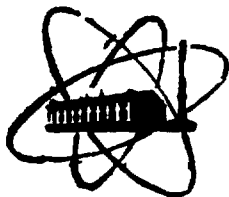




Σ
SU 8104121

ФЭИ-1067



ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

О. В. СТАРКОВ, А. В. ОРЛОВ, Е. А. ОРЛОВА

Взаимодействие элементов сталей с продуктами реакций литий—вода

(Расчет термодинамических свойств)

Обнинск — 1980

ФЗИ-1067

ФИЗИКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

О.В.Старков, А.В.Орлов, Е.А.Орлова

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕМЕНТОВ СТАЛЕЙ С ПРОДУКТАМИ РЕАКЦИИ
ЛИТИЙ - ВОДА**

(Расчет термодинамических свойств)

Обнинск - 1980

УДК 621.039.534.6:54-36:536.77

М-17

АННОТАЦИЯ

Вычислены изобарно-изотермические потенциалы реакций продуктов взаимодействия лития с водой - Li_2O , LiOH с компонентами конструкционных сталей: Fe, Cr, Ni, Cr_2C , Ti, Nb, Si, Al. Проведена сравнительная оценка химического сопротивления компонентов сталей воздействию окиси и гидроксида лития в интервале температуры от 300 до 1500°K.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших характеристик надежности работы промышленных установок с жидкометаллическими теплоносителями является коррозионная стойкость конструкций. Неметаллические примеси в жидком металле, такие как кислород, углерод и т.д., могут существенно изменять характер коррозионных процессов. В настоящее время в связи с развитием атомной энергетики ведутся довольно интенсивные исследования, как экспериментальные, так и расчетные, по влиянию неметаллических примесей на коррозию сталей в натрии. Значительно меньше подобных работ проводится для лития и калия, хотя они также являются перспективными жидкометаллическими теплоносителями [1]. Существенные коррозионные потери оборудования при производстве и хранении щелочей также свидетельствуют о необходимости тщательного изучения систем: конструкционный материал - щелочной металл - вода.

Расчет термодинамических характеристик для реакций сталей с системой натрий-кислород-водород проведен в [2,3], для реакций элементов конструкционных материалов с окисью лития с образованием простых оксидов - в [3,4].

Целью данного препринта является термодинамическая оценка возможности образования сложных оксидов (состоящих из элементов конструкционного материала, атомов лития и кислорода) при контакте сталей с $LiOH$, Li_2O при общем давлении $P=1$ атм в отсутствие взаимной растворимости компонентов.

I. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ.

I.1. Методика расчета.

Термодинамический метод исследования химических процессов имеет большие возможности в оценке направленности реакции, равновесной концентрации компонентов, определения температур перехода от одного состояния соединений к другому. Накоплено огромное количество экспериментальных и расчетных данных по термодинамическим свойствам простых веществ, разработаны совершенные методы термодинамических расчетов. Все это позволяет использовать термодинамические расчеты для предварительного анализа направленности процессов, происходящих в химических

реакторах с целью уменьшения объема экспериментальных исследований и более подробного изучения закономерностей протекающих процессов.

Характеристикой направленности процесса при постоянном давлении в системе служит изобарно-изотермический потенциал G_T (потенциал Гиббса). Равновесное состояние в системе достигается при $G_T = G_{T \min}$. Изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG_T при реакции



константе равновесия K^0 и термодинамическая активность реагирующих компонентов a связаны уравнением:

$$\Delta G = RT \ln \frac{a_C^{\gamma'} \cdot a_D^{\delta'}}{a_A^{\alpha'} \cdot a_B^{\beta'}} - RT \ln K^0, \quad (2)$$

где R - универсальная газовая постоянная;

T - температура, К;

A, B - исходные вещества;

C, D - продукты реакции;

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ - стехиометрические коэффициенты.

Для стандартного состояния, т.е. при давлении в системе 1 ата и активностях каждого вещества равных единице (пренебрегаем взаимной растворимостью компонентов) уравнение (2) принимает вид

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K^0. \quad (3)$$

Отрицательное значение изменения потенциала Гиббса ΔG_T^0 при реакции свидетельствует о преимущественном ее протекании слева направо, положительное - об обратном направлении.

$$\Delta G_T^0 \text{ реакции} = \gamma' G_T^0(C) + \delta' G_T^0(D) - \alpha' G_T^0(A) - \beta' G_T^0(B), \quad (4)$$

где $G_T^0(A)$, $G_T^0(B)$, $G_T^0(C)$, $G_T^0(D)$ - изобарно-изотермические потенциалы веществ, участвующих в реакции в стандартных условиях. Изменение внешних условий (давления, температуры, отвода реагентов, дополнительных реакций) может привести к изменению направленности процесса.

Расчет изобарно-изотермических потенциалов реакции удобнее всего производить по известным температурным зависимостям изменения энтальпии ($H_T^0 - H_{298}^0$) и энтропии ($S_T^0 - S_{298}^0$) веществ, участвующих в реакции [5, 6, 7]. В этом случае для каждого вещества значение потенциала Гиббса

задается уравнением:

$$G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + (H_T^0 - H_{298}^0) - T \left\{ S_{298}^0 + (S_T^0 - S_{298}^0) \right\} / T, \quad (5)$$

где T - температура, К;

ΔH_{298}^0 - стандартная энтальпия образования соединения из элементов (ΔH_{298}^0 для элементов принимается равной нулю);

S_{298}^0 - стандартная энтропия соединения.

В отсутствии данных по высокотемпературным составляющим энтальпии и энтропии веществ, участвующих в реакции, их можно рассчитать, зная коэффициенты a_i, b_i, c_i уравнения температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ [8,9],

$$C_{p_i}(T) = a_i + b_i T - \frac{c_i}{T^2} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 + (H_T^0 - H_{298}^0) &= \sum_{i=1}^n \int_{T_i}^T C_p(T) dT + \sum_{i=1}^n \Delta H_i^0 = \\ &= \sum_{i=1}^n \left\{ \left(a_i T + \frac{b_i}{2} T^2 + \frac{c_i}{T} \right) \right\} \Big|_{T_i}^T + \sum_{i=1}^n \Delta H_i^0, \end{aligned} \quad (7)$$

где i - означает номер температурного интервала, на котором коэффициенты уравнения теплоемкости постоянны

$T_1 = 298^\circ\text{K}$, $\Delta H_i^0 = \Delta H_{298}^0$;

T - абсолютная температура, К;

ΔH_i - изменение энтальпии при i -ом фазовом превращении.

$$\begin{aligned} S_{298}^0 + (S_T^0 - S_{298}^0) &= \sum_{i=1}^n \int_{T_i}^T \frac{C_p(T)}{T} dT + \sum_{i=1}^n \Delta S_i^0 = \\ &= \sum_{i=1}^n \left\{ \left(a_i \ln T + b_i T + \frac{1}{2} \frac{c_i}{T^2} \right) \right\} \Big|_{T_i}^T + \sum_{i=1}^n \Delta S_i^0 \end{aligned} \quad (8)$$

Обозначения те же, что и в формуле (7).

ΔS_i - изменение энтропии при i -ом фазовом переходе;

$\Delta S_i^0 = S_{298}^0$.

Если высокотемпературные значения теплоемкости соединения отсутствуют, можно произвести их расчет по схеме Ландли [II] с помощью полуэмпирических формул, зная тип соединения, стандартную энтропию S_{298}^0 (или теплоемкость $C_p(298)$), температуру плавления

или диссоциации и теплоты полиморфных превращений.

Изобарно-изотермический потенциал всегда в данном приеме приводится на 1 г/моль продукта реакции, записанного первым в правой части уравнения реакции.

1.2. Расчет термодинамических потенциалов веществ по схеме Ландли и по коэффициентам уравнения теплоемкости.

Расчет коэффициентов уравнения теплоемкости (6), высокотемпературной энтальпии:

$$H_T^{\circ} = (H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}) + \Delta H_{298}^{\circ} \quad (9)$$

высокотемпературной энтропии

$$S_T^{\circ} = (S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}) + S_{298}^{\circ} \quad (10)$$

и потенциала Гиббса

$$G_T^{\circ} = H_T^{\circ} - S_T^{\circ} \cdot T \quad (11)$$

индивидуальных веществ проводился на машине И-220. Для веществ $LiOH \cdot H_2O$, Li_2CrO_4 , $Li_2Cr_2O_7$, Li_2NiO_2 , Li_2FeO_2 , $LiFeO_2$ коэффициенты уравнения теплоемкости (7) рассчитывались по схеме Ландли [10].

Литературные сведения о стандартной энтропии S_{298}° и энтальпии образования из элементов ΔH_{298}° имеются лишь для $LiOH \cdot H_2O$ и $LiFeO_2$. Для остальных соединений стандартная энтропия S_{298}° рассчитывалась как сумма энтропий простых окислов, что является достаточно хорошим приближением для сложных окислов [11]. Стандартные энтальпии образования ΔH_{298}° для Li_2CrO_4 и $Li_2Cr_2O_7$ были рассчитаны по правилу термохимической логарифмики [11] экстраполированием значений ΔH_{298}° хроматов натрия и калия. ΔH_{298}° Li_2NiO_2 и Li_2FeO_2 рассчитывались как сумма энтальпий простых окислов, что может вносить ошибку в расчет до 100 ккал/моль (например, энтальпия образования из простых окислов для $LiFe_5O_8 = -46,4$ ккал/моль [12], $LiFeO_2 = -19,9$ ккал/моль [13], сложных окислов натрия с железом, никелем и хромом ≈ -100 ккал/моль [14]).

Расчет теплоемкости по схеме Ландли для соединений с известной температурой плавления Li_2CrO_4 , $LiOH \cdot H_2O$ или диссоциации даст ошибку $S = \pm 3\%$, с неизвестной температурой плав-

ления - $S = 25\%$ (для $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Li_2NiO_2 , Li_2FeO_2). Кроме того, при расчете не учитывались полиморфные и фазовые превращения. Потенциал Гиббса, рассчитанный для LiFeO_2 и соединений натрия, совпадает с имеющимися экспериментальными данными в пределах 7%. Например, для 1000°K значение потенциала Гиббса, рассчитанное по схеме Ланди, $-G_f^\circ(\text{LiFeO}_2) = 835$ кдж/моль, согласно [9] $-G_f^\circ(\text{LiFeO}_2) = 887$ кдж/моль.

Результаты расчетов коэффициентов уравнения теплоемкости и потенциалов Гиббса веществ приведены в таблицах 1, 2.

Таблица I
Коэффициенты уравнения теплоемкости $C_p = a + bT - c/T^2$ дж/моль·К, рассчитанные по схеме Ланди.

Вещество	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$
$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	58,52	83,6	
Li_2CrO_4	142,2	54,5	34,9
$\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	222,7	56,7	1,9
LiFeO_2	81,6	19,4	1,5
Li_2FeO_2	100,8	28,1	0,7
Li_2NiO_2	100,7	26,6	0,67

1.3. Термодинамические свойства продуктов реакции лития с водой.

Система $\text{Li}-\text{O}-\text{H}$ в настоящий момент недостаточно хорошо изучена. В работе [15] приводится диаграмма состояния системы $\text{LiOH}-\text{H}_2\text{O}$, в [16] - диаграмма состояния системы $\text{Li}-\text{LiH}$. Термодинамические функции соединений лития приведены в работах [6, 7, 8]. Расчет термодинамических потенциалов реакций ΔG_f° , приведенных на рис. 1, показывает, что: 1) в литии стабильной является окись лития Li_2O , LiO - нестабильна; 2) LiOH в литии должна разлагаться на Li_2O и LiH ; 3) гидрид лития является устойчивым соединением до достаточно высоких температур $\approx 1260^\circ\text{K}$.

При добавлении Li к LiOH наиболее вероятно будет протекать реакция $\text{Li} + \text{LiOH} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O} + 1/2 \text{H}_2$, чем реакция

$\text{Li} + 1/2 \text{LiOH} \rightleftharpoons 1/2 \text{Li}_2\text{O} + 1/2 \text{LiH}$. В дальнейшем расчеты реакций взаимодействия LiOH и Li_2O с элементами стали будут рас-

Таблица 2
Изобарно-изотермический потенциал для индивидуальных веществ (G^0), ккал/моль.

Т. К	В е щ е щ и н ы										
	Li_2CO_3	Li_2CrO_4	Li_2FeO_4	Li_2MnO_4	Li_2TiO_3	$LiNbO_3$	Li_2SiO_3	$Li_2Si_2O_5$	$LiAlSiO_4$	$LiFeO_2$	$LiCO_3$
300	1875	1193	888	864	1698,268	1380,961	1653,354	2598,540	1204,653	787,445	1244,621
400	1898	1207	899	875	1709,264	1408,486	1664,458	2613,427	1211,117	796,294	1255,195
500	1926	1223	913	889	1723,452	1438,669	1678,532	2632,652	1219,619	807,411	1268,239
600	1960	1243	924	905	1740,363	1471,129	1695,181	2655,742	1229,892	820,438	1283,252
700	1997	1266	947	924	1759,630	1505,577	1714,086	2682,251	1241,714	835,114	1299,902
800	2039	1291	967	944	1780,970	1541,794	1734,995	2711,813	1254,907	851,453	1317,954
900	2083		989	965	1804,165	1579,608	1757,711	2744,131	1269,330	868,678	1337,232
1000	2131		1011	986	1829,036	1618,885	1782,076	2778,962	1284,867	887,296	1357,663
1100	2182		1035	1012	1855,440	1659,513	1807,959	2816,107	1301,426	907,002	
1200					1883,257	1701,403	1835,254	2855,397	1318,928	927,714	
1300					1912,387	1744,477	1863,868	2896,691	1337,306	949,368	
1400					1942,744	1788,670	1893,725	2939,072	1356,507	971,906	
1500					2052,876	1834,141	1924,719	2981,457	1376,480	995,280	

считываться с учетом того, что литий, освобожденный при реакции с твердым металлом, взаимодействует с LiOH с образованием окиси лития и водорода.

Полученная нами температура разложения одноводной гидроокиси по реакции $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}$, равная $T \sim 400^\circ\text{K}$, достаточно хорошо совпадает с экспериментально полученным в работе [17] значением $T = 406^\circ\text{K}$, причем теплосмкость для $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ рассчитана по схеме Ланди, исходя из значения стандартной энтропии S_{298}^0 . Совпадение результатов расчета с литературными данными для системы Li-O-H позволяет убедиться в правильности выбранной методики и достаточной для качественных выводов точности расчетов.

1.4. Реакции взаимодействия окиси и гидроокиси лития с железом.

Исследования литиевых ферритов, используемых как термостабильные ферромагнитные материалы, посвящен ряд работ [12, 13, 15, 18]. Расчет термодинамического потенциала Гиббса для феррита LiFeO_2 , проведенный нами по схеме Ланди с точностью в 7%, совпадает с расчетом по экспериментально полученным значениям в [15, 9]. Анализ результатов расчета (рис. 2) показывает, что реакция $3\text{LiOH} + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{LiFeO}_2 + 3/2\text{H}_2 + \text{Li}_2\text{O}$ возможна при температуре 500°K и выше, реакция $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{LiFeO}_2 + 3/2\text{H}_2$ - уже при 298° , а реакция $15\text{LiOH} + 5\text{Fe} \rightleftharpoons \text{LiFe}_5\text{O}_8 + 7\text{Li}_2\text{O} + 15/2\text{H}_2$ возможна при температуре выше 950°K . Факт взаимодействия LiOH с Fe с образованием LiFeO_2 подтверждается экспериментально при температуре выше 758°K [20]. Соединение LiFeO_2 было обнаружено рентгеноструктурным анализом и рассчитано по стехиометрии реакции, исходя из давления водорода. Интересно отметить, что железо по термодинамическому расчету не взаимодействует с Li_2O .

Отсутствие влияния количества кислорода на коррозию сталей в литии, обнаруженное авторами [21, 22], также является свидетельством большей термодинамической устойчивости Li_2O , чем соединений LiFeO_2 и LiFe_5O_8 .

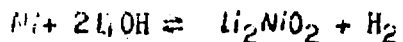
В отношении железа гидроокись лития можно считать более агрессивной, чем окись лития, в отличие от аналогичной ситуации для натрия [2]. Как видно из рис. 2, железо в гидроокиси лития имеет тенденцию к образованию сложных окислов типа

$LiFeO_2$, $LiFe_5O_8$. Возможность образования простого оксида FeO существует лишь в области $T > 1200^\circ K$. Реакции $LiOH$ с Fe с образованием других простых оксидов и гидроокисей Fe имеет положительные значения ΔG° . Наличие в газовой фазе над поверхностью щелочи кислорода должно способствовать усилению химического взаимодействия железа со щелочью и протеканию реакций, запрещенных термодинамически в отсутствии свободного кислорода.

1.5. Реакции взаимодействия окиси и гидроокиси лития с никелем и хромом.

Термодинамически проанализированы реакции $LiOH$ и Li_2O с Cr и его карбидом Cr_4C с образованием Li_2CrO_4 , $Li_2Cr_2O_7$ и Cr_2O_3 и с Ni с образованием Li_2NiO_2 , NiO . Результаты расчета потенциалов реакций (рис. 3, 4) показали от-

сутствие сложных никелятов и хроматов лития как при взаимодействии никеля и хрома с окисью лития, так и с гидроокисью. Однако результаты для никеля нельзя считать достаточно надежными, т.к. значение положительного потенциала Гиббса для реакции



составляет меньше 100 кдж/моль. ΔH_{298}° соединения Li_2NiO_2 была рассчитана по сумме энтальпий сложных оксидов без учета энтальпии образования Li_2NiO_2 из простых оксидов, что может вносить ошибку до 100 кдж.

Для хрома и карбида хрома Cr_4C характерна тенденция к образованию простого оксида Cr_2O_3 , а не сложных оксидов при взаимодействии со щелочью лития и отсутствие соединений с кислородом и литием при взаимодействии с окисью лития (рис. 3, 4).

Гидроокиси никеля и хрома нестабильны в литии.

Кислород в газовой фазе над расплавом щелочи может приводить к образованию соединений хрома так же, как и железа, нестабильных в его отсутствие.

1.6. Реакции взаимодействия окиси и гидроокиси лития с малыми легирующими добавками-Ti, Nb, Al, Si.

Температурные зависимости потенциалов реакции $LiOH$ и Li_2O с Ti, Nb, Al, Si приведены на рис.5. Устойчивые сложные кислородные соединения образуются в результате реакций элементов конструкционных материалов с Ti, Nb, Al, Si со щелочью лития. С окислом лития реагирует лишь Al во всем исследуемом интервале температуры и Ti при температуре больше $1150^\circ K$. Защитную пленку в литии с примесью кислорода может образовывать лишь Al и Ti в области высокой температуры, с другой стороны, отрицательное значение потенциала Гиббса может свидетельствовать об усиленном растворении этих элементов за счет химических реакций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Проведен расчет термодинамических свойств продуктов реакций лития с водой с элементами конструкционных материалов. Показано, что одноводная гидроокись стабильна при температуре ниже $400^\circ K$, а при более высокой температуре устойчива безводная гидроокись лития, что совпадает с экспериментом с точностью $\pm 5\%$. При смешении $LiOH$ с Li гидроокись лития разлагается.

При контакте хромо-никелевых сталей с гидроокисью лития помимо физического растворения в коррозионной среде протекает химическое взаимодействие с образованием сложных окислов железа $Li-FeO_2$ при температуре выше $500^\circ K$ и $Li-Fe_5O_8$ при температуре выше $950^\circ K$ и простого окисла хрома Cr_2O_3 в интервале температур $300-1500^\circ K$.

При контакте с окисью лития Li_2O железо, никель и хром не образуют химических соединений. Наличие кислорода в газовой фазе над расплавом может приводить к протеканию реакций, запрещенных в его отсутствии.

Окись и гидроокись лития в отличие от окиси и гидроокиси натрия обладают различными коррозионными свойствами по отношению к железу и хрому: с гидроокисью лития образуются сложные и простые соединения, с окисью лития не образуются. Карбид хрома Cr_4C нестабилен в окружении гидроокисей лития.

Титан, ниобий, кремний, алюминий образуют устойчивые соединения при реакции с гидроксидом лития. В реакциях с окисью лития стабильны лишь сложные соединения титана при температуре выше 1150°K и алюминия во всей исследуемой области температур.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Kishner K., Selection of Liquid Metals in Reactor Technology, Atomkernenergie, 9, N5-6, 1964, 159-164
- 2 Осипов М.М., Старков О.В. Взаимодействие сталей с продуктами реакций натрий-вода. Препринт ИГи-902, 1979, Обнинск.
- 3 Субботин М.Н., Арнольдов М.Н. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей. М., Атомиздат, 1970.
- 4 Smith D.L., Natazan K., Influence of Nonmetallic Impurity Elements on the Compatibility of Lithium with Potential CTR Containment Materials, J.Nucl. Technol., 22 N3, 392-404, 1974.
- 5 Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Л., "Химия", 1977.
- 6 Уико К.Е., Блок Ф.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов. Пер. с англ. М., "Металлургия", 1965.
- 7 Гурвич Л.В., Хачкурузов Г.А., Медведев В.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник под ред. Глумко Ю.В. М., "АН СССР", 1962.
- 8 Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник под ред. Зефирова, М., "Атомиздат", 1965.
- 9 Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М., "Атомиздат", 1971.
- 10 Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых, неорганических веществ по стандартной энтропии. Тбилиси, 1962.

11. Крестовников А.Н., Егидорович В.Н. Химическая термодинамика. М., "Металлургия", 1961.
12. Резницкий Л.А. Теплоты образования литиевых шпинелей. Вестник МГУ, "Химия", № 2, 228-229, 1977.
13. Куликов И.С. Раскисление металлов. М., 1975.
14. Shain B.J., Wu PCS, Shiotti P. Thermodynamic Properties of the Double Oxides of Na_2O with the Oxides of Cr, Ni and Fe, J. of Nucl. Mat. 67, 1977, 13-23.
15. Иткина Л.С. Гидроксиды лития, рубидия и цезия. М., 1973.
16. Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А. Гидрид лития. М., Изд. стандартов, 1972.
17. Rollet A.P., Cohen-Adard R., Rev. chim. minerales, 1, 451, 1964.
18. Третьиков Ю.Д. Твердофазные реакции. М., 1978.
19. Strichler D.W., Roy R., Studies in the System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, J. of Amer. Ceramic Soc., 44 №5, 1961, 225-230.
20. Трибунский В.В., Калининченко И.М. Исследование взаимодействия железа с расплавами щелочей. Труды Уральского политехнического института, сб.190, Свердловск, 1970.
21. Бескоровайный Н.М., Русаков А.А., Лёблинский И.Е. Конструкционные материалы (взаимодействие с жидкими металлами). Металловедение и термодинамика, т. II (итоги Н и Т ЕМНТИ АН СССР), М., 1977, III-157.
22. Плеханов Г.А., Федорцов-Лутиков Г.Н., Глушко Ю.В. Влияние неметаллических примесей на растворимость сталей в жидком литии, Атомная энергия, 45, №2, 1978.

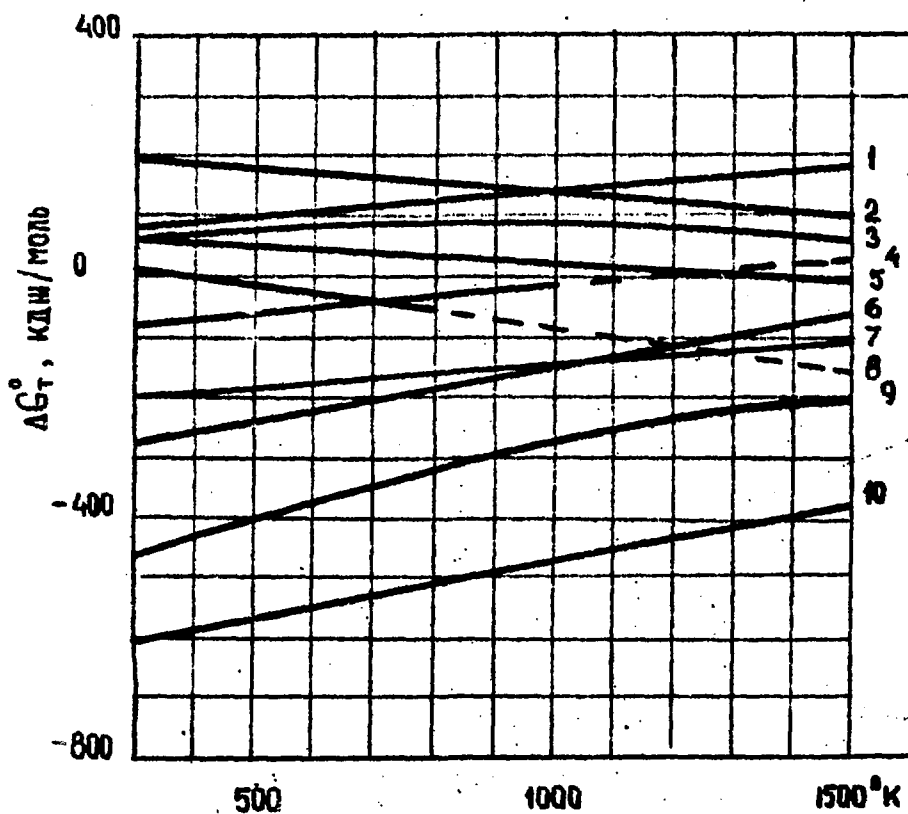


Рис. I. Зависимость изобарно-изотермических потенциалов в системе Li-O-H от абсолютной температуры для реакций:

- 1- $\text{LiOH} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{LiNO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2$;
- 2- $\text{Li}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Li} + \text{LiOH}$;
- 3- $\frac{1}{2}\text{LiH} + \frac{1}{2}\text{Li}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Li} + \frac{1}{2}\text{LiOH}$;
- 4- $2\text{LiOH} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- 5- $\text{LiH} \rightleftharpoons \text{Li} + \frac{1}{2}\text{H}_2$;
- 6- $2\text{Li} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{LiOH} + \text{LiH}$;
- 7- $\text{Li} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{LiOH} + \frac{1}{2}\text{H}_2$;
- 8- $\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}$;
- 9- $4\text{Li} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O} + 2\text{LiH}$;
- 10- $\text{Li} + \text{LiO} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}$.

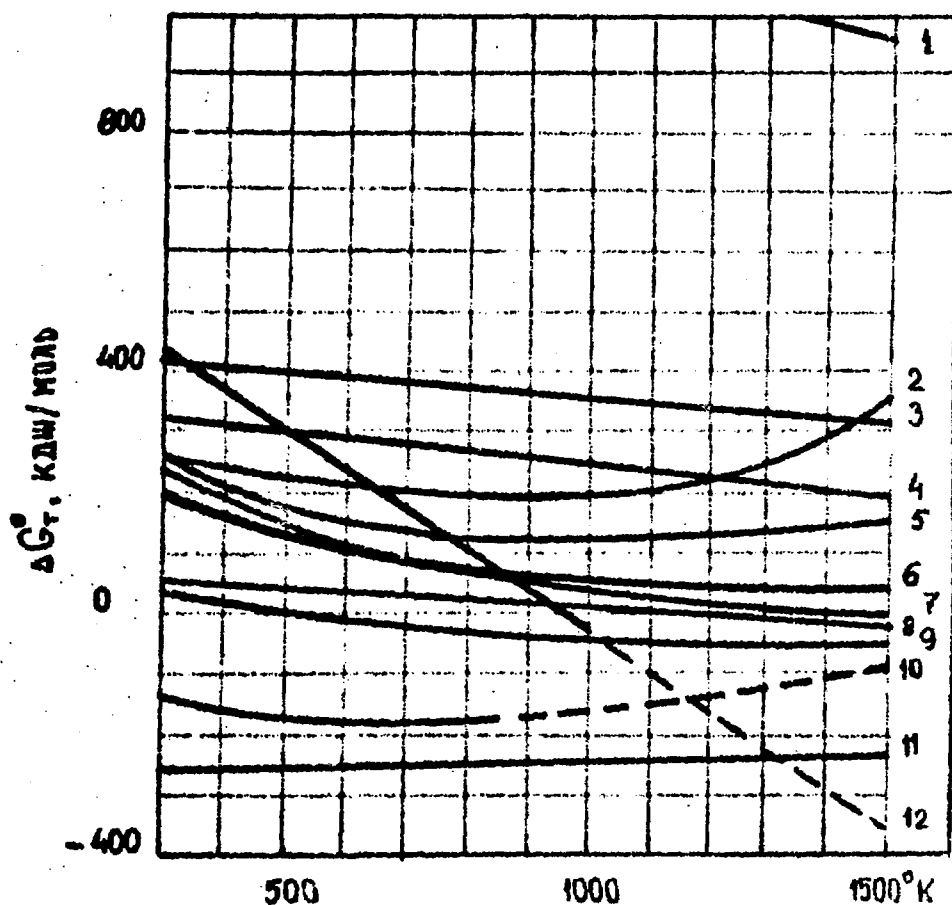
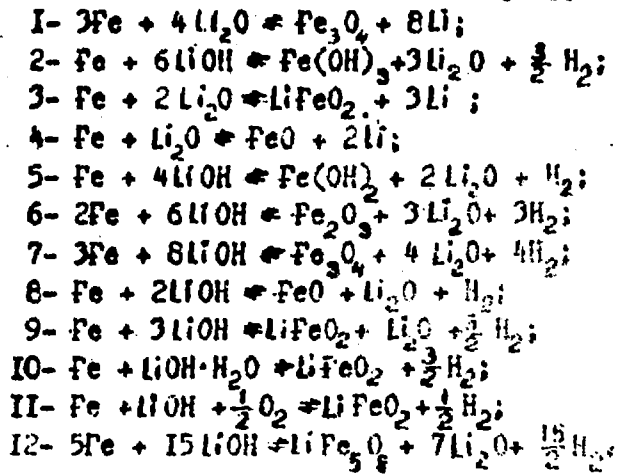


Рис. 2. Зависимость изобарно-изотермических потенциалов в системе Li-O-H-Fe от абсолютной температуры для реакций:



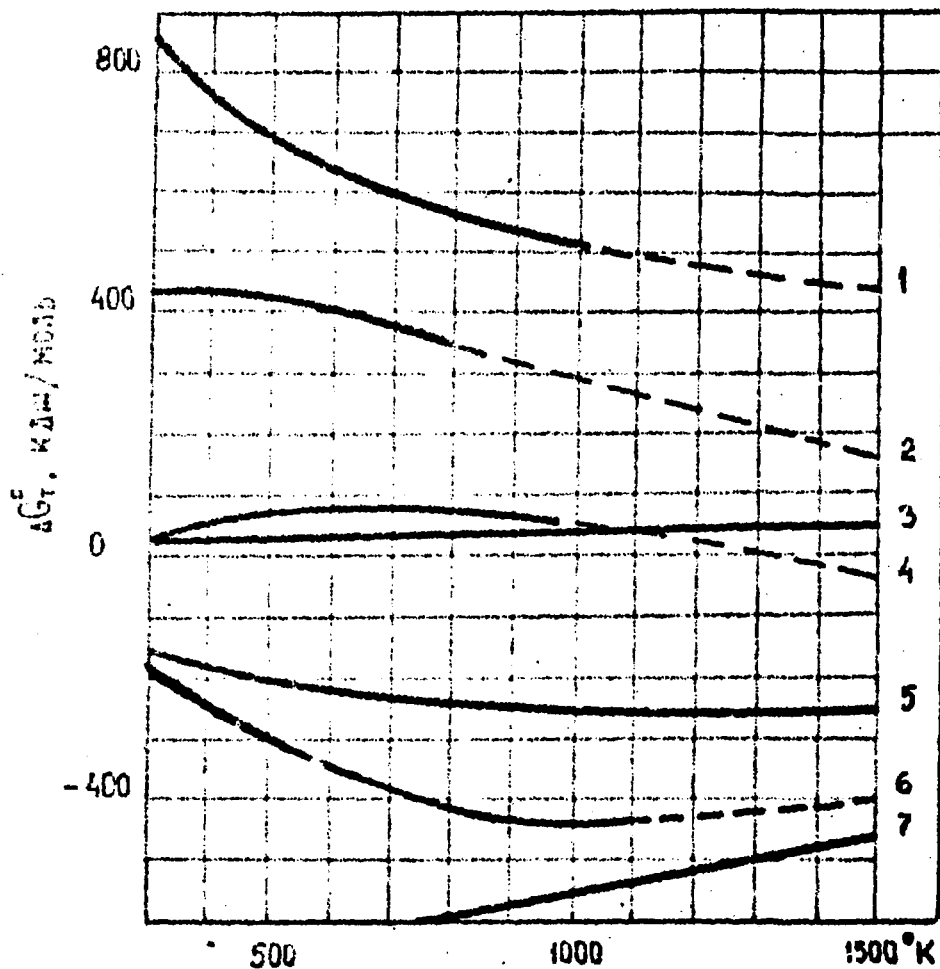
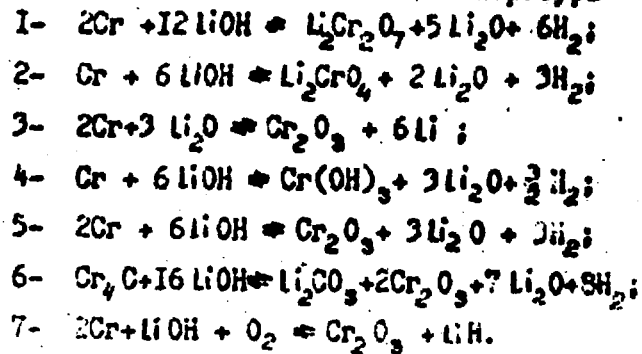


Рис.3. Зависимость изобарно-изотермических потенциалов в системе Li-O-H-Cr от абсолютной температуры для реакции:



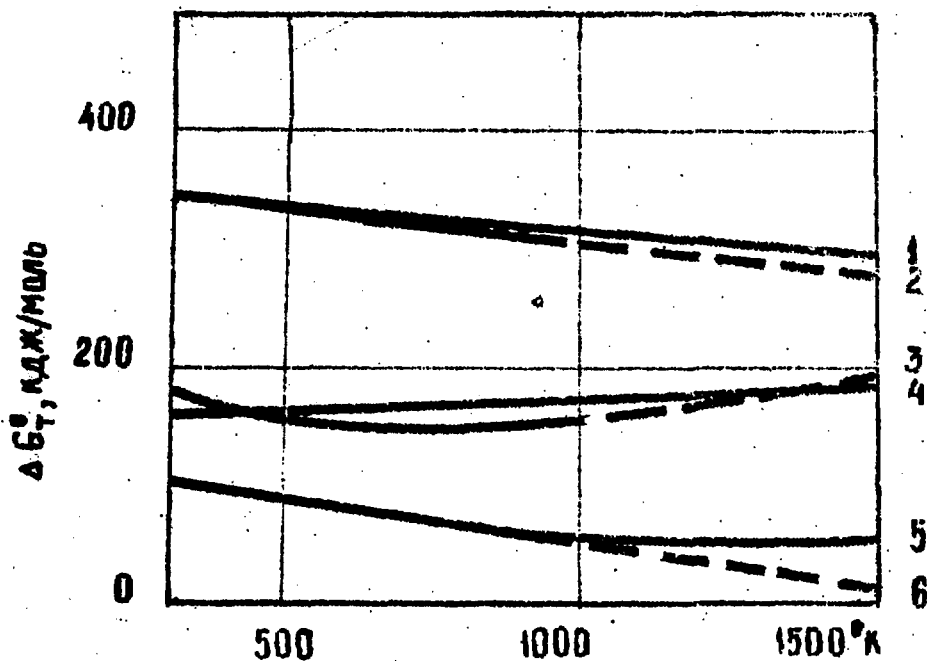


Рис. 4. Зависимость изобарно-изотермических потенциалов в системе Li-O-H-Ni от абсолютной температуры для реакций:

1. $Ni + Li_2O = NiO + 2Li$
2. $Ni + 2Li_2O = Li_2NiO_2 + 2Li$
3. $Ni + 4LiOH = Ni(OH)_2 + 2Li_2O + H_2$
4. $Ni + LiOH = NiO + LiH$
5. $Ni + 2LiOH = NiO + Li_2O + H_2$
6. $Ni + 2LiOH = Li_2NiO_2 + H_2$

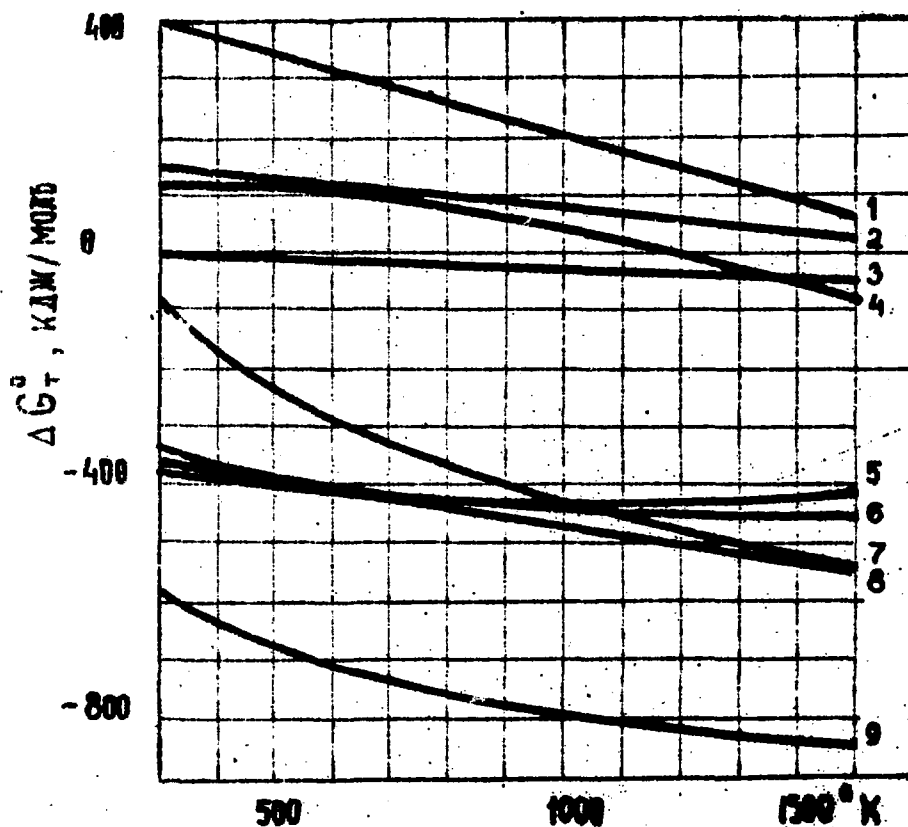
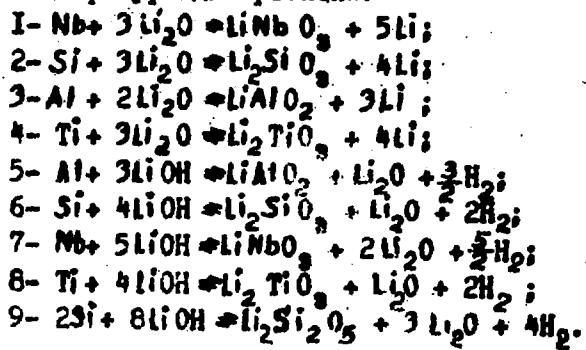


Рис.5. Зависимость изобарно-изотермических потенциалов в системе Li-O-H-(Ti, Nb, Si, Al) от абсолютной температуры для реакций:



Подписано в печать 16/У-1980 г. Т-07780 Формат 60x90 1/16
Офсетная печать Усл.п.л. 1,1 Уч.-изд.л. 0,8 Тираж 86 экз.
Заказ № 522 Цена 8 коп. Индекс 3624 ФЭИ-1067

Отпечатано на ротарите ФЭИ, г.Обнинск

8 коп.

Индекс 3624

|