

## СТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВОВ Al – Bi

В. Г. ШЕПЕЛЕВИЧ<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Представлены результаты исследования микроструктуры и текстуры фольг сплавов алюминия с содержанием висмута 0,12 и 0,25 ат. %, изготовленных высокоскоростным затвердеванием (скорость охлаждения расплава – не менее  $10^5$  К/с). В быстрозатвердевших фольгах исследуемых сплавов формируется текстура (111) алюминия, которая сохраняется при отжиге фольг при 523 К в течение 2 ч. Средняя хорда сечений шарообразных выделений висмута не превышает 0,05 мкм. При перемещении фронта кристаллизации от поверхности *A*, контактирующей с кристаллизатором, к противоположной поверхности *B* средний размер частиц висмута монотонно возрастает. Фольги сплавов растворяются в воде при комнатной температуре, образуя пузырьки водорода и белый порошок аморфного оксида алюминия, содержащий выделения висмута. Изотермический отжиг фольг при 573 К в течение 5 ч вызывает изменение распределения частиц висмута по размерным группам и увеличивает их среднее значение. После отжига частицы висмута локализованы на мало- и высокоугловых границах. Быстрозатвердевшие фольги сплавов системы Al – Bi могут применяться для получения водорода, а также синтеза порошка аморфного оксида алюминия и создания технических устройств, использующих водород.

**Ключевые слова:** генерация водорода; алюминиевый сплав; вода; текстура; высокоскоростное затвердевание; дисперсные частицы висмута.

## THE STRUCTURE OF RAPIDLY SOLIDIFIED FOIL OF Al – Bi ALLOYS

V. G. SHEPELEVICH<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

The results of study of the microstructure and texture of aluminum alloys, containing 0.12 and 0.25 at. % Bi, obtained with high-speed solidification, are presented (melt cooling rate liquid – not less  $10^5$  K/s). Texture (111) aluminum is formed in the rapidly solidified foils of investigated alloys and it is conserved under annealing at 523 K during 2 h. The average chord of bismuth sections does not exceed 0.05  $\mu\text{m}$ . As the crystallisation front moves from surface *A* contacted with crystalliser to the surface *B*, the average size of dispersed bismuth particles increases. Foils of the alloys dissolve in water at room temperature actively forming hydrogen bubbles in vessel with water, white powder of aluminum oxide in an amorphous state and bismuth precipitations. Isothermal annealing of foils at 573 K for 5 h causes a change in distribution of chords in size groups and increases their average value. After the annealing bismuth particles are localised on low- and high-angle boundaries. The rapidly solidified foils of Al – Bi system can be used to produced hydrogen, aluminum oxide powder and create technical devices using hydrogen.

**Keywords:** generation of hydrogen; aluminum alloy; water; texture; high-speed solidification; dispersive particles of bismuth.

### Образец цитирования:

Шепелевич ВГ. Структура быстрозатвердевших фольг сплавов Al – Bi. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2022;1:75–79.  
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-1-75-79>

### For citation:

Shepelevich VG. The structure of rapidly solidified foil of Al – Bi alloys. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2022; 1:75–79. Russian.  
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2022-1-75-79>

### Автор:

**Василий Григорьевич Шепелевич** – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры физики твердого тела физического факультета.

### Author:

**Vasili G. Shepelevich**, doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of solid state physics, faculty of physics.  
[shepelevich@bsu.by](mailto:shepelevich@bsu.by)

## Введение

В настоящее время водород рассматривается как высокоэффективный и экологически чистый энергоноситель. При этом наиболее привлекательной является особенность его извлечения из воды, запасы которой на Земле неограниченны. Также водород находит широкие возможности применения и в других областях (например, в автомобилестроении, здравоохранении и пр.). В последние десятилетия активно ведутся исследования по воздействию водорода на организм человека, разрабатываются схемы лечения водородом людей с различными заболеваниями. Однако хранение и транспортировка водорода являются опасными. В связи с этим разрабатываются непрерывные способы его получения и использования, когда полученный водород тут же и используется. Известен экономически выгодный способ извлечения водорода из воды [1–3], основанный на взаимодействии активированного алюминия с водой. Очистить металл от защитной оксидной пленки удастся путем применения алюминия, легированного галлием, индием и оловом с общей их концентрацией до 5 %. Считается, что данный сплав является перспективным для генерирования водорода [4]. Указанные легирующие добавки в алюминий препятствуют образованию его оксидов, но не принимают участия в реакции и могут использоваться многократно. Однако мировые запасы галлия и индия ограничены, а сами компоненты недешевы. В последние десятилетия обнаружено, что получение алюминия с дисперсными фазами легкоплавких металлов возможно с использованием быстрой кристаллизации со скоростями охлаждения расплава  $10^3$ – $10^4$  К/с и более дешевого легкоплавкого компонента – висмута [5]. В связи с этим целью данной работы являются исследование структуры быстрозатвердевших сплавов системы Al – Bi, содержащих 0,12–0,25 ат. % висмута, при более высоких скоростях охлаждения расплава (не менее  $10^5$  К/с), анализ влияния отжига при термообработке на структуру фольг и изучение возможности их применения для получения водорода из воды.

## Методика эксперимента

Сплавы алюминия, содержащие 0,12–0,25 ат. % висмута, изготавливались сплавлением компонентов в кварцевой ампуле. Затем небольшой кусок поликристалла массой  $\approx 0,2$  г расплавлялся и инжигировался на внутреннюю полированную поверхность быстровращающегося медного цилиндра. Капля расплава растекалась по поверхности кристаллизатора и затвердевала в виде фольги толщиной несколько десятков микрон. Скорость охлаждения расплава составляла не менее  $10^5$  К/с. Рентгеноструктурные исследования быстрозатвердевших фольг проводились на дифрактометре ДРОН-3. При изучении текстуры фольг сплавов алюминия методом обратных полюсных фигур использовались дифракционные линии 111, 200, 220, 311, 331 и 420 [6]. Исследование морфологии внешней поверхности фольг и их поперечного сечения осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455VP. Отжиг проводился в сушильном шкафу SNOL. Для расчета параметров структуры использовался метод случайных секущих [7]. Погрешность измерения составила  $\approx 10$ –15 %.

## Результаты и их обсуждение

Толщина быстрозатвердевших фольг находилась в пределах 30–80 мкм. Поверхность *A*, контактирующая с кристаллизатором, была блестящей и содержала раковины микронных размеров. Противоположная поверхность *B* имела бугристую структуру, на ней наблюдались впадины и выступы. Изображение участка поперечного сечения фольги сплава Al – 0,25 ат. % Bi представлено на рис. 1. На нем видны светлые дисперсные шарообразные выделения висмута на темном фоне, создаваемом алюминием. По мере перемещения фронта кристаллизации от поверхности *A* к поверхности *B* диаметр частиц висмута увеличивается, что обусловлено уменьшением переохлаждения жидкой фазы из-за выделения тепла при кристаллизации предшествующих слоев фольги, а следовательно, уменьшения скорости зарождения центров кристаллической фазы в последующих слоях.

Распределение хорд случайных секущих на сечениях частиц висмута после изготовления и после отжига при 573 К в течение 5 ч представлено на рис. 2.

Максимальная доля ( $\approx 80$  %) хорд на сечениях частиц висмута быстрозатвердевших фольг приходится на первую размерную группу (от 0 до 0,01 мкм). С увеличением номера размерной группы доля хорд уменьшается. Средний диаметр частиц висмута равен 0,011 мкм. Отжиг фольг при 573 К в течение 5 ч изменяет распределение хорд по размерным группам. Так, доля хорд в первой размерной группе уменьшилась, а в остальных группах увеличилась. Наряду с этим увеличился и средний размер частиц до 0,016 мкм. Наблюдаемое изменение параметров структуры обусловлено расплавлением частиц висмута и протеканием диффузионных процессов в сплаве, вызывающих коалесценцию частиц висмута, а также распадом пересыщенного твердого раствора висмута в алюминии. Отжиг быстрозатвердевших фольг приводит к преимущественной локализации частиц висмута на мало- и высокоугловых границах.

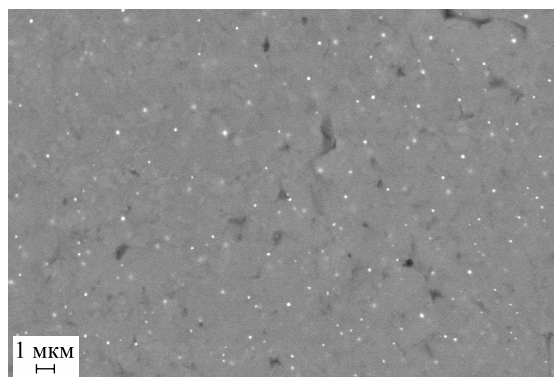


Рис. 1. Изображение микроструктуры поперечного сечения фольги сплава Al – 0,25 ат. % Bi

Fig. 1. Image of the microstructure of the Al – 0.25 at. % Bi alloy foil cross section

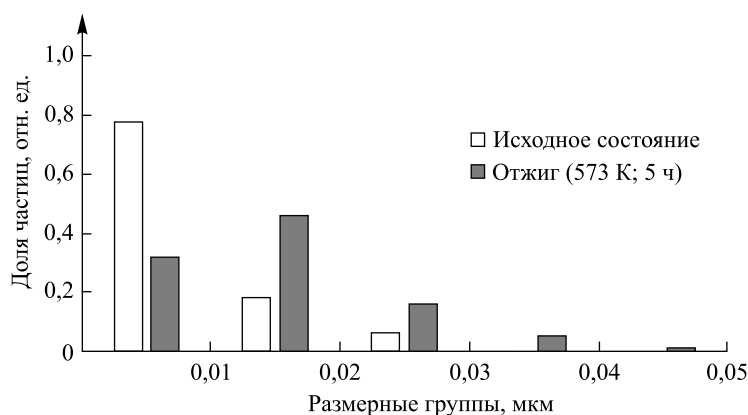


Рис. 2. Распределение хорд случайных секущих на сечениях частиц висмута

Fig. 2. Chord distribution of random lines on cross sections of bismuth particles

Фольги характеризуются преимущественной ориентацией зерен алюминия. В таблице представлены значения полюсных плотностей дифракционных линий алюминия для слоя, прилегающего к поверхности *A*. Наибольшим значением полюсной плотности характеризуется дифракционная линия 111, что указывает на формирование текстуры (111). Такая текстура наблюдалась в фольгах чистого алюминия и других его сплавах [8]. Ее формирование обусловлено тем, что кристаллографическая плоскость (111) алюминия является наиболее плотноупакованной, это способствует преимущественному росту зерен с такой ориентировкой в направлении теплового потока [7; 10]. Отжиг фольг при 523 К в течение 2 ч не оказывает влияния на текстуру.

**Полюсные плотности дифракционных линий фольг алюминия и сплавов, содержащих 0,12 и 0,25 ат. % Bi**

**Pole densities of diffraction lines of aluminum and its alloy foils, containing 0.12 and 0.25 at. % Bi**

Дифракционные линии алюминия	Концентрация висмута, ат. %		
	0	0,12	0,25
111	2,8	3,0	2,7
200	0,7	0,7	0,6
220	0,8	0,7	0,8
311	0,6	0,6	0,8
331	0,5	0,4	0,4
420	0,6	0,6	0,7

Выдержка быстрозатвердевших фольг исследуемых сплавов при комнатной температуре приводит к появлению микротрещин. В результате коррозии фольга разрушается и превращается в черный порошок. Размер частиц после разрушения фольги изменяется от нескольких микрон до 20 мкм. Рентгеноструктурный анализ показал, что черный порошок имеет кристаллическую структуру. На дифрактограмме порошка наблюдаются дифракционные отражения, которые соответствуют соединениям  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{AlO}(\text{OH})$  (рис. 3).

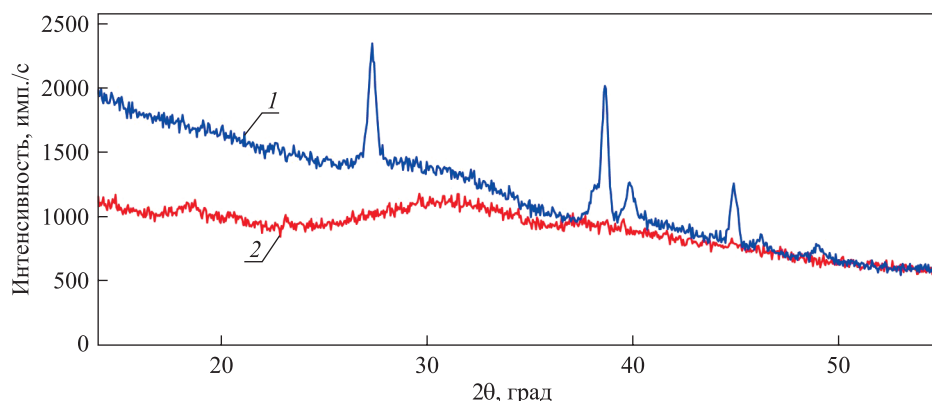


Рис. 3. Дифрактограммы черного (1) и белого (2) порошков

Fig. 3. Diffractograms of black (1) and white (2) powders

При погружении фольги в воду при комнатной температуре происходит образование аморфного оксида алюминия в результате реакции  $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$ , при которой выделяется водород. Дисперсные частицы висмута в быстрозатвердевшей фольге играют роль катализатора в протекающей реакции. Выделение водорода при взаимодействии воды и быстрозатвердевших фольг сплавов  $\text{Al} - \text{Bi}$  происходит при нормальных условиях ( $T = 293 \text{ K}$ ,  $P = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ) без применения дополнительных реагентов, что имеет практическое значение в развитии водородной энергетики и дает возможность использовать полученные исследования для создания энергоаккумулирующих веществ и технических устройств на их основе.

### Заклучение

Таким образом, в быстрозатвердевших фольгах алюминиевых сплавов с концентрацией висмута 0,12–0,25 ат. % образуются нанокристаллические частицы висмута. Они имеют шарообразную форму, а средняя длина хорд сечений частиц висмута не превышает 0,05 мкм. В фольгах формируется слабо-выраженная текстура {111} алюминия. При наличии дисперсных частиц висмута в быстрозатвердевших фольгах сплавов алюминия при комнатной температуре и нормальном давлении происходит расщепление молекул воды с образованием водорода, оксида алюминия и выделений висмута, что имеет практическое значение для создания технических устройств, использующих водород, а также синтеза аморфного оксида алюминия.

### Библиографические ссылки

1. Zou Z, Ye J, Sayama K, Arakawa H. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. *Nature*. 2001;414(6864):625–627. DOI: 10.1038/414625a.
2. Sakai O, Jana Y, Higashinaka R, Fukazawa H, Nakatsuji S, Maeno Y. New compounds based on pyrochlore structure:  $\text{R}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{Dy}, \text{Yb}$ ). *Journal of the Physical Society of Japan*. 2004;73(10):2829–2833. DOI: 10.1143/JPSJ.73.2829.
3. Woodall JM, Allen CR, Ziebarth JT, inventors; Purdue Research Foundation, assignee. *Power generation from solid aluminum*. United States patent US 8,080,233 B2. 2011 December 20.
4. Ziebarth JT, Woodall JM, Kramer RA, Go Choi. Liquid phase-enabled reaction of  $\text{Al} - \text{Ga}$  and  $\text{Al} - \text{Ga} - \text{In} - \text{Sn}$  alloys with water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36(9):5271–5279. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.127.
5. Школьников ЕИ, Атманюк ИН, Долженко АВ, Янилкин ИВ, авторы; общество с ограниченной ответственностью «Хэнди-Пауэр», правообладатель. *Способ активации алюминия для получения водорода*. Патент RU 2606449 C2. 10 января 2017 г.
6. Русаков АА. *Рентгенография металлов*. Москва: Атомиздат; 1977. 479 с.
7. Салтыков СА. *Стереометрическая металлография*. Москва: Металлургия; 1976. 271 с.
8. Li DY, Szpunar JA. A possible role for surface packing density in the formation of {111} texture in solidified FCC metals. *Journal of Materials Science Letters*. 1994;13(21):1521–1523. DOI: 10.1007/BF00626496.

## References

1. Zou Z, Ye J, Sayama K, Arakawa H. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. *Nature*. 2001;414(6864):625–627. DOI: 10.1038/414625a.
2. Sakai O, Jana Y, Higashinaka R, Fukazawa H, Nakatsuji S, Maeno Y. New compounds based on pyrochlore structure:  $R_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  ( $R = \text{Dy, Yb}$ ). *Journal of the Physical Society of Japan*. 2004;73(10):2829–2833. DOI: 10.1143/JPSJ.73.2829.
3. Woodall JM, Allen CR, Ziebarth JT, inventors; Purdue Research Foundation, assignee. *Power generation from solid aluminum*. United States patent US 8,080,233 B2. 2011 December 20.
4. Ziebarth JT, Woodall JM, Kramer RA, Go Choi. Liquid phase-enabled reaction of Al – Ga and Al – Ga – In – Sn alloys with water. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36(9):5271–5279. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.127.
5. Shkolnikov EI, Atmanyuk IN, Dolzhenko AV, Yanilkin IV, inventors; obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu «Khendi-Pauer», assignee. *Sposob aktivatsii alyuminiya dlya polucheniya vodoroda* [Method of activating aluminum for producing hydrogen]. Russian Federation patent RU 2606449 C2. 2017 January 10. Russian.
6. Rusakov AA. *Rentgenografiya metallov* [Rentgenography of metals]. Moscow: Atomizdat; 1977. 479 p. Russian.
7. Saltykov SA. *Stereometricheskaya metallografiya* [Stereometrical metallography]. Moscow: Metallurgiya; 1976. 271 p. Russian.
8. Li DY, Szpunar JA. A possible role for surface packing density in the formation of {111} texture in solidified FCC metals. *Journal of Materials Science Letters*. 1994;13(21):1521–1523. DOI: 10.1007/BF00626496.

Получена 28.12.2021 / исправлена 11.01.2022 / принята 11.01.2022.  
Received 28.12.2021 / revised 11.01.2022 / accepted 11.01.2022.