

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123.3:543.246

ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ  
Na,K,Sr|Cl,NO<sub>3</sub>. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА СОЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ  
NaNO<sub>3</sub>–NaCl–KNO<sub>3</sub>–Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

© 2019 г. А. И. Расулов<sup>1,3,\*</sup>, П. А. Ахмедова<sup>2</sup>, Б. Ю. Гаматаева<sup>1</sup>,  
А. М. Гасаналиев<sup>1</sup>, А. К. Мамедова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Дагестанский государственный педагогический университет, Россия, 36700 Махачкала, ул. Ярагского, 57

<sup>2</sup>Школа № 667 им. Героя Советского Союза К.Я. Самсонова, Россия, 11740 Москва, Востряковский пр-д, 13а

<sup>3</sup>Дагестанский институт развития образования, Россия, 367027 Махачкала, ул. Генерала Магомедтагирова, 159

\*e-mail: abutdin.rasulov@mail.ru

Поступила в редакцию 25.05.2017 г.

После доработки 30.07.2018 г.

Принята к публикации 30.07.2018 г.

На основе теории графов с помощью программного комплекса проведена дифференциация четверной взаимной системы Na,K,Sr|Cl,NO<sub>3</sub>. С использованием матрицы взаимных пар солей выявлены ее стабильные и метастабильные комплексы. Впервые методами физико-химического анализа (дифференциального термического, визуально-политермического, рентгенофазового с привлечением проекционно-термографического метода) исследована четырехкомпонентная система NaNO<sub>3</sub>–NaCl–KNO<sub>3</sub>–Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, являющаяся стабильным комплексом данной четверной взаимной системы, и найдены координаты невариантных точек. Определены плотность и электропроводность, рассчитаны объемные изменения и изучена коррозия стали марки 12X18H10T в солевых композициях эвтектического и перитектического характера плавления.

**Ключевые слова:** дифференциация, скрытые секущие, физико-химический анализ, диаграмма состояния, комбинированная матрица, плотность, электропроводность

**DOI:** 10.1134/S0044457X19010161

## ВВЕДЕНИЕ

Фазовые равновесия в многокомпонентных солевых системах могут быть использованы для синтеза ряда материалов и совершенствования химико-технологических процессов [1].

Настоящая работа продолжает исследования солевых систем, являющихся стабильными комплексами пятерной взаимной системы Li,K,Na,Sr|Cl,NO<sub>3</sub>, направленных на выявление теплоаккумулирующих материалов [2–4].

Целью данной работы является исследование четырехкомпонентной взаимной системы Na,K,Sr|Cl,NO<sub>3</sub>, включающее проведение ее дифференциации с учетом топологических особенностей и с использованием компьютерных технологий, а также изучение четырехкомпонентной системы NaNO<sub>3</sub>–NaCl–KNO<sub>3</sub>–Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Данная многокомпонентная система изучена нами впервые.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование диаграммы плавкости проводили методами дифференциального термического анализа (ДТА) [3] с помощью приемов проективной геометрии [5] и синхронного термического анализатора модификации STA 409PC [6, 7].

Кривые ДТА записывали на установке, собранной на базе электронного автоматического потенциометра КСП-4 с усилением термо-ЭДС дифференциальной термопары с помощью фотоприемника Ф-116/1. Образцы помещали в платиновые микроиглы емкостью 1 г, измерителем температуры служили Pt–Pt/Rh-термопары, в качестве индифферентного вещества использовали свежепрокаленный оксид алюминия квалификации “ч. д. а”. Масса навесок составляла 0.2 г.

Все исследования проводили в инертной (аргон) атмосфере. Исходными веществами служили соли KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaCl, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> квалификации “х. ч.”, предварительно прокаленные и гомогенизированные в агатовой ступке. Все составы выражены в мол. %, температура – в граду-

**Таблица 1.** Матрица смежности четверной взаимной системы Na,K,Sr||Cl,NO<sub>3</sub>

Соединение	NaNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SrCl <sub>4</sub>	KSr <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	SrCl <sub>2</sub>	K <sub>5</sub> ClNO <sub>3</sub>	KCl	NaCl	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
NaNO <sub>3</sub>	1	1	0	0	0	0	0	1	1
KNO <sub>3</sub>		1	0	0	0	1	0	1	1
K <sub>2</sub> SrCl <sub>4</sub>			1	1	0	0	1	1	1
KSr <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>				1	1	0	0	1	1
SrCl <sub>2</sub>					1	0	0	1	1
K <sub>5</sub> ClNO <sub>3</sub>						1	1	1	1
KCl							1	1	1
NaCl								1	1
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>									1

сах Цельсия (°C) и Кельвина (K). Плотность расплава измеряли методом гидростатического взвешивания платинового шарика [6, 7].

Зависимость электропроводности расплавленных эвтектических смесей от температуры измеряли при частоте 1 кГц измерителем  $E_{7-8}$ . Температуру расплава измеряли Pt–Pt/Rh (10% родия)-термопарой и поддерживали с точностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Electroдами служили платиновые провода диаметром 0.5 мм.

Коррозию изучали гравиметрическим методом, сущность которого заключалась во взвешивании изучаемого образца до и после опыта. Исследуемый образец при соответствующей температуре выдерживали длительное время в расплаве солей. Для создания температурного режима использовали лабораторную мини-электропечь МПЛ-6 с терморегулятором ТП-400. По истечении установленного времени сплав закалывали путем быстрого охлаждения. Закаленные образцы с разными количественными отношениями исходных компонентов подвергали травлению, которое проводили соляной кислотой, для очищения образцов от продуктов коррозии. Солевой плав анализировали химически на содержание основных легирующих компонентов стали.

Скорость коррозии определяли по формуле:

$$K = \frac{m}{S\tau} \times 10^4,$$

где  $m$  – разность массы образцов до и после опыта, г;  $S$  – площадь поверхности образцов, см<sup>2</sup>;  $\tau$  – время, ч.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Топологический анализ ограничивающих элементов системы Na,K,Sr||Cl,NO<sub>3</sub>*

По диаграмме составов данной системы была составлена матрица смежности ее вершин, которая является главным инструментом при прове-

дении дифференциации (табл. 1). С использованием программного комплекса “Дифференциация многокомпонентных систем на ЭВМ” [8–12] проведено разбиение данной фигуры составов, конечным результатом которого является выведение фазовых единичных блоков: NaNO<sub>3</sub>–KNO<sub>3</sub>–NaCl–Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>5</sub>ClNO<sub>3</sub>–KCl–NaCl–Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KSr<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>–SrCl<sub>2</sub>–NaCl–Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SrCl<sub>4</sub>–KCl–NaCl–Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SrCl<sub>4</sub>–KSr<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>–NaCl–Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>–K<sub>5</sub>ClNO<sub>3</sub>–NaCl–Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и стабильных секущих комплексов данной системы (табл. 2).

Нами составлена матрица взаимных пар солей для четверной взаимной системы Na,K,Sr||Cl,NO<sub>3</sub>, с использованием которой выявлены ее стабильные и метастабильные комплексы, схемы левых и правых частей уравнений реакций данной системы, некоторые из них приведены в табл. 3, 4.

На основании анализа матриц взаимных пар солей возможен рациональный выбор солей для получения системы с заданным направлением реакций обмена.

С использованием приведенной матрицы взаимных пар солей для четверной взаимной системы Na,K,Sr||Cl,NO<sub>3</sub> по значениям индексов вершин можно подбирать сочетание наиболее выгодных в прикладном отношении композиций. Индекс вершины в комбинированной матрице отмечен цифрой в скобках и показывает стабильность соли (табл. 2).

### *Расчет и прогнозирование фазового комплекса*

Для прогнозирования невариантных точек (НВТ) и построения древа кристаллизации системы NaNO<sub>3</sub>–NaCl–KNO<sub>3</sub>–Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> применили метод априорного прогноза [13].

Обзор и анализ ограничивающих элементов исследуемой системы показывает, что физико-химические взаимодействия и диаграммы состояния данной системы характеризуются наличием эвтектических и перитектических фазовых равно-

**Таблица 2.** Комбинированная матрица системы Li,K,Ca,Ba||F,WO<sub>4</sub>

Ион	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ClNO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Na <sup>+</sup>	(4) 1, 2, 8, 9					(9) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	
K <sup>+</sup>	(5) 1, 2, 6, 8, 9					(5) 3, 6, 7, 8, 9	
K <sub>2</sub> Sr <sup>3+</sup>		(5) 3, 4, 7, 8, 9					
KSr <sub>2</sub> <sup>3+</sup>			(5) 3, 4, 5, 8, 9				
Sr <sup>2+</sup>				(4) 4, 5, 8, 9			(9) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9
K <sub>5</sub> <sup>+</sup>					(5) 2, 6, 7, 8, 9		

Примечание. 1 – NaNO<sub>3</sub>, 2 – KNO<sub>3</sub>, 3 – K<sub>2</sub>SrCl<sub>4</sub>, 4 – KSr<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, 5 – SrCl<sub>2</sub>, 6 – K<sub>5</sub>ClNO<sub>3</sub>, 7 – KCl, 8 – NaCl, 9 – Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

весий, обусловленных образованием инконгруэнтно плавящегося бинарного соединения NaCl · KNO<sub>3</sub> (рис. 1).

Диаграмма составов четырехкомпонентной системы NaNO<sub>3</sub>–NaCl–KNO<sub>3</sub>–Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> показывает (рис. 1), что ее ликвидус состоит из пяти политермических объемов первичной кристаллизации, из которых четыре принадлежат исходным компонентам: NaNO<sub>3</sub> → e<sub>7</sub>E<sub>8</sub>minE<sub>6</sub>e<sub>9</sub>E<sub>7</sub>, NaCl → e<sub>7</sub>E<sub>8</sub>P<sub>7</sub>p<sub>3</sub>P<sub>8</sub>e<sub>6</sub>E<sub>7</sub>, KNO<sub>3</sub> → e<sub>5</sub>P<sub>7</sub>E<sub>8</sub>minE<sub>6</sub>e<sub>3</sub>E<sub>4</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> → e<sub>6</sub>P<sub>8</sub>E<sub>4</sub>e<sub>3</sub>E<sub>6</sub>e<sub>9</sub>E<sub>7</sub> и одному бинарному соединению NaCl · KNO<sub>3</sub> → p<sub>3</sub>P<sub>7</sub>e<sub>3</sub>E<sub>4</sub>P<sub>8</sub>.

Физико-химические взаимодействия в данной системе привели к образованию следующих поверхностей совместной кристаллизации двух фаз: e<sub>9</sub>E<sub>7</sub>E<sub>6</sub> (NaNO<sub>3</sub> + Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), e<sub>3</sub>E<sub>6</sub>E<sub>4</sub> (KNO<sub>3</sub> + Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), minE<sub>8</sub>E<sub>6</sub> (KNO<sub>3</sub> + NaNO<sub>3</sub>), e<sub>7</sub>E<sub>8</sub>E<sub>7</sub> (NaCl + NaNO<sub>3</sub>), e<sub>6</sub>P<sub>8</sub>E<sub>7</sub> (NaCl + Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), e<sub>5</sub>E<sub>4</sub>P<sub>7</sub> (NaCl · KNO<sub>3</sub> + KNO<sub>3</sub>). Из полученных результатов следует, что эти объемы должны замыкаться двумя четверными НВТ. На основании вышеизложенного спрогнозирован фазовый состав НВТ и построена схема древа кристаллизации (рис. 2), которая позволяет предположить, что в системе реализуются две НВТ эвтектического и перитектического характера плавления.

#### Термический анализ системы NaNO<sub>3</sub>–NaCl–KNO<sub>3</sub>–Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Для подтверждения априорного прогноза и построения топологической модели фазовой диаграммы провели ее термический анализ.

В соответствии с правилами проекционно-термографического метода в тетраэдрической диаграмме (рис. 1, 3), изображающей ее состав,

первоначально выбрано двухмерное политермическое сечение ABC, вершинам которого соответствуют составы А – 20% Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 80% NaCl, В – 20% Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 80% KNO<sub>3</sub>, С – 20% Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 80% NaNO<sub>3</sub>. Плоскость сечения расположена в гиперобъеме кристаллизации нитрата стронция, занимающего наибольший объем кристаллизации.

Из вершины, соответствующей нитрату стронция, на стороны сечения ABC нанесены точки E<sub>4</sub>, E<sub>6</sub>, E<sub>7</sub> и P<sub>8</sub>, являющиеся центральными проекциями соответствующих точек тройных эвтектических и перитектических равновесий.

Данное сечение рассматривали как псевдотрехкомпонентную систему, и в ней для экспериментального изучения был выбран одномерный политермический разрез HG (H – 20% Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 65% KNO<sub>3</sub> + 15% NaCl, G – 20% Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 65% KNO<sub>3</sub> + 15% NaNO<sub>3</sub>). Последовательно изучая методом ДТА составы, расположенные на этом разрезе, нашли точки  $\bar{E}^{\square}$  и  $\bar{P}^{\square}$ , которые являются вторичными проекциями НВТ системы.

На диаграмме состояния данного разреза (рис. 4) видно, что сначала из жидкой фазы кристаллизуются

**Таблица 3.** Матрица взаимных пар солей системы Na,K,Sr||Cl,NO<sub>3</sub>

	K <sub>2</sub> SrCl <sub>4</sub>	KSr <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	SrCl <sub>2</sub>	KCl	NaCl
NaNO <sub>3</sub>	0	0	0	0	1
KNO <sub>3</sub>	0	0	0	0	1
K <sub>5</sub> ClNO <sub>3</sub>	0	0	0	1	1
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	1	1	1	1

**Таблица 4.** Метастабильные и стабильные комплексы и схемы левых и правых частей уравнений реакций системы  $\text{Na, K, Sr} \parallel \text{Cl, NO}_3$

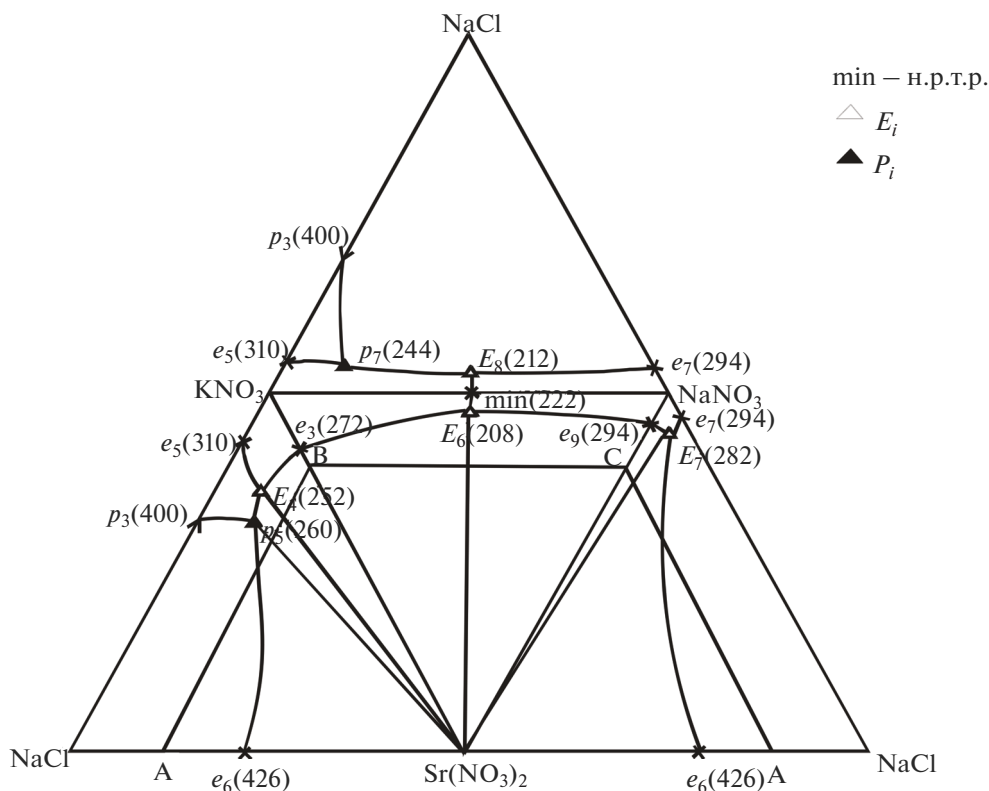
Метастабильные комплексы системы $\text{Na, K, Sr} \parallel \text{Cl, NO}_3$	Стабильные комплексы системы $\text{Na, K, Sr} \parallel \text{Cl, NO}_3$
$\text{NaNO}_3 + \text{K}_2\text{SrCl}_4$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{KSr}_2\text{Cl}_3 + \text{NaCl}$
$\text{NaNO}_3 + \text{K}_2\text{SrCl}_4 + \text{SrCl}_2$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SrCl}_4 + \text{NaCl}$
$\text{NaNO}_3 + \text{K}_2\text{SrCl}_4 + \text{KCl}$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{KCl} + \text{NaCl}$
$\text{NaNO}_3 + \text{KSr}_2\text{Cl}_3$	и т.д.
$\text{NaNO}_3 + \text{KSr}_2\text{Cl}_3 + \text{SrCl}_2$ и т.д.	

ется нитрат стронция, в объеме которого расположено сечение  $\text{HG}$ , затем нитрат стронция и нитрат калия. Ветви третичной кристаллизации пересекаются в точках  $\bar{\bar{e}}^\square$  и  $\bar{\bar{P}}^\square$  на горизонтальной линии, проходящей при температуре четырехкомпонентных эвтектики и перитектики. При изучении методом ДТА образцов, находящихся на лучевых разрезах  $\text{B} \rightarrow \bar{\bar{e}}^\square \rightarrow \bar{e}^\square$ , выявлена точка  $\bar{e}^\square$ , являющаяся первичной проекцией четверной эвтектики. Для состава  $\bar{e}^\square$  на диаграмме состоя-

ния лучевого разреза  $\text{B} \rightarrow \bar{\bar{e}}^\square \rightarrow \bar{e}^\square$  вслед за первичной кристаллизацией нитрата стронция наступает неинвариантный процесс, показывающий количественное соотношение фаз  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$  в эвтектике.

Определение составов четырехкомпонентных эвтектики и перитектики сводилось к постепенному уменьшению концентрации нитрата стронция (без изменения соотношения остальных компонентов) по лучевым разрезам  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \bar{e}^\square \rightarrow \bar{e}^\square$  и  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \bar{P}^\square \rightarrow P^\square$  (рис. 5), проведенным из вершины  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  через точки  $\bar{e}^\square$  и  $\bar{P}^\square$  (рис. 6) до наступления неинвариантных процессов (табл. 5).

После исследования фазового комплекса системы для оценки возможности использования данных солевых композиций в качестве низкотемпературных электролитов нами изучена электропроводность в температурном интервале 483–643 К. Результаты обработаны методом наименьших квадратов, выведены уравнения зависимости и достоверность аппроксимации. Зависимость электропроводности расплава от температуры отображена на рис. 7. Для солевой композиции перитектиче-



**Рис. 1.** Развертка граневых элементов четырехкомпонентной системы  $\text{NaNO}_3\text{--NaCl--KNO}_3\text{--Sr}(\text{NO}_3)_2$  и расположение в нем сечения  $\text{ABC}$ . Обозначения здесь и далее:  $\text{min}$  — н. р. т. р. — непрерывный ряд твердых растворов с минимумом,  $E_i$  — тройные эвтектики,  $P_i$  — тройные перитектики.

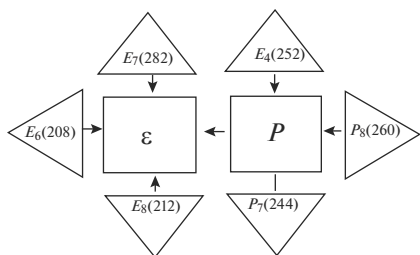


Рис. 2. Схема дерева кристаллизации четырехкомпонентной системы  $\text{NaNO}_3\text{--NaCl--KNO}_3\text{--Sr(NO}_3)_2$ .

ского характера плавления при повышении температуры от 503 до 643 К проводимость расплавленной смеси возрастает почти в 2.34 раза, а для эвтектической композиции при повышении температуры от 473 до 643 К проводимость расплавленной смеси возрастает в 3 раза. Таким образом, транспортные свойства эвтектической смеси подтверждают перспективность ее использования в

качестве низкоплавкого электролита для различных электрохимических процессов.

При разработке тепловых аккумуляторов (ТА) помимо заданной температуры плавления (кристаллизации) и высокой удельной энтальпии фазового перехода критерием выбора теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) является и плотность. При плавлении объем большинства расплавов увеличивается, поэтому при проектировании ТА фазового перехода в нем предусматривают свободный объем исходя из экспериментальных значений плотности и объемного расширения ТАМ до максимальной рабочей температуры. Чем выше значения плотности и меньше объемные изменения ТАМ, тем более компактным будет тепловой аккумулятор. Методом гидростатического взвешивания платинового шарика нами определены температурные зависимости плотности выявленных солевых композиций. Рассчитаны объемные изменения композиции в рабочем температурном интервале. Измерения плотности начинали при

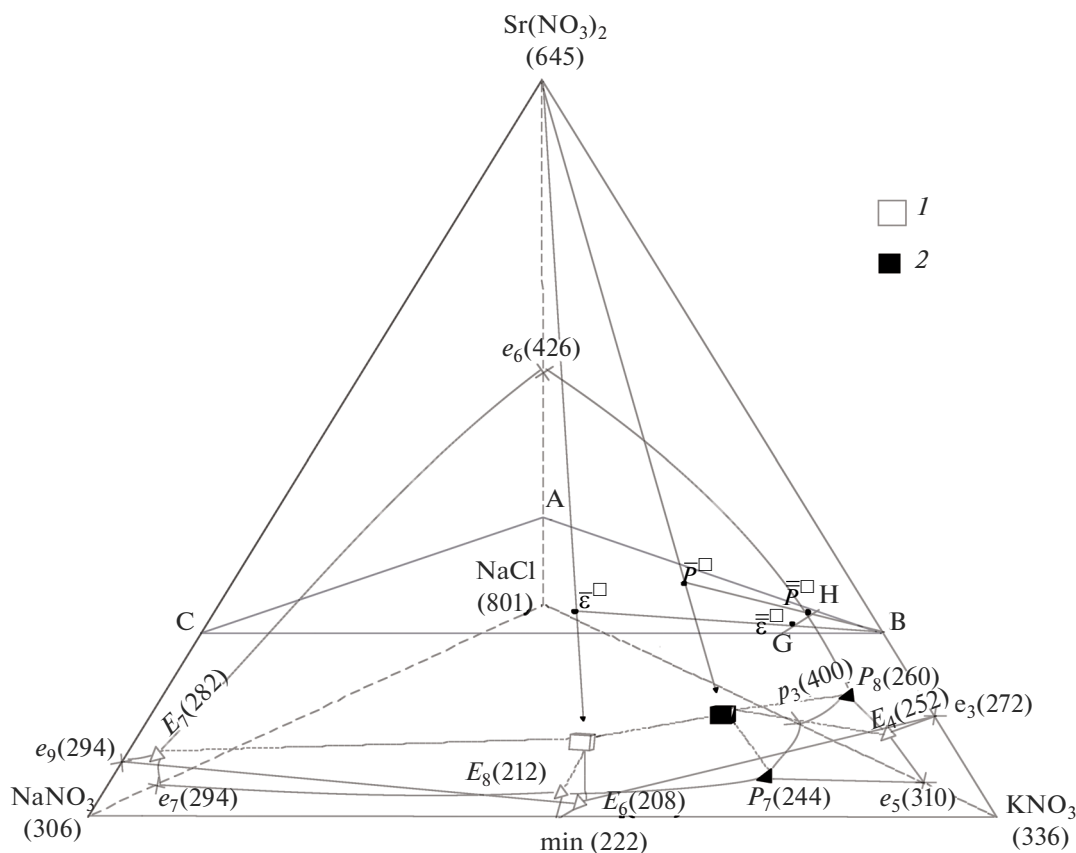


Рис. 3. Диаграмма составов четырехкомпонентной системы  $\text{NaNO}_3\text{--NaCl--KNO}_3\text{--Sr(NO}_3)_2$  и расположение в ней политермического сечения ABC, одномерного политермического (GH) и лучевых разрезов. Обозначения:  $\bar{\epsilon}^{\square}$  и  $\bar{P}^{\square}$  – вторичные проекции эвтектики и перитектики,  $\epsilon^{\square}$  и  $P^{\square}$  – первичные проекции эвтектики и перитектики, 1 – четверная эвтектика, 2 – четверная перитектика.

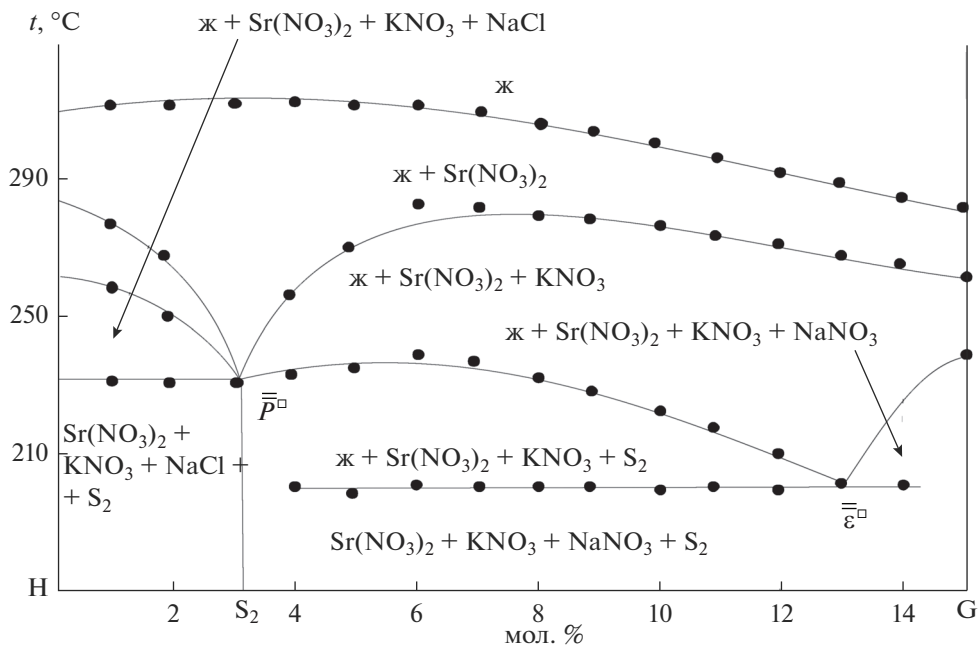


Рис. 4. Диаграмма состояния политермического разреза HG системы  $\text{NaNO}_3$ – $\text{NaCl}$ – $\text{KNO}_3$ – $\text{Sr(NO}_3)_2$ .

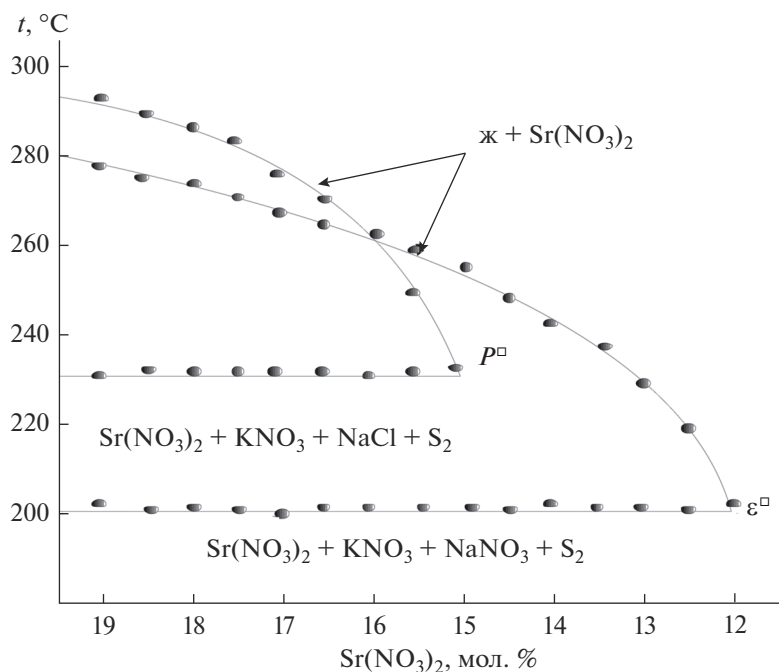


Рис. 5. Диаграммы состояния лучевых разрезов  $\text{Sr(NO}_3)_2 \rightarrow \bar{\epsilon}^\square \rightarrow \epsilon^\square$  и  $\text{Sr(NO}_3)_2 \rightarrow \bar{P}^\square \rightarrow P^\square$ .

$T_{\text{пл}} = 10$  К и завершали при температуре 643 К, так как выше этой температуры начинаются процессы разложения нитрата натрия.

Как видно из графика зависимости плотности расплавов от температуры (рис. 8), при повыше-

нии температуры от 513 до 623 К плотность расплавленной смеси перитектического характера плавления линейно уменьшается на 5.26%. Объем смеси при этом возрастает на 5.54%. Плотность расплавленной солевой композиции эвтектиче-

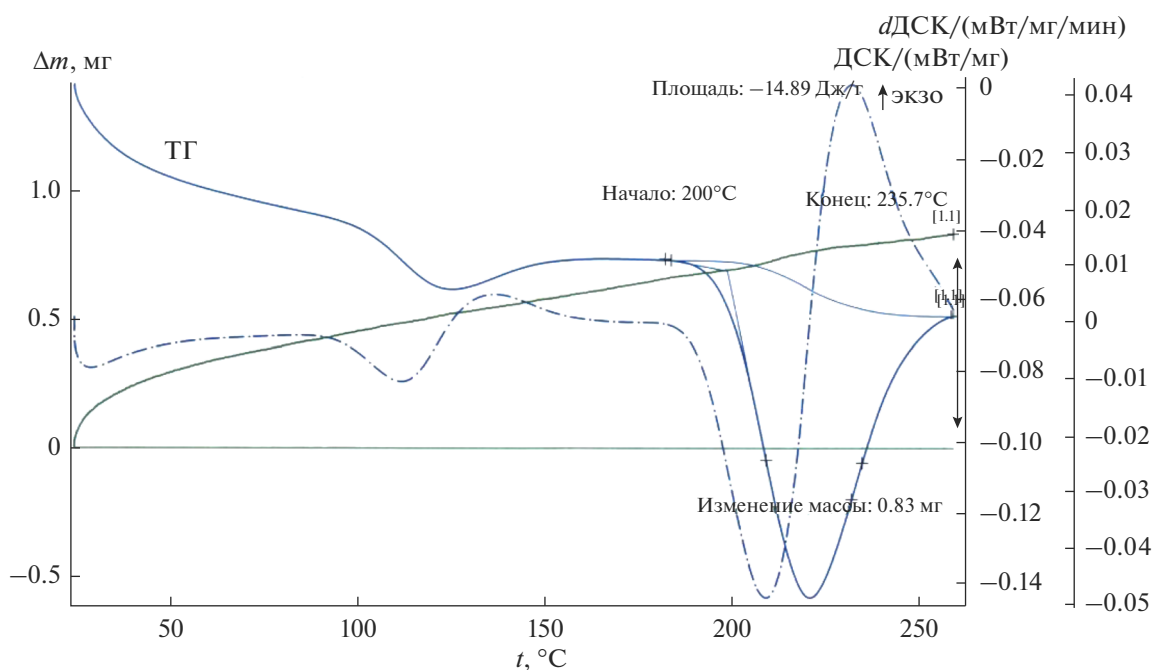


Рис. 6. Термический анализ эвтектического состава четырехкомпонентной системы, в мол. %:  $39\text{NaNO}_3\text{--}4\text{NaCl}\text{--}45\text{KNO}_3\text{--}12\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ .

ского характера плавления при повышении температуры от 483 до 633 К уменьшается на 6.94%. Объем смеси возрастает на 7.46%.

#### Изучение коррозии стали марки 12Х18Н10Т в НВТ

Следующим этапом были коррозионные исследования стали марки 12Х18Н10Т, из которой чаще всего изготавливают контейнеры тепловых аккумуляторов, в зависимости от времени ( $\tau$ ) выдержки в расплаве. Зависимость скорости коррозии от времени выдержки стали указанной марки в эвтектическом и перитектическом расплавах показана соответственно на рис. 9. С увеличением времени выдержки от 0 до 200 ч средняя скорость коррозии линейно возрастает от 0 до 0.0035 (200 ч) г/(см<sup>2</sup> ч) для эвтектики и до 0.0039 (200 ч) г/(см<sup>2</sup> ч) для перитектики. Это объясняется тем, что процесс коррозии не лимитируется диффузией химических элементов (железа, хрома, никеля, титана) в оксидном слое, т.е. оксидный слой обладает слабыми защитными свойствами. Средняя скорость коррозии при выдержке в течение 400 ч резко убывает, что говорит о сильных защитных свойствах оксидных слоев, образующихся в результате продолжительной выдержки.

Выше 600°C как для эвтектической, так и для перитектической композиции (более выражено для эвтектики) наблюдается незначительный рост коррозии, это скорее всего объясняется межкристаллитной коррозией, которой аустенитные

стали подвержены после длительного нагревания при 450–850°C.

Из полученных данных видно, что скорость коррозии для исследованных материалов уменьшается с продолжительностью опыта и свыше 800 ч становится практически постоянной.

Одной из причин возникновения коррозии стали марки 12Х18Н10Т в расплаве является присутствие окислителей. В роли окислителей могут выступать компоненты атмосферы, катионы примесей, содержащиеся в электролите, а также конструкционные материалы, контактирующие с расплавом. В присутствии кислорода на поверхности хромосодержащих сталей возможно химическое взаимодействие оксида хрома с хлоридом натрия:



Образующиеся хлор и хромат-ионы в дальнейшем сами выступают как окислители, интенсифицируя процесс коррозии.

Таблица 5. Характеристики НВТ системы  $\text{NaNO}_3\text{--NaCl--KNO}_3\text{--Sr}(\text{NO}_3)_2$

НВТ	$t, ^\circ\text{C}$	Состав, мол. %			
		$\text{NaNO}_3$	$\text{NaCl}$	$\text{KNO}_3$	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
$\epsilon$	200	39	4	45	12
$P$	230	3	17	65	15

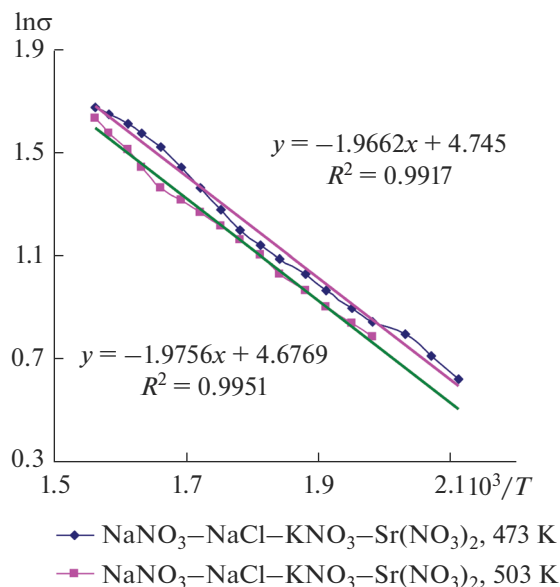
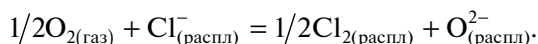


Рис. 7. Зависимость  $\ln\sigma$  расплава системы  $\text{NaNO}_3\text{--NaCl--KNO}_3\text{--Sr(NO}_3)_2$  от  $10^3/T$ .

фицируя коррозию стали. Хлор в расплавленных хлоридах щелочных и щелочноземельных металлов также может образовываться по реакции обмена:



Присутствие в расплаве катионов поливалентных металлов, таких как  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$ , образующих малорастворимые оксиды, смещает равновесие в сторону образования свободного хлора, который впоследствии может выступать в качестве непосредственного окислителя [14–18].

Важно отметить, что механизм коррозии сталей в расплавах в отсутствие окислителей до настоящего времени не получил объяснения.

По результатам расчета и анализа термодинамических и теплофизических свойств (табл. 6) расплавов невариантного равновесия данной системы, наибольшей теплотой фазового перехо-

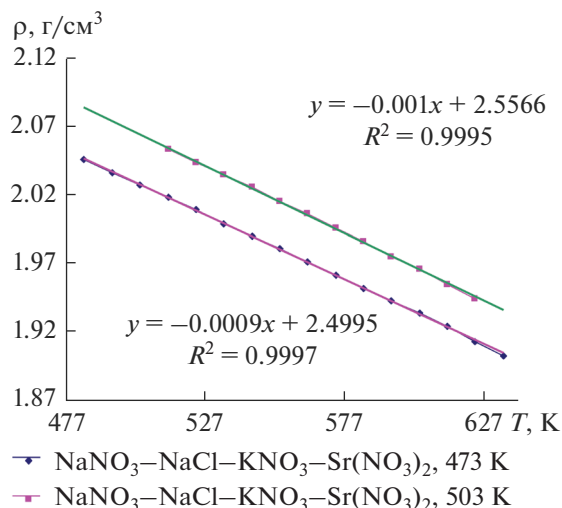


Рис. 8. Зависимость плотности ( $\rho$ ,  $\text{г/см}^3$ ) расплавленных композиций системы  $\text{NaNO}_3\text{--NaCl--KNO}_3\text{--Sr(NO}_3)_2$  от температуры.

да обладает солевая композиция перитектического характера плавления [15].

С помощью формулы  $Q = V\rho[C_s(T_f - T_2) + \Delta H_f + C_l(T_1 - T_2)]$ , где  $C_s$  и  $C_l$  – удельные теплоемкости твердой и жидкой фаз,  $T_f$  – температура фазового перехода, вычислено общее количество аккумулируемой энергии без учета жидкой фазы. Тонна выявленных композиций эвтектического и перитектического характера плавления в течение года (из расчета один цикл в день) аккумулирует 48022128 и 47155440 кДж тепла соответственно, что эквивалентно 1.64 и 1.61 тоннам условного топлива (т.у.т.).

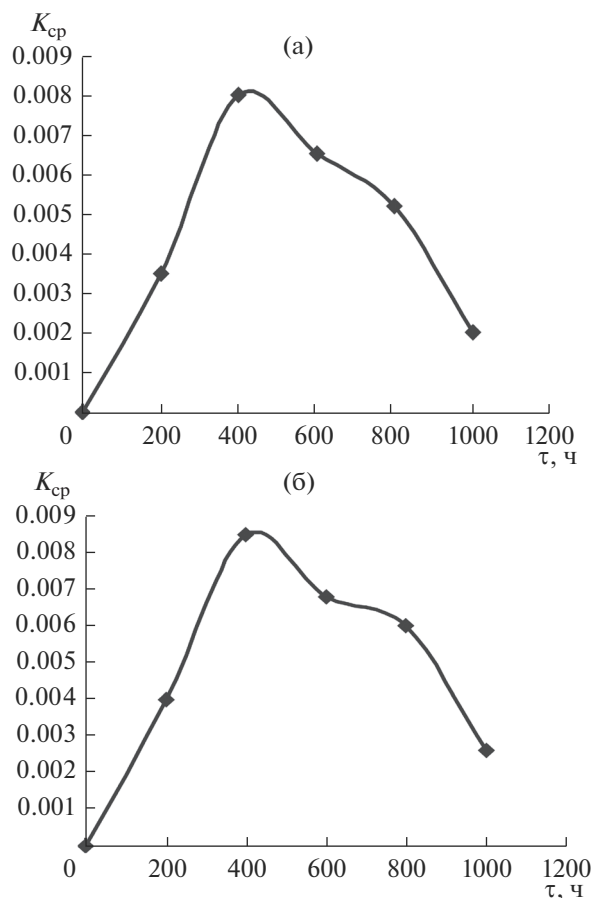
## ВЫВОДЫ

1. Проведена дифференциация четверной взаимной системы  $\text{Na, K, Sr} \parallel \text{Cl, NO}_3$ , в ходе которой выявлены фазовые единичные блоки, которые могут быть объектом исследования в зависимости от поставленной технологической задачи.

Таблица 6. Теплоаккумулирующие характеристики и свойства НВТ системы  $\text{NaNO}_3\text{--NaCl--KNO}_3\text{--Sr(NO}_3)_2$

Система	НВТ	$T$ , К	$C_p$ , кДж/(кг К)	$\Delta H_{\text{пл}}$ , кДж/кг	$\Delta S_{\text{пл}}$ , кДж/(кгК)	$\Delta\rho$	$\Delta\chi$	$\Delta V$
						%		
$39\text{NaNO}_3\text{--}4\text{NaCl--}45\text{KNO}_3\text{--}12\text{Sr(NO}_3)_2$	$\epsilon$	473	0.0996	113.28	0.239	6.94	300	7.3
$3\text{NaNO}_3\text{--}17\text{NaCl--}65\text{KNO}_3\text{--}15\text{Sr(NO}_3)_2$	$P$	503	0.0964	114.38	0.227	5.26	234	5.4





**Рис. 9.** Зависимость средней скорости коррозии ( $K_{cp}$ ) стали 12X18H10T от времени ( $\tau$ ) выдержки в эвтектическом (а) и перитетическом (б) расплавах системы  $\text{NaNO}_3\text{--NaCl--KNO}_3\text{--Sr(NO}_3)_2$ .

2. Представленные схемы уравнений реакций являются отображением химических процессов, протекающих в данной системе, и могут быть использованы для поиска солевых композиций с регламентируемыми свойствами.

3. Солевые композиции на основе нитратов натрия, калия и хлорида натрия могут быть рекомендованы в качестве материалов для изготовления среднетемпературных аккумуляторов тепла, функционирующих в интервале температур от 473 до 643 К. Эти композиции могут быть приготовлены из доступного и сравнительно недорогого природного сырья (чилийской и калийной селитры, галита).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 564 с.
2. Гасаналиев А.М. Топология, обмен и комплексообразование в многокомпонентных солевых системах: дис. ... д-ра хим. наук. Ташкент, 1990. 477 с.
3. Гасаналиев А.М., Расулов А.И., Гаматаева Б.Ю., Мамедова А.К. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 2. С. 1.
4. Гасаналиев А.М., Ахмедова П.А. Дифференциация многокомпонентных систем. Монография. М.: ООО "Е-полиграф", 2011. 150 с.
5. Кочкаров Ж.А. Топология многокомпонентных гетерофазных систем из молибдатов, вольфрамов и других солей щелочных металлов: дис. ... д-ра хим. наук. Нальчик: КБГУ, 2001. 305 с.
6. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. 276 с.
7. Уэндланд У. Термические методы анализа / Пер. с англ. под ред. Степанова В.А., Берштейна В.А. М.: Мир, 1978. 526 с.
8. Гасаналиев А.М., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю. Деп. ВИНТИ от 01.06.2010 г. №328-В2010. Махачкала: ДГПУ, 2010. 20 с.
9. Гасаналиев А.М., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю. Деп. ВИНТИ от 28.09.2010 г. № 542-В2010. Махачкала: ДГПУ, 2010. 69 с.
10. Гасаналиев А.М., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю. // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 2. С. 319.
11. Кочкаров Ж.А. Топология многокомпонентных гетерофазных систем из молибдатов, вольфрамов и других солей щелочных металлов: дис. ... д-ра хим. наук. Нальчик: КБГУ, 2001. 305 с.
12. Чуваков А.В. Комплексная методология формирования древ фаз многокомпонентных солевых систем: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Самара: СГТУ, 2007. 20 с.
13. Гаматаева Б.Ю., Расулов А.И., Умарова Ю.А. и др. // Расплавы. 2006. № 6. С. 61.
14. Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Расулов А.И. и др. // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. С. 1565.
15. Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Расулов А.И., Мамедова А.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. № 9. С. 32.
16. Антипин Л.Н., Важенин С.Ф. Электрохимия расплавленных солей. М.: Металлургиздат, 1964. 187 с.
17. Janz G.J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. № 2. P. 309.
18. Абрамов А.В., Половов И.Б., Волкович В.А. и др. // Расплавы. 2011. С. 71.