Мамедова Аида Кафлановна

**Фазовый комплекс и физико-химические
свойства системы**

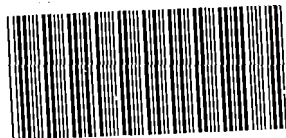
$\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--NaCl--KNO}_3\text{--Sr(NO}_3)_2$

02.00.01 – неорганическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

17 МАЙ 2012

Махачкала - 2012



005044003

Работа выполнена в лабораториях физико-химического и термического анализов Научно-исследовательского института общей и неорганической химии ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный педагогический университет».

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор
Гасаналиев Абдулла Магомедович.

Официальные оппоненты: Хидиров Шагабуди Шайдабекович,
доктор химических наук, профессор
Дагестанский государственный университет
(г. Махачкала)

Маглаев Джамулай Зайндиевич
кандидат химических наук, доцент
Грозненский государственный нефтяной институт
Зав. кафедрой общей и неорганической химии
(г. Грозный)

Ведущая организация: Ставропольский государственный университет
(г. Ставрополь)

Защита состоится 25 мая 2012 года в 15.00 часов на заседании диссертационного совета К212.051.06. по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный педагогический университет» по адресу: РД, г. Махачкала, ул. М. Ярагского 57, конференц-зал

Факс 8(8722) 68-26-53. E-mail: abdulla.gasanaliev@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в г. Махачкале, ул. М. Ярагского 57, в фундаментальной библиотеке Дагестанского государственного педагогического университета

Автореферат разослан 23 апреля 2012г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Умарова

доцент

Юлдуз Абдулкадировна

Актуальность. Ограниченность природных ресурсов в эпоху глобализации, затяжной кризис на фоне высоких цен на углеводородное сырье все острее ставит вопрос ресурсосберегающих технологий, и аккумулярование энергии играет все возрастающую роль в мировой экономике. Этот факт подтверждает ряд Международных выставок «ENES 2011», «REnergy 2011» и конференция в Москве по энергоэффективности и возобновляемой энергетике, а также высказывание В.В. Путина: «Перед нами стоит серьезная, очень непростая, амбициозная задача - к 2020г. снизить энергоемкость ВВП страны не менее чем на 40%».

Наиболее оптимальное решение этой задачи предполагает повышение эффективности использования энергии потребителем, в частности выравниванием временных несоответствий между производимой энергией и потребностью в ней посредством аккумулярования. Тепловое аккумулярование с использованием скрытой теплоты фазового перехода «твердое тело – жидкость» неорганических соединений и их эвтектических композиций – наиболее перспективный способ аккумулярования энергии. Теоретической основой разработки материалов с регламентируемыми свойствами является физико-химический анализ многокомпонентных систем (МКС), который служит химико-технологической базой для поиска фазопереходных теплоаккумулирующих материалов.

Анализ имеющихся в литературе сведений о фазовых диаграммах, термодинамических и теплофизических свойствах хлоридов и нитратов щелочных и щелочноземельных металлов, позволяет сделать вывод об их перспективности в качестве фазопереходных теплоаккумулирующих материалов.

Низкотемпературные ионные расплавы являются перспективными неводными растворителями нового поколения. В отличие от молекулярных органических растворителей, ионные жидкости способны растворять соли различных металлов в больших количествах, что делает такие электролитные системы пригодными для технологического использования, например, для электрохимического осаждения тонких металлических покрытий. В связи с этим, актуально изучение транспортных свойств (в частности, электропроводности) ионных расплавов.

Таким образом, актуальность и перспективность исследований в области теплового аккумулярования несомненны.

Данная работа является продолжением цикла систематических исследований фазовых равновесий и физико-химических свойств МКС, с целью создания новых эффективных теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) на основе солевых композиций, которые можно применить в широком интервале температур.

На основании приведенных выше данных и исходя из поставленной цели - поиск фазопереходных материалов с температурой плавления 90-270^oC для экспериментального изучения выбрана пятикомпонентная система LiNO₃-NaNO₃-NaCl-KNO₃-Sr(NO₃)₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке министерства образования и науки в рамках тематического плана (рег.№1.00.05 (01.08); 2007-2011г.г.).

Цель работы – изучение комплексом методов физико-химического анализа фазовых равновесий в пятикомпонентной системе LiNO₃-NaNO₃-NaCl-KNO₃-Sr(NO₃)₂ для разработки солевых композиций, перспективных в качестве среднетемпературных (90-270^oC) теплоаккумулирующих материалов, а также выявления особенностей фазовых взаимоотношений в нитрат-хлоридных системах щелочных и щелочноземельных металлов.

Основные задачи исследования:

- априорное прогнозирование фазового комплекса системы $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--NaCl--KNO}_3\text{--Sr(NO}_3)_2$, построение ее древа фаз и древа кристаллизации;
- расчетно-экспериментальное определение координат невариантных точек в элементах ограничения системы $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--NaCl--KNO}_3\text{--Sr(NO}_3)_2$;
- экспериментальное изучение фазовых диаграмм системы $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--NaCl--KNO}_3\text{--Sr(NO}_3)_2$ и ее элементов ограничения;
- исследование коррозионной активности нитрат-хлоридных расплавов по отношению к стали марки 12X18H10T;
- выявление среднетемпературных композиций с температурным режимом от 90 до 270°C перспективных в качестве (ТАМ);
- экспериментальное изучение электропроводности и плотности эвтектических составов невариантного равновесия системы $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--NaCl--KNO}_3\text{--Sr(NO}_3)_2$ и ее элементов ограничения.

Достоверность сформулированных выводов и обоснованность рекомендаций достигалась использованием современных физико-химических методов исследования, методов статистической обработки данных, применением метрологически аттестованных приборов и оборудования и согласованного анализа полученных результатов с фундаментальной теорией физико-химического анализа и с литературными данными.

Научная новизна работы:

1. Методом априорного прогноза фазового комплекса пятикомпонентной системы $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--NaCl--KNO}_3\text{--Sr(NO}_3)_2$ с применением расчетно-экспериментального метода построены её древо фаз и древо кристаллизации.

2. Впервые экспериментально изучены фазовые диаграммы трех четырехкомпонентных и одной пятикомпонентной нитрат-хлоридных систем. Построены завершенные и экспериментально подтвержденные топологические модели их фазовых диаграмм, в которых выявлены составы и температуры НВТ, очерчены поля кристаллизации исходных компонентов и бинарных соединений.

4. Изучена плотность и электропроводность выявленных невариантных составов. Рассчитаны объемные расширения расплавленных смесей до максимальной «рабочей температуры». Построены политермы плотности и электропроводности.

5. Изучены изотермы электропроводности и построены графики их зависимости. Выявлены особенности и закономерности изменения комплексных ионов в расплавленных композициях МКС в зависимости от температуры, состава и наличия химических соединений.

6. Выявлены закономерности коррозионной активности в нитрат-хлоридных расплавах стали марки 12X18H10T.

Практическая ценность работы:

Полученные экспериментальные данные важны для дальнейшего развития среднетемпературных ТАМ на основе нитратов и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, а также дополняют существующий справочный материал по фазовым равновесиям в пятерной взаимной системе $\text{Li,Na,K,Sr/Cl,NO}_3$.

Изучение плотности и электропроводности невариантных точек эвтектического и перитектического характера и их анализ позволяет судить об их

перспективности в качестве низкоплавких электролитов. Анализ экспериментальных данных по изотермам плотности, электропроводности для расплавов трехкомпонентных систем и отклонения этих значений от аддитивности дает возможность косвенно судить о структурных изменениях и особенностях нитрат-хлоридных систем.

Личный вклад автора: Все экспериментальные результаты получены автором лично; анализ экспериментальных данных и теоретические обоснования проведены диссертантом под руководством научного руководителя.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на Международных конференциях: (Улан-Удэ (2007г.), Махачкала (2010-2011г.г.), Пермь (2011г.), Новосибирск (2011г.); на ежегодных научно - практических конференциях Дагестанского государственного педагогического университета (2007-2011г.г.), на Всероссийской научно-практической конференции, посвященной памяти А.Г. Бергмана, (2007г.); на российско-украинской научно-практической конференции (Нижний Новгород, 2010г); Дагестанского государственного университета (2006г.).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 18 научных работах в виде статей и тезисов докладов.

Объем и структура работы: Диссертационная работа изложена на 152 страницах машинописного текста, иллюстрирована 53 рисунками, 4 схемами и 45 таблицами. Список литературы содержит 116 ссылок. Работа состоит из введения, 4 глав, обсуждения результатов, выводов и приложения.

Содержание работы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации. Дан краткий обзор современного состояния проблемы, поставлена цель, определены задачи и объект исследования.

Глава 1. Обзор литературы

Данная глава посвящена современному состоянию, проблемам и перспективам развития теплоаккумулирующих материалов на основе нитратов и хлорида щелочных и щелочноземельных металлов. Приводится обзор и анализ выявленных невариантных точек (НВТ) на основе пятерной взаимной системы $\text{Li, Na, K, Sr//Ca, NO}_3$ с учетом их применения в качестве ТАМ. Выявлены закономерности и взаимосвязь изменения структурных единиц – комплексных ионов от состава, температуры и образования химических соединений в МКС. Предложена модель структуры нитрат-хлоридных расплавов для трехкомпонентных систем с учетом состава, температуры и их влияние на плотность и электропроводность.

Глава. 2. Методологическое и инструментальное обеспечение исследований

В работе использован проекционно-термографический метод (ПТГМ), основанный на геометрическом соотношении различных элементов диаграмм состояния, изучаемых политермических разрезов (сечений). При этом исследуются отдельные области разреза дифференциально-термическим методом физико-химического анализа.

Синхронный термический анализ. Данный метод анализа проводился на установке синхронного термического анализатора, модификации STA 409PC (термоанализатор), выпущенного германской фирмой «NETZSCH» и предназначенного для измерения термодинамических характеристик (температура и

энтальпия фазовых переходов, теплоемкость) и регистрации изменения массы твердых и порошкообразных материалов в широком диапазоне температур от $+25^{\circ}\text{C}$ до $+1500^{\circ}\text{C}$.

Исследования проводились со скоростью нагревания и охлаждения 5°C в минуту, в атмосфере гелия и в платиновых тиглях.

Дифференциальный термический анализ. Для записи кривых охлаждения (нагревания) применялась установка ДТА на базе электронного автоматического потенциометра ЭПР-09 МЗ. Кроме ЭПР-09 МЗ в установке использовали узлы и блоки: I. Блок усиления. II. Блок управления III. Силовая часть. Градуировка установки ДТА проводилась по температурам фазовых переходов индивидуальных солей и смесей, рекомендованных в монографии Л.Г. Берга. Исследования проводились в платиновых тиглях с использованием платино-платинородиевых термопар.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ исходных солей и фаз различных составов проводился на дифрактометре ДРОН-2,0 (излучение $\text{Si}_{\text{ак}}$, $\lambda=0,154\text{нм}$, никелевый фильтр). Образцы для РФА отжигались 18-20 часов и затем проводилась закалка погружением тигля с образцом в тающий лёд. Пределы измерения 210^8 имп/сек, постоянная времени 2, $J=15\text{мА}$, $U=30\text{кВ}$. Идентификация фазовых составов проводилась по таблицам Гиллера и картотеки ASTM. Точность рентгенофазовых исследований -0,1 мас. %.

Измерение электропроводности. Исследование зависимости электропроводности расплавленных смесей от температуры измеряли при частоте 1кГц измерителем $E_{7.8}$. Температуру расплава измеряли платино-платинородиевой термопарой. Electroдами служили платиновые провода диаметром 0,5мм. Контейнером для расплава служил тигель из электрокерамики марки СНЦ. Все исследования проведены в атмосфере сухого аргона.

Гравиметрический метод изучения коррозии. Гравиметрический метод изучения коррозии заключается во взвешивании изучаемого образца до опыта и после опыта. Исследуемый образец при соответствующей температуре выдерживали длительное время от нескольких часов до нескольких месяцев в расплаве солей. Для создания температурного режима использовали миниэлектроду печь лабораторную МПЛ-6 с терморегулятором ТП-400. Шаг задания температуры 1°C , зона нечувствительности $0,5^{\circ}\text{C}$.

Измерение плотности. Зависимость плотности расплавленных смесей НВТ от температуры измеряли методом гидростатического взвешивания платинового шарика на весах ВЛР с точностью 0,01г. Поплавок служил платиновый шарик. Температуру расплавленной смеси измеряли с помощью калиброванных платино-платинородиевых термопар.

Расчетно-экспериментальный метод определение состава и температуры плавления невариантных точек. Расчет координат (состава и температура) невариантных точек в четырехкомпонентных системах проводился с использованием лицензионной программы «Аппроксимация фазовых равновесных состояний», разработанной в среде C++ Builder 6.0 и позволяющей аппроксимировать все фазовые равновесные состояния полиномами второго порядка.

Глава 3. Теоретический анализ, расчет координат (состав) эвтектических составов и экспериментальное исследование пятикомпонентной системы $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$

В результате анализа термодинамических взаимоотношений, оценки энергообмена и дифференциации пятерной взаимной системы $\text{Li,Na,K,Sr//Cl,NO}_3$ для экспериментального изучения нами выбрана пятикомпонентная система $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$, являющаяся ее стабильным секущим элементом. Диаграмма составов пятикомпонентной системы $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$ изображается пентотопом. Пять вершин пентотопа отображают чистые соли, 10 ребер - двойные и двухкомпонентные, 10 треугольников - тройные и трехкомпонентные, 5 тетраэдров - четырехкомпонентные системы. Комплексный чертеж общей компактной развертки ограничивающих элементов исследуемой системы представлен на рисунке 1. Исследуемая система состоит из пяти солей, в состав которых входят катионы щелочных и щелочноземельных металлов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Sr^{2+}) и анионы (Cl^- , NO_3^-), выбор которых обоснован во введении.

Априорный прогноз и построение древа кристаллизации системы $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$

Одной из актуальных задач физико-химического анализа (ФХА) является разработка новых закономерностей прогнозирования и построения диаграмм состояния. Для прогнозирования неинвариантных точек и построения древа кристаллизации данной системы нами был применен метод априорного прогноза фазового комплекса. Необходимым условием для применения данного метода является изученность двойных и тройных систем, являющихся элементами ограничения более сложных МКС. Развертка пентотопа (рис.1) показывает, что ликвидус рассматриваемой системы состоит из восьми политермических объемов первичной кристаллизации, которым соответствуют:

$\text{LiNO}_3 - p_1p_2p_3p_2p_6e_5e_8E_{11}e_1E_4E_1e_1P_5E_3E_2P_4E_9E_{10}$ $\text{NaNO}_3 - e_7E_9e_8E_5\min E_5e_8E_{11}e_9E_6E_8$, $\text{NaCl} - p_3P_4E_2P_3e_2E_{10}E_9e_7E_7e_6P_8E_8P_7$, $\text{KNO}_3 - e_5P_4E_2e_4P_6E_5\min E_{6e_3}P_5p_2E_2E_4E_8P_7$, $\text{Sr(NO}_3)_2 - e_1P_1E_1e_6E_7e_9E_6E_{11}e_3P_5E_3E_4P_8$, $\text{LiNO}_3 \cdot \text{KNO}_3 - e_4E_3P_5E_2P_3p_2P_6p_2$, $\text{LiNO}_3 \cdot \text{NaCl} - e_2P_2E_{10}E_1P_1p_1$, $\text{NaCl} \cdot \text{KNO}_3 - p_3P_3P_4e_5E_4P_8P_7$.

Из данного метода априорного прогноза вытекает, что эти объемы должны замыкаться пятерными НВТ. По результатам термического анализа единичных составов в каждом фазовом единичном блоке (ФЕБ) нами построено древо кристаллизации системы, которое позволяет предположить, что в системе реализуются четыре НВТ эвтектического и перитектического характера плавления. Таким образом, метод качественного описания МКС позволил определить: элементы фазовых равновесий, транслирующиеся в искомые НВТ; число НВТ и их тип; построить древо фаз и древо кристаллизации.

После априорного прогноза расчетно-экспериментальным методом рассчитаны координаты (состав и температура) неинвариантных точек в четырехкомпонентных системах с использованием лицензионной программы «Аппроксимация фазовых равновесных состояний», разработанной в среде C++ Builder 6.0 .

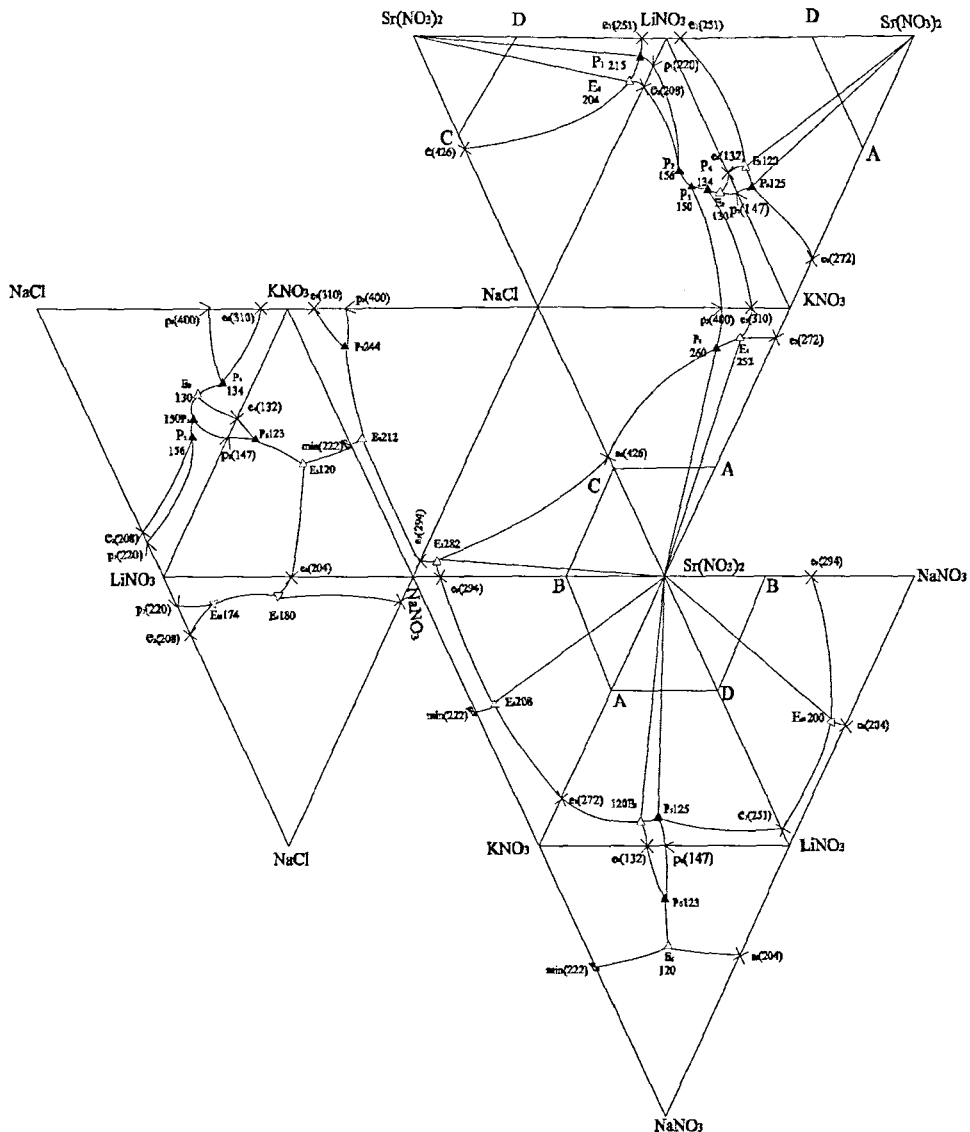


Рис. 1. Развертка граневых элементов пентагона $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$ и расположение в нём сечения ABCD.

Система $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3$. Экспериментальные данные, необходимые для расчета координат эвтектики внутреннего сечения в объеме NaCl и NaNO_3 , (рис. 2,3) представлены в табл.1, где x_i , x_j , x_k симплексы системы, y_i , y_j и y_k - кодированные переменные, которые показывают молекулярные проценты, выраженные через Z_i в соответствующих точках симплекса $x_i\text{-}x_j\text{-}x_k$.

Код смеси	Симплекс, поле первичной кристаллизации	Состав смеси, экв. доли						t, °C
		Кодированные обозначения			Истинные координаты			
		x _i	x _j	x _k	LiNO ₃	NaNO ₃	KNO ₃	
у ₁	x ₁ -x ₂ -x ₃ LiNO ₃ =Z ₁	1	0	0	1	0	0	294
у ₂		0	1	0	0,46	0,54	0	180
у ₃		0	0	1	0,5	0	0,5	212
у ₁₋₂		0,5	0,5	0	Edit 29	Edit 30	Edit 31	235
у ₁₋₃		0,5	0	0,5	Edit 36	Edit 37	Edit 38	260
у ₂₋₃		0	0,5	0,5	Edit 43	Edit 44	Edit 45	190
у ₂	x ₂ -x ₄ -x ₅ NaNO ₃ =Z ₂	1	0	0	0,46	0,54	0	180
у ₄		0	1	0	0	1	0	208
у ₅		0	0	1	0	0,46	0,54	130
у ₂₋₄		0,5	0,5	0	Edit 72	Edit 73	Edit 74	215
у ₂₋₅		0,5	0	0,5	Edit 79	Edit 80	Edit 81	165
у ₄₋₅		0	0,5	0,5	Edit 86	Edit 87	Edit 88	177
у ₃	x ₃ -x ₅ -x ₆ KNO ₃ =Z ₃	1	0	0	0,5	0	0,5	212
у ₅		0	1	0	0	0,46	0,54	130
у ₆		0	0	1	0	0	1	310
у ₃₋₅		0,5	0,5	0	Edit 115	Edit 116	Edit 117	175
у ₃₋₆		0,5	0	0,5	Edit 122	Edit 123	Edit 124	266
у ₅₋₆		0	0,5	0,5	Edit 129	Edit 130	Edit 131	225

Таблица.1. Матрица планирования и уравнения ликвидуса (условных) компонентов A₁, B₁ и C₁ (A₁=Z₁, B₁=Z₂, C₁=Z₃)

Лучи, проходящие через соответствующие полюса кристаллизации NaCl и NaNO₃ (NaCl→ε →ε и NaNO₃→ ε →ε), пересекутся в искомой четверной эвтектической точке ε, координаты которой рассчитывали аналитически. Составим матрицу составов для сечения A₁B₁C₁. Для этого введем обозначения: Z₁=LiNO₃; Z₂=NaNO₃; Z₃=KNO₃; Z₄=NaCl.

Матрица составов:

$$\begin{vmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \\ z_4 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 1-x & 0 \\ 1-x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1-x \\ x & x & x \end{vmatrix} \begin{vmatrix} A_1 \\ B_1 \\ C_1 \end{vmatrix} \quad (1)$$

Составим матрицу составов для сечения A₂B₂C₂

$$\begin{vmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \\ z_4 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 1-x & 0 \\ x & x & x \\ 0 & 0 & 1-x \\ 1-x & x & x \end{vmatrix} \begin{vmatrix} A_2 \\ B_2 \\ C_2 \end{vmatrix} \quad (2)$$

Выразим значения Z₄ из (1) и (2): Z₄ = (A₁+B₁+C₁)X, Z₄=(1-Y)A₂. Приравняем правые части: (A₁+B₁+C₁)X=(1-Y)A₂. С учетом нормировки получим: A₁+B₁+C₁=1, X = (1-Y)A₂. аналогично выразим Z₂ из (1) и (2): Z₂ = (A₂+B₂+C₂)Y, Z₂=(1-X)A₁; A₂+B₂+C₂ = 1, отсюда получим: Y = (1-X)A₁. Далее решаем систему уравнений:

$X=(1-Y)A_2$; $Y=(1-X)A_1$; $X=\frac{A_2 - A_1 A_2}{1 - A_1 A_2}$; $Y=\frac{A_1 - A_1 A_2}{1 - A_1 A_2}$. С учетом значений A_1 и A_2 ($A_1 = 0,06$ и $A_2 = 0,23$) получим $X=0,047$; $Y=0,22$.

Выразим теперь значения Z_i из (1) и (2): $Z_4=X$; $Z_1=(1-X)B_1$; $Z_2=(1-X)A_1$; $Z_3=(1-X)C_1$; $Z_4=0,047$; $Z_1=0,324$; $Z_2=0,22$; $Z_3=0,41$; $Z_2=Y$; $Z_1=(1-Y)B_2$; $Z_3=(1-Y)C_2$; $Z_4=(1-Y)A_2$; $Z_2=0,22$; $Z_1=0,316$; $Z_3=0,42$; $Z_4=0,047$

Координаты ε : 32%LiNO₃; 22%NaNO₃; 41,5%KNO₃; 4,5%NaCl

Достоинством метода является то, что он позволяет аппроксимировать все фазовые равновесные состояния полиномами второго порядка и рассчитать координаты (температуру и концентрацию) четверных эвтектик и аналитически описывать весь фазовый комплекс системы с минимальным количеством экспериментального материала. Для подтверждения априорного прогноза, теоретического расчета и построения топологической модели фазовой диаграммы проведен ее термический анализ. В соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТМ) в тетраэдрической диаграмме (рис.4), изображающей ее состав, первоначально выбрано двухмерное политермическое сечение ABC, вершинам которого соответствуют составы: A- 40% NaCl +60%KNO₃; B-40% NaCl +60%NaNO₃; C- 40% NaCl +60% LiNO₃.

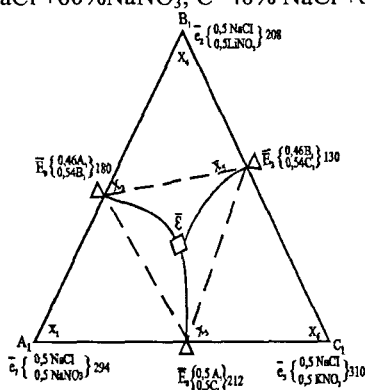


Рис.2. Сечение $A_1B_1C_1$ в объеме ликвидуса NaCl

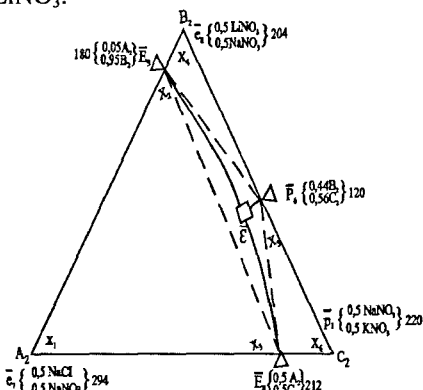


Рис.3. Сечение $A_2B_2C_2$ в объеме ликвидуса NaNO₃

Плоскость сечения ABC расположена в объеме кристаллизации хлорида натрия, занимающего наибольший объем кристаллизации. Из вершины хлорида натрия на стороны сечения ABC нанесены точки E_{10} , E_9 , E_8 , E_2 , P_2 , P_3 , P_4 , и P_7 являющиеся центральными проекциями соответствующих точек тройных эвтектических и перитектических равновесий. Данное сечение рассматривалось как псевдотрехкомпонентная система (рис.5) и в нем для экспериментального исследования был выбран одномерный политермический разрез ED (E -40% NaCl + 32% NaNO₃ + 28% KNO₃; D - 40% NaCl + 32% NaNO₃ + 28% LiNO₃). Последовательно изучая методом ДТА составы, расположенные на этом разрезе, была найдена точка ε_2 являющаяся вторичной проекцией НВТ системы. Изучением ДТА лучевого разреза $B \rightarrow \varepsilon_2 \rightarrow \varepsilon_2$ выявлена точка ε , которая является первичной проекцией четверной эвтектики. Определение составов

четырёхкомпонентной эвтектики сводилось к постепенному уменьшению концентрации хлорида натрия, без изменения соотношения остальных компонентов, по лучевым разрезам $\text{NaCl} \rightarrow \varepsilon_2^- \rightarrow \varepsilon_2$, опущенного из вершины NaCl через точку ε_2^- до наступления неинвариантного процесса. Аналогично была выявлена точка P^- , которая является первичной проекцией четверной перитектики. Определение составов четырёхкомпонентной перитектики сводилось к постепенному уменьшению концентрации хлорида натрия, без изменения соотношения остальных компонентов, по лучевому разрезу $\text{NaCl} \rightarrow P^- \rightarrow P^-$, опущенного из вершины NaCl через точку P^- до наступления неинвариантного процесса (таб.2).

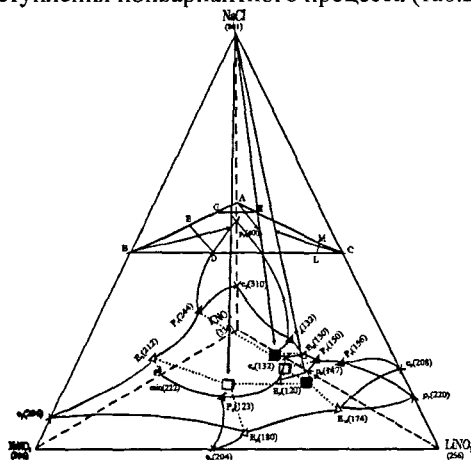


Рис.4. Диаграмма составов четырёхкомпонентной системы $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-NaCl-Sr(NO}_3)_2$ и расположение в ней политермического сечения ABC, одномерных политермических (ED, GH, ML) и лучевых разрезов

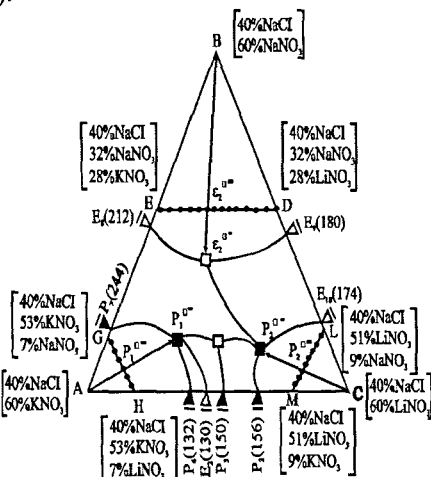


Рис.5. Двухмерное политермическое сечение ABC и расположение в нем политермических (ED, GH, ML) и лучевых разрезов ($A \rightarrow P_1^- \rightarrow P_1^-$, $B \rightarrow \varepsilon_2^- \rightarrow \varepsilon_2^-$, $C \rightarrow P_2^- \rightarrow P_2^-$)

Система $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-Sr(NO}_3)_2$. Для подтверждения априорного прогноза и построения топологической модели фазовой диаграммы проведен ее термический анализ. В соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) в тетраэдрической диаграмме (рис.6), изображающей ее состав, первоначально выбрано двухмерное политермическое сечение ABC, вершинам которого соответствуют составы: A-40% $\text{Sr(NO}_3)_2$ +60% NaCl ; B-40% $\text{Sr(NO}_3)_2$ +40% LiNO_3 ; C-40% $\text{Sr(NO}_3)_2$ +60% NaNO_3 . Плоскость сечения ABC расположена в объеме кристаллизации нитрата стронция, занимающего наибольший объем кристаллизации. Данное сечение рассматривалось как псевдотрехкомпонентная система (рис.7) и в нем для экспериментального исследования был выбран одномерный политермический разрез ED (E-40% $\text{Sr(NO}_3)_2$ +10% NaCl +50% LiNO_3 ; D-40% $\text{Sr(NO}_3)_2$ +10% NaCl +50% NaNO_3). Последовательно изучая методом ДТА составы, расположенные на этом разрезе, были найдены точки ε^- , P^- (рис.8) являющиеся вторичными проекциями НВТ системы. Изучением ДТА лучевого разреза $A \rightarrow \varepsilon^- \rightarrow \varepsilon^-$, $A \rightarrow P^- \rightarrow P^-$ выявлены

точки ε^- и P^- , являющиеся первичными проекциями четверной эвтектики и перитектики.

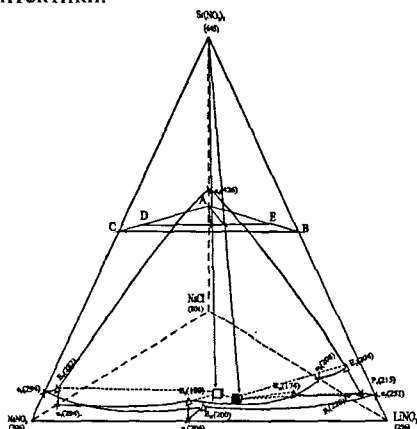


Рис.6. Диаграмма составов системы $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-Sr(NO}_3)_2$ и расположение в ней политермического сечения ABC, одномерного политермического (DE) и лучевых разрезов.

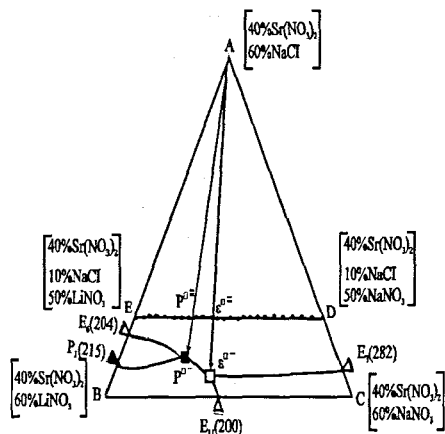


Рис.7. Двухмерное политермическое сечение ABC и расположение в нем политермического (ED) и лучевых разрезов ($A \rightarrow \varepsilon^- \rightarrow \varepsilon^-$, $A \rightarrow P^- \rightarrow P^-$).

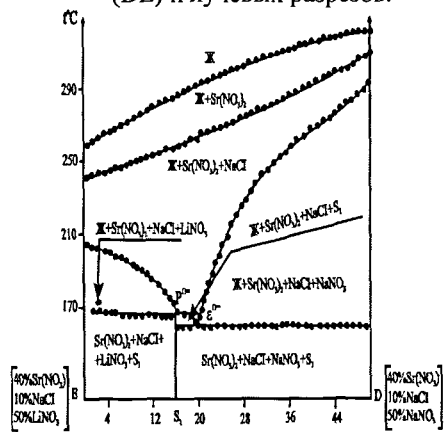


Рис.8. Диаграмма состояния политермического разреза ED системы $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-Sr(NO}_3)_2$

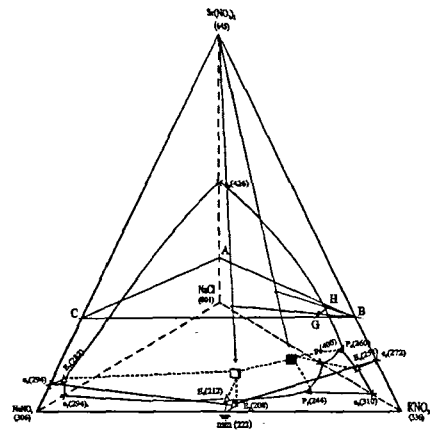


Рис.9. Диаграмма составов четырехкомпонентной системы $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$

Для составов ε^- и P^- , на диаграммах состояния лучевых разрезов $A \rightarrow \varepsilon^- \rightarrow \varepsilon^-$, $A \rightarrow P^- \rightarrow P^-$ вслед за первичной кристаллизацией нитрата стронция наступает неинвариантный процесс, показывающий соотношение NaCl , LiNO_3 и NaNO_3 , в эвтектике и перитектике. Определение составов четырехкомпонентных эвтектики и перитектики сводилось к постепенному уменьшению концентрации нитрата стронция, без изменения соотношения остальных компонентов, по лучевым разрезам $\text{Sr(NO}_3)_2 \rightarrow$

спроецированы четырехкомпонентные НВТ. В сечении EFG (рис.12) для экспериментального исследования выбраны одномерные политермические разрезы CD (C- 20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ + 30%NaCl+35% LiNO_3 + 15% KNO_3 ; D- 20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ + 30% NaCl + 35% LiNO_3 + 15% NaNO_3) и ML (M – 20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ + 30% NaCl + 30% NaNO_3 + 20% KNO_3 ; L-20% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ + 30% NaCl + 30% NaNO_3 + 20% LiNO_3). Изучением ДТА составов расположенных на этих политермических разрезах были выявлены третичные проекции пятерной эвтектики и перитектики (рис.13).

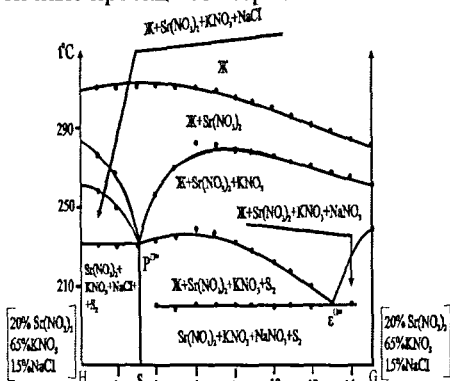


Рис.10. Диаграмма состояния политермического разреза HG системы NaNO_3 - NaCl - KNO_3 - $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

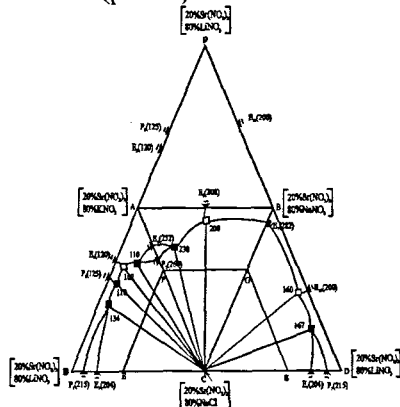


Рис.11. Развертка сечения ABCD пентагона

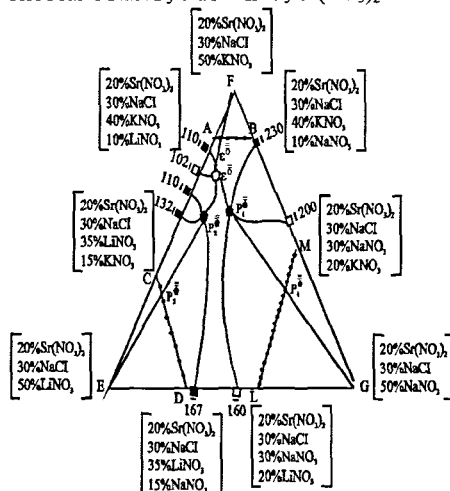


Рис.12. Двухмерное политермическое сечение EFG пентагона и расположение разрезов CD, LM и AB

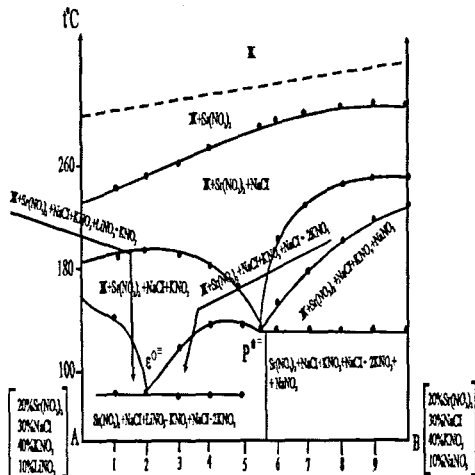


Рис.13. Диаграмма состояния политермического разреза AB системы LiNO_3 - NaNO_3 - NaCl - KNO_3 - $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

Первоначально из жидкой фазы кристаллизуется нитрат стронция, в объеме которого расположен разрез AB, вторично нитрат стронция и хлорид натрия, третично - нитрат стронция, хлорид натрия и нитрат калия. Содержание нитрата калия в

пятерной эвтектике определено последовательным изучением одномерного лучевого разреза $F \rightarrow \epsilon^{0\equiv} \rightarrow \epsilon^{0=}$. С помощью лучевых разрезов $NaCl \rightarrow \epsilon^{0\equiv} \rightarrow \epsilon^{0=}$ и $NaCl \rightarrow P^{*\equiv} \rightarrow P^{*}$ найдено содержание хлорида натрия в пятерной эвтектике и перитектике (таб.2). Определение состава пятерной эвтектики ϵ^0 и перитектики сводилось к постепенному уменьшению концентрации нитрата стронция без изменения соотношения остальных компонентов по лучевым разрезам $Sr(NO_3)_2 \rightarrow \epsilon^{0\equiv} \rightarrow \epsilon^0$ и $Sr(NO_3)_2 \rightarrow P^{*\equiv} \rightarrow P^*$. Объемы кристаллизаций в пентатопе распределены между всеми компонентами и бинарными соединениями, однако наибольшая область принадлежит нитрату стронция, благодаря которому основные сечения во многих четырехкомпонентных и самой пятикомпонентной системах выбраны в ее гиперобъеме, что позволило определить проекции многих НВТ систем.

Глава 4. Экспериментальное изучение физико-химических свойств расплавов теплоаккумулирующих материалов.

4.1 Экспериментальное изучение плотности солевых расплавов системы $LiNO_3-NaNO_3-NaCl-KNO_3-Sr(NO_3)_2$

При разработке тепловых аккумуляторов помимо заданной температуры плавления (кристаллизации) и высокой удельной энтальпии фазового перехода критерием выбора теплоаккумулирующих материалов является и плотность. Чем выше значения плотности и меньше объемные изменения ТАМ, тем более компактным будет тепловой аккумулятор.

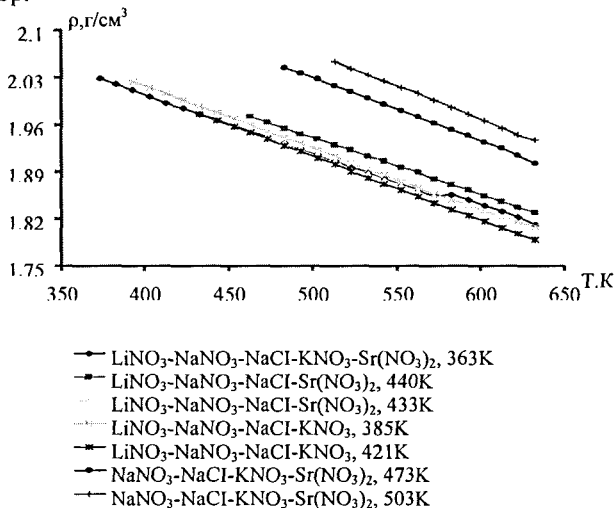


Рис.14. Зависимость плотности расплавленных смесей от температуры.

При плавлении объем большинства расплавов увеличивается, поэтому при проектировании теплового аккумулятора фазового перехода в нем предусматривают свободный объем, исходя из экспериментальных значений плотности и объемного расширения теплоаккумулирующего материала до максимальной рабочей температуры.

Нами методом гидростатического взвешивания платинового шарика определены температурные зависимости плотности и объемные изменения расплавов НВТ системы $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$. Для большинства составов измерения плотности начинали при $T_{\text{пл}} + 10\text{K}$, и завершали при температурах 643К, так как выше этой температуры начинаются процессы разложения нитрата натрия.

Из графика (рис.14) видно, что наибольшей плотностью обладают перитектика с температурой 503К в системе $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$, что объясняется содержанием нитрата стронция, который обладает относительно большой плотностью, а наименьшей - перитектика с температурой плавления 421К в системе $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3$.

4.2 Экспериментальное изучение политерм и изотерм электропроводности солевых композиций системы $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$

Выявленные нами солевые композиции обладают достаточно низкими температурами плавления, тем самым привлекают внимание как низкоплавкие электролиты, но использование их в практических целях подчас затруднительно, ввиду отсутствия данных по их свойствам. Нами экспериментально изучена электропроводность выявленных солевых композиций для оценки возможности их использования в качестве низкоплавких электролитов. Графики зависимости электропроводности от температуры принято выражать в координатах $\ln \sigma = f(1/T)$. Эти зависимости нужны для вычисления энергии активации и выяснения механизма проводимости. Зависимость $\ln \sigma$ от обратного значения абсолютной температуры приведено на рис.15.

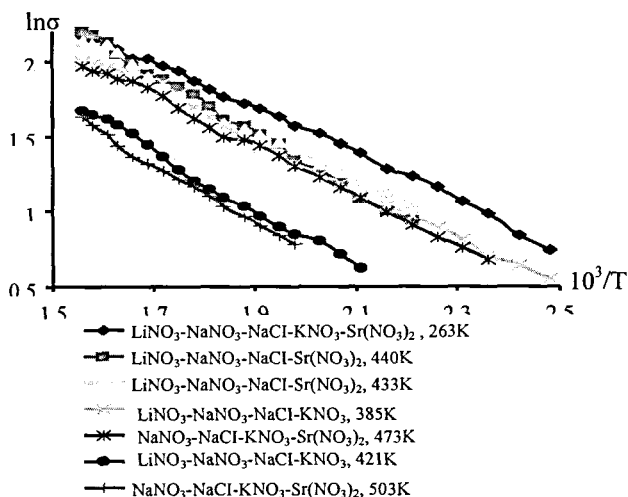


Рис. 15. Зависимость $\ln \sigma$ расплавов системы $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$ от $10^3/T$.

Анализ экспериментальных данных подтверждает тот факт, что с ростом температуры проводимость расплавленных смесей возрастает, что объясняется ростом подвижности комплексных ионов с учетом увеличения кинетической энергии.

На графике зависимости видно, что наибольшей проводимостью обладают эвтектическая солевая композиция в $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$, а наименьшей - солевая композиция перитектического характера плавления в системе $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$, что находит объяснение с позиций комплексной модели строения расплавленных солей. С ростом температуры происходит укрупнение ассоциаций комплексных ионов, т.е. увеличивается концентрация комплексных ионов вследствие уменьшения первого координационного числа. Концентрация общего числа ассоциированных комплексов увеличивается, начиная с температуры 580К. На графике зависимости видно, что в области более высоких температур наблюдается насыщение. Для выявления сложных взаимоотношений комплексных нитрат и хлорид ионов, нами экспериментально изучены изотермы электропроводности в двух трехкомпонентных системах. Необходимо отметить, что выявить все закономерности и взаимоотношения невозможно ввиду разложения нитратов, но, тем не менее, удалось установить определенные закономерности. При добавлении к расплаву нитрата лития нитрата натрия происходит постепенная замена комплексных ионов и электронных термов иона-комплексобразователя при изменении во второй координационной сфере $\text{Li}_3[\text{Li}(\text{NO}_3)_4] \rightarrow \text{NaLi}_2[\text{Li}(\text{NO}_3)_4] \rightarrow \text{Na}_2\text{Li}[\text{Li}(\text{NO}_3)_4] \rightarrow \text{Na}_3[\text{Li}(\text{NO}_3)_4] \rightarrow \text{Na}_3[\text{Na}(\text{NO}_3)_4]$. При добавлении к смеси $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3$ хлорида натрия в зависимости от состава происходит постепенная замена лигандов, все полученные значения находят объяснение с позиций комплексной теории расплавленных солей.

4.3 Экспериментальное изучение коррозии стали 12Х18Н10Т в солевых расплавах системы $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$

Нами для коррозионных исследований выбрана марка стали, из которой чаще всего изготавливают контейнеры ТА - 12Х18Н10Т. Марка стали 12Х18Н10Т - ГОСТ 4986-79. Лента холоднокатаная из коррозионно-стойкой и жаростойкой стали.

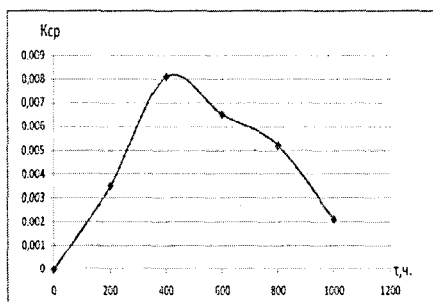


Рис. 16. Зависимость средней скорости коррозии ($K_{ср}$) стали 12Х18Н10Т от времени (τ) выдержки в эвтектическом расплаве системы $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$.

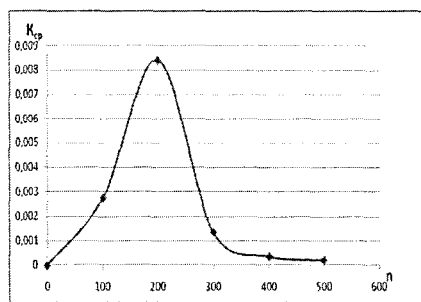


Рис. 17. Зависимость средней скорости коррозии ($K_{ср}$) от количества циклов (n) «разогрев-охлаждение» в эвтектическом составе $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-Sr(NO}_3)_2$

Такая однофазная сталь имеет устойчивую структуру из однородного аустенита, в котором кроме этого содержится немного карбида Ti, выполняющего роль сдерживающего фактора против образования межкристаллитной коррозии. Для экспериментального изучения скорости коррозии были выбраны временной и циклические режимы. Для определения скорости, а также выяснения механизма

воздействия солевых композиций на образец стали 12X18H10T, нами проведенные коррозионные исследования методом массового изучения коррозии. Зависимость скорости коррозии от времени выдержки показаны на графиках (рис. 16-17). Увеличением времени выдержки от 0 до 200 часов средняя скорость коррозии линейно возрастает от 0 до 0,0035 (200 ч) г/см²ч для эвтектики, до 0,0039 (200 ч) г/см²ч, перитектики, а для пятикомпонентной композиции зависимость имеет волнистый характер, сперва скорость коррозии возрастает до 0,025(200 ч) г/см²ч, что связано с тем, что процесс коррозии не лимитируется диффузией химических элементов (железа, хрома, никеля, титана) в оксидном слое, то есть оксидный слой обладает слабыми защитными свойствами. Средняя скорость коррозии при 400 часовой выдержке уменьшается, что говорит о сильных защитных свойствах оксидных слоев, образующихся в результате продолжительности выдержки.

Результаты и их обсуждение

Проведенные нами экспериментальные исследования и анализ литературных данных позволили выявить особенности фазовых диаграмм хлорид-нитратных систем, которые в значительной мере определяются характером физико-химических взаимодействий ограничивающих бинарных систем. Все системы, исследованные нами, являются стабильными элементами соответствующих взаимных систем. Физико-химические взаимодействия и диаграммы состояния данных систем характеризуются наличием эвтектических и перитектических фазовых равновесий, вызванных наличием бинарных соединений инконгруэнтного ($\text{LiNO}_3\text{-NaCl}$, NaCl-KNO_3 , $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$) характером плавления. В двойных системах образуются твердые растворы, которые распадаются в тройных системах, но сохраняют свои поля в четырех- и пятикомпонентных системах, создавая ряд неудобств при выборе разрезов и сечений.

В пентатопе наибольшие объемы кристаллизации занимают тугоплавкие компоненты (нитрат стронция, хлорид натрия). Хлорид-нитратные композиции в основе этих систем отличаются плавным понижением температур плавления эвтектических точек с повышением компонентности систем.

Расчет и анализ термодинамических и теплофизических свойств (таблицы) выявленных композиций невариантного равновесия показывают, что наибольшей теплотой фазового перехода обладает смесь перитектического характера плавления системы $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-Sr(NO}_3)_2$. Тонна такой композиции в течение года (расчета один цикл в день) аккумулирует 99674930 кДж тепла, что эквивалентно 3400,72 кг условного топлива. Наиболее перспективной из выявленных нами композиций является пятикомпонентная эвтектическая смесь. Тонна такой композиции в течение года (из расчета один цикл в день) аккумулирует более 150409950 кДж тепла, что эквивалентно 5132 кг условного топлива, занимая при этом объем не более 0,5 м³. Грамм такой композиции обходится не более 0,35 рублей. В два раза дешевле, т.е. 0,17 рубля обходится композиция на основе эвтектики с температурой плавления 473 К системе $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$, но общее количество тепла, аккумулируемое этой композицией, в 3,5 раз ниже, чем в предыдущем случае.

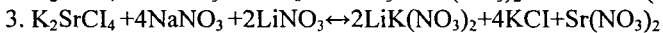
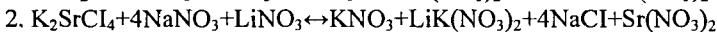
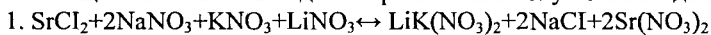
Для выявления сложных хлорид-нитратных взаимоотношений в расплавах мы провели анализ изученных стабильных комплексов (пентатопов) пятерной взаимной системы $\text{Li,Na,K,Sr//Cl,NO}_3$. Эти системы характеризуются не только постепенным уменьшением хлоридных компонентов, но и наличием в каждом из пентатопов двух одинаковых катионов. Это позволило выявить особенности и закономерности

изменения структурных частиц – комплексных ионов в зависимости от состава, температуры, соединений и их взаимосвязь с плотностью и электропроводностью. Так, например, при добавлении хлорида калия к хлориду натрия в первую очередь происходит замена наиболее подвижных ионов второй координационной сферы с образованием следующих комплексов $\text{Na}_2\text{K}[\text{NaCl}_4]$ и $\text{K}_3[\text{NaCl}_4] \rightarrow \text{NaK}_2[\text{NaCl}_4] \rightarrow \text{K}_3[\text{NaCl}_4]$, что сопровождается значительным уменьшением электропроводности и изменением плотности упаковки. Размер комплексного аниона $[\text{NaCl}_4]^{3-}$ значительно меньше, чем $[\text{KCl}_4]^{3-}$. Поэтому упаковка аниона катионов натрия вокруг анионов $[\text{NaCl}_4]^{3-}$ должна быть менее плотной, чем вокруг $[\text{KCl}_4]^{3-}$. Такие структурные изменения происходят до 75 мол.% KCl. При дальнейшем увеличении содержания хлорида калия происходит распад прочных комплексов $[\text{NaCl}_4]^{3-}$ и их замена на менее подвижные и менее прочные комплексы $[\text{KCl}_4]^{3-}$, при этом электропроводность даже несколько увеличивается. Это «аномалия» объясняется возрастанием доли анионов хлора в переносе электричества по механизму перескока из комплекса в комплекс и ослаблением связи между свободными катионами во второй координационной сфере и комплексными анионами $[\text{KCl}_4]^{3-}$.

При добавлении к смеси NaCl-KCl хлорида стронция $\text{Sr}_2[\text{SrCl}_6]$ в первую очередь происходит замена ионов натрия во второй координационной сфере. Эвтектический расплав системы NaCl-KCl-SrCl₂ при температуре порядка 500-600⁰С без учета соединений в основном состоит из следующих структурных единиц (комплексных ионов): $\text{K}_3[\text{NaCl}_4]$, $\text{KSr}[\text{NaCl}_4]$, $\text{Sr}_2[\text{NaCl}_5]$ и SrCl^+ . Невозможно однозначно говорить, что расплав состоит только из таких комплексных ионов, так как комплексные ионы – это короткоживущие частицы, у которых постоянно происходит распад одних и образование других комплексов.

В расплавленных композициях системы $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$ вследствие присутствия нитрата стронция, который характеризуется большой силой межионного взаимодействия и высоким поляризующим действием катионного окружения приводит к смещению температуры разложения нитрата стронция в смесях с хлоридами с 645 до 550 °С. Это объясняется не только перераспределением сильного кулоновского поля, характерного для кристаллического нитрата стронция, но и нарушением симметрии вследствие образования сложных комплексных ионов, что приводит к дополнительному искажению аниона и его термическому распаду.

Используя алгоритм описания химических реакций в многокомпонентных системах, матриц ионных индексов исходных ингредиентов, на основе которых можно смоделировать уравнения химических реакций обмена во взаимных системах ограничения и в самой пятерной взаимной системе. Ниже приведены модели уравнений химических реакций, соответствующих пятерной взаимной системе $\text{Li, Na, K, Sr//Cl, NO}_3$, но, протекающих в пентагопе в ходе которых можно получить исходные соли и наоборот.



Совокупность уравнений химических реакций показывает возможность синтеза различных солевых композиций из одних и тех же ингредиентов и наоборот.

По результатам коррозионных исследований выявлены следующие закономерности изменения скорости коррозии:

1. С увеличением компонентности системы скорость коррозии, как пра- снижается, что объясняется конкурентным взаимоотношением катионов и анионов.

2. Скорость коррозии при временном режиме характеризуется тем, что увеличением времени выдержки более 800ч практически становится постоянной, что говорит о сильных защитных свойствах оксидных слоев, образующихся в результате продолжительности выдержки.

3. Скорость коррозии при циклическом режиме характеризуется максимумом г 200 цикла, это объясняется тем, что процесс коррозии лимитируется диффузи химических элементов с образованием оксидного слоя, который обладает хороши защитными свойствами.

Перспективные фазопереходные материалы на основе пентатона $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$ для аккумулярования тепла в диапазоне температур 90-270° и их физико-химические свойства.

Таблиц

Система, состав моль. %	НВТ	Т.К	C_p , кДж/ кг·К	$\Delta H_{\text{пл.}}$, кДж/ кг	$\Delta S_{\text{пл.}}$, кДж/ кг·К	$\Delta\rho$, %	$\Delta\chi$, %	ΔV , %
$\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-Sr(NO}_3)_2$ 60 33 3 4	ε_1	433	0,0882	236,76	0,546	8,88	346	1
	P_1	503	0,0888	260,65	0,518	7,62	365	8
$\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3$ 32 23 2 43	ε_2	385	0,0831	143,72	0,373	10,58	560	11
	P_2	421	0,0882	200,99	0,477	9,37	364	10
$\text{NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$ 39 4 45 12	ε_3	473	0,0996	113,28	0,239	6,94	300	7
	P_3	503	0,0964	114,38	0,227	5,26	234	5
$\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$ 51 9 3 32 5	ε_4	363	0,0907	168,97	0,464	10,65	1014	11
	P_4	405	0,0936	129,77	0,320	-	-	-

$\Delta\rho$ – изменение плотности в заданном интервале температур

$\Delta\chi$ - изменение удельной электропроводности в заданном интервале температур

ΔV - изменение объема смеси при повышении температуры в определенном интер

$\Delta\rho$ – изменение плотности при повышении температуры в определенном интервал

Выводы

1. Выявлены закономерности и характер взаимоотношений в нитрат-хлоридн смесях. Теплофизические и транспортные свойства теплоаккумулирующих материал рассмотрены с позиций структуры расплавленных смесей.

2. Для прогнозирования фазового комплекса, рационализации и упрощен эксперимента применены методы априорного прогноза и расчетно-экспериментальн в результате которых были определены фазовый состав, характер, количество расчетные координаты (состав и температура) НВТ, на основании которых построе древа кристаллизации системы $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$ и ограничивающ элементов.

3. Комплексом методов физико-химического анализа (ВПА, ДТА, РФА) изуче термические и термодинамические характеристики процессов фазообразования в тр четырехкомпонентных ($\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-Sr(NO}_3)_2$; $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$)

$\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-Sr(NO}_3)_2$) и пятикомпонентной ($\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-NaCl-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$) система. По результатам построены их фазовые диаграммы. Показано, что в них реализуются как эвтектические, так и перитектические НВТ.

4. Гравиметрическим методом исследована коррозионная активность нитрат-хлоридных эвтектических расплавов щелочных и щелочноземельных металлов по отношению к стали марки: 12X18H10T. Выявлены закономерности изменения скорости коррозии от времени выдержки и количества циклов «плавление-кристаллизация».

5. Для оценки возможности использования данных солевых композиций в качестве низкоплавких электролитов для различных электрохимических процессов, изучены электропроводность и плотность в рабочем диапазоне температур. Построены политермы электропроводности, вычислены объемное расширение, энергии активации и выявлены механизмы проводимости.

6. По анализу экспериментальных данных, а также по отклонениям изотерм электропроводности и плотности от аддитивности предложены возможные структурные изменения комплексных ионов в расплавах МКС от состава, температуры и наличия химических соединений.

7. По результатам изучения фазовых взаимоотношений и физико-химических свойств хлорид-нитратных систем выявлены среднетемпературные ($90\text{-}270^\circ\text{C}$) солевые композиции, которые являются перспективными для обратимого аккумулирования тепла, а также как фоновые электролиты для различных электрохимических процессов.

Основные публикации по работе.

1. А.И.Расулов, А.М.Гасаналиев, Б.Ю.Гаматаева, А.К.Мамедова. Четырехкомпонентная система $\text{LiCl-KCl-SrCl}_2\text{-Sr(NO}_3)_2$. Материалы Всероссийских научных чтений с международным участием, посвященных 75-летию со дня рождения члена корреспондента АН СССР Н. В. Мохоосова. Улан-Удэ. БНЦ СО РАН, 2007. С.54.

2. А.И.Расулов, А.М.Гасаналиев, Б.Ю.Гаматаева, А.К.Мамедова. Плотность и объемное расширение эвтектического расплава системы $\text{LiCl-KCl-SrCl}_2\text{-Sr(NO}_3)_2$ / тезисы докладов, научно-практической конференции, посвященных 110-летию А. Г. Бергмана. Махачкала: 2007, С. 67.

3. А.И.Расулов, А.М.Гасаналиев, Б.Ю.Гаматаева, А.К.Мамедова. Электропроводность эвтектического расплава системы $\text{LiCl-KCl-SrCl}_2\text{-Sr(NO}_3)_2$ / тезисы докладов, научно-практической конференции, посвященных 110-летию А. Г. Бергмана. Махачкала: 2007, С. 66.

4. А.И.Расулов, Гасанов. М.И, А.М.Гасаналиев, Б.Ю.Гаматаева, А.К.Мамедова. Электропроводность эвтектического расплава системы $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Sr(NO}_3)_2$ / тезисы докладов научной сессии преподавателей. Махачкала: ДГПУ. 2008. С. 23.

5. А.И.Расулов, А.М.Гасаналиев, А.К.Мамедова, Б.Ю.Гаматаева. Фазовый комплекс четырехкомпонентной системы $\text{LiCl-KCl-SrCl}_2\text{-Sr(NO}_3)_2$ // сборник статей международной научно-технической конференции «новые химические технологии: производство и применение». Пенза. 2009. С. 53-56.

6. А.М.Гасаналиев, Б.Ю.Гаматаева, А.И.Расулов, Ю.А.Умарова, А.К.Мамедова. Фазовый комплекс четырехкомпонентной системы $\text{LiCl-NaCl-SrCl}_2\text{-Sr(NO}_3)_2$ и физико-химические свойства эвтектической смеси// Журнал неорганической химии, 2009. Т.54. С. 1565-1572.

7. А.И.Расулов, А.М. Гасаналиев, Б.Ю.Гаматаева, А.К. Мамедова. Расчет и прогнозирование фазового комплекса четырехкомпонентной системы $\text{LiCl-NaCl-SrCl}_2\text{-}$

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ // сборник статей международной научно-технической конференции «новые химические технологии: производство и применение». Пенза. 2009. С. 50-53.

8. А.М.Гасаналиев, Б.Ю.Гаматаева, А.И.Расулов, А.К.Мамедова. Фазовый комплекс четырехкомпонентной системы $\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{SrCl}_2$ и физико-химические свойства эвтектической смеси // Журнал химия и химическая технология. 2010. Т.53. С. 32-36.

9. А.И.Расулов, А.М.Гасаналиев, Б.Ю.Гаматаева, А.К.Мамедова. Физико-химические свойства эвтектической смеси системы $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{SrCl}_2-\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ // Материалы III Международной молодежной научной конференции. Махачкала: ДГПУ. 2010. С. 270.

10. А.И.Расулов, А.М.Гасаналиев, А.К.Мамедова, Б.Ю.Гаматаева. Политерм электропроводности эвтектического расплава системы $\text{LiNO}_3-\text{NaCl}-\text{NaNO}_3$. // Материал III Международной молодежной научной конференции. Махачкала: ДГПУ, 2010. С.286

11. А.М.Гасаналиев, Б.Ю.Гаматаева, А.И.Расулов, А.К.Мамедова. Фазовый комплекс четырехкомпонентной системы $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{SrCl}_2-\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ // Материал Российско-Украинской научно-практической конференции: Нижний Новгород. 2010. С. 149.

12. А.И.Расулов, А.М.Гасаналиев, А.К.Мамедова, Б.Ю.Гаматаева. Политерм электропроводности эвтектического расплава системы $\text{LiNO}_3-\text{NaCl}$. Сборник студенческих работ биолого-химического факультета. ДГПУ. 2009. С.22-24

13. А.М.Гасаналиев, Б.Ю.Гаматаева, А.И.Расулов, А.К.Мамедов. Прогнозирование фазового комплекса четырехкомпонентной системы $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{SrCl}_2-\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ // Материалы Российско-Украинской научно-практической конференции Нижний Новгород. 2010. С.151.

14. Р.Р.Магомедов, А.М.Гасаналиев, А.К.Мамедова, Б.Ю.Гаматаева, А.И.Расулов. Политерм электропроводности эвтектического расплава системы $\text{LiCl}-\text{SrCO}_3$. Материалы IV Международной молодежной научной конференции. Махачкала: ДГПУ. 2011. С. 181

15. А.Ш.Абдулазизова, А.К.Мамедова, М.Т.Тагзирова, А.И.Расулов. Политерм плотности эвтектического расплава системы $\text{NaCl}-\text{NaNO}_3$. // Материалы I Международной молодежной научной конференции. Махачкала: ДГПУ, 2011. С.162

16. А.И.Расулов, А.К.Мамедова, А.М.Гасаналиев, Б.Ю.Гаматаева. Априорное прогнозирование и построение древа фаз четырехкомпонентной системы $\text{LiNO}_3-\text{KNO}_3-\text{NaCl}-\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Синтез знаний в естественных науках. Рудник будущего: проект технологичности, оборудование: материалы Междунар. науч. конф.: в 2т./отв.ред. В.А.Наумов; Перм. гос. нац. иссл. ун-т; Естественнонауч. Ин-т. - Пермь, 2011.—Т. 610с.: ил.

17. А.И.Расулов, А.К.Мамедова. Априорное прогнозирование и построение древа фаз четырехкомпонентной системы $\text{LiNO}_3-\text{NaNO}_3-\text{NaCl}-\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. «естественные науки: актуальные вопросы и тенденции развития»: материалы международной заочной научно-практической конференции. – Новосибирск: Изд. «Сибирская ассоциация консультантов», 2011. -188с.

18. А.М.Гасаналиев, А.И.Расулов, А.К.Мамедова, Б.Ю.Гаматаева. Фазовый комплекс четырехкомпонентной системы $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{SrCl}_2-\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и физико-химические свойства эвтектической смеси. Журнал физической химии, 2012 Т. 86, № 2, С. 208–216.

Формат 30x42 1/4. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Печать ризографная. Тираж 100 экз.
Тиражировано в типографии ИП Галджиева С.С.
г. Махачкала, ул. Юсупова, 47
RIZO-PRESS