

УДК 661.961+546.62

Шепелевич В. Г.¹, Гольцев М. В.², Белая, О. Н.², Чижикова, А. С.², Шилько, В. М.¹

ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДЫ С БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИМ СПЛАВОМ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО ЛОМА И ВИСМУТА

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный медицинский университет, Минск, Беларусь

Представлены результаты исследования структуры быстрозатвердевших фольг сплава, изготовленного из алюминиевого лома (алюминиевая проволока, содержащая до 0,3 мас. % железа и кремния), легированного висмутом до 7,5 мас. %. Скорость охлаждения расплава порядка $10^5 \dots 10^6$. Взаимодействие фольг с водой сопровождается выделением водорода и образованием белого порошка, состоящего из выделений соединений $Al_2O_3 \cdot 3(H_2O) + Al_2O_3 \cdot 5(H_2O)$, и дисперсных частиц висмута.

Ограничение запасов органического топлива (угля, газа и др.) на Земле привело к поиску других эффективных источников энергии. К их числу относится водород, получаемый из воды, запасы которой огромны [1]. В работах [2-5] показана возможность получения водорода при взаимодействии сплавов алюминия, содержащих галлий, индий и олово, но запасы их руд ограничены в земной коре. Обнаружено, что сплавы алюминия с дисперсными выделениями висмута, полученные с применением быстрой кристаллизации со скоростью охлаждения $10^2 - 10^4$ К/с, позволяют получать водород при взаимодействии с водой при высоких температурах и давлениях [6-9]. В последние десятилетия активно исследуются материалы, изготавливаемые сверхбыстрой закалкой из жидкой фазы, свойства и структура которых существенно отличаются от аналогических параметров массивных образцов [10-11]. Фольги сплавов Al – (0,25 – 2,0) мас. % Bi, затвердевшие при скоростях охлаждения $10^5 \dots 10^6$ К/с, взаимодействуют с водой, при нормальных условиях, выделяя водород [12].

Алюминий является распространенным элементом, но его получение связано с большим расходом электрической энергии, что определяет его высокую стоимость. Ее уменьшение может быть достигнуто использованием алюминиевого лома. Целью работы является исследование микроструктуры быстрозатвердевших фольг сплава, изготовленного из алюминиевого лома, содержащего железо и кремний (в дальнейшем Al (Fe, Si)), и висмута, и изучение возможности его применения для получения водорода при взаимодействии с водой.

Из алюминиевого лома и висмута чистой 99,999 сплавлением в тигле изготовлен сплав, содержащий Al (Fe, Si) – 7,5 мас. % Bi. Затем кусочек сплава ($\approx 0,3$ г) расплавлялся и инжестировался на внутреннюю полированную поверхность быстровращающегося медного цилиндра, где и происходило образование фольги. Для исследования использовались фольги толщиной 40...80 мкм. Скорость охлаждения расплава, как показал расчет, не менее $10^5 \dots 10^6$ К/с [10]. Рентгеноструктурные исследования быстрозатвердевших фольг выполнены на дифрактометре Rigaku Ultimate 1V. Исследование морфологии внешней поверхности фольг, их поперечного сечения и распределения фаз осуществлено с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP. Исследования выполнялись при комнатной температуре и нормальном давлении, без использования щелочных добавок.

На дифрактограмме фольги Al (Fe, Si) наблюдались дифракционные отражения 200, 220, 311, 222, и др. Максимальным значением полюсной плотности характеризуется дифракционное отражение 222, что свидетельствует о формировании текстуры (111). Ее формирование обусловлено тем, что кристаллографические плоскости {111} являются наиболее плотноупакованными. Это и определяет преимущественный рост зерен, для которых плоскости {111} перпендикулярны направлению теплоотвода. Легирование алюминиевого лома Al (Fe, Si) висмутом подавляет текстуру (111).

Исследование поверхности быстрозатвердевших фольг с помощью растрового электронного микроскопа показало неоднородное распределение выделений висмута. Имеются области выделений висмута размером менее 0,3 мкм, прилегающие к поверхности кристал-

лизатора (рисунок 1а). На дне раковин наблюдаются более крупные выделения висмута. На свободной поверхности фольги *B* также возникает ячеистая структура (рисунок 1б). Границы ячеек содержат дисперсные выделения висмута.

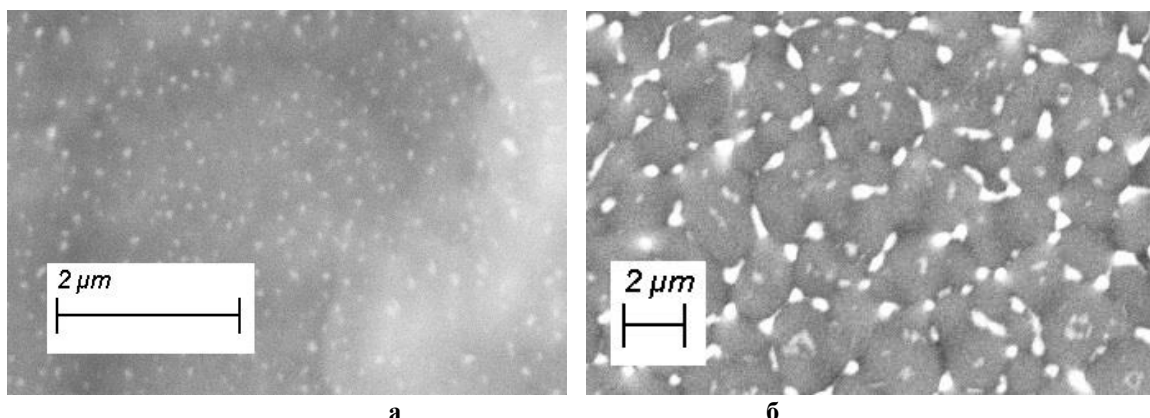


Рисунок 1 – Выделения висмута на поверхностях фольги *A* (а) и *B* (б)

Исследование поперечного сечения быстрозатвердевших с помощью растрового электронного микроскопа показало неоднородное распределение выделений висмута (рисунок 2). Слой фольги *A*, контактирующий с кристаллизатором, имеет сплошной серый фон, обусловленный дисперсностью частиц висмута. При большем увеличении выявлено, что дисперсные выделения висмута имеют шарообразную форму. Слой расплава, прилегающий к кристаллизатору, испытывает переохлаждение не менее 200 градусов [13], что способствует формированию дисперсных выделений висмута.

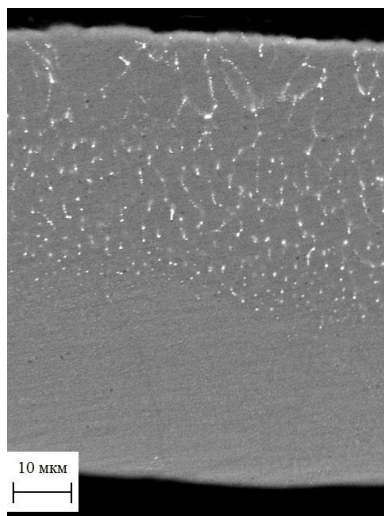


Рисунок 2 – Поперечное сечение фольги сплава Al(Fe, Si) - 7,5 мас. % Вi

При перемещении фронта кристаллизации от поверхности *A* к *B* объемная доля выделений висмута $V_{\text{Вi}}$ и средняя хорда случайных секущих на выделениях висмута d увеличиваются, а удельная поверхность межфазной границы S уменьшается.

Формирование неоднородной структуры в быстрозатвердевших фольгах сплава Al (Fe, Si) – 7,5 мас. % Вi связано с особенностями диаграммы состояния системы Al – Вi. В ней имеет место расслоение жидкой фазы на две жидкости Ж₁ и Ж₂ при температурах выше 657°C. Поэтому при охлаждении расплава сначала происходит монотектическое превращение жидкости Ж₁. При этом выделяется алюминий, которые захватывают атомы висмута, образуя пересыщенный твердый раствор висмута в алюминии. Затем он распадается с выделением дисперсных частиц висмута. Жидкость Ж₂, богатая висмутом, при дальнейшем охлаждении испытывает эвтектическое превращение, при котором выделяется висмут и алюминий. В этом случае выделения висмута являются более крупными. Частицы висмута пре-

имущественно располагаются на границах ячеек алюминия. Быстрозатвердевшие фольги сплава Al (Fe, Si) – 7,5 мас. % Bi взаимодействуют с водой, и при этом происходит выделение водорода. Также происходит образование белого порошка. На его дифрактограмме наблюдаются дифракционные отражения соединений $Al_2O_3 \cdot 5(H_2O)$ (100, 002, 102, 112, 104, 105, 213) и $Al_2O_3 \cdot 3(H_2O)$ (021, 022, 203, 114). Выделение водорода и образование вышеуказанных соединений подтверждается возможностью протекания соответствующих реакций: $2Al + 6H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 3(H_2O) + 3H_2$ и $2Al + 8H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 5(H_2O) + 3H_2$.

Таким образом, при взаимодействии быстрозатвердевших фольг сплава Al (Fe, Si) – 7,5 мас. % Bi, содержащего дисперсные выделения висмута, с водой при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении происходит выделение водорода. При этом для получения фольг использовалась высокоскоростная кристаллизация, относящаяся к ресурсо- и энергосберегающим технологиям, а также вместо чистого алюминия – алюминиевый лом (алюминиевая трубка), что способствует понижению стоимости полученного водорода и расширению возможностей применения в различных областях деятельности человека.

Список литературы

1. Козин Л. Ф., Волков С. В. Водородная энергетика и экология. Киев. Наукова Думка. 2020. 396 с.
2. Школьников Е. И., Атманюк И. Н., Долженко А. В., Якилкин И. В. Способ активации алюминия для получения водорода. Патент RU 2606449.
3. Мунтян С. П., Володина Г. Ф., Грабко Д. З., Житарь В. Ф. Алюминиевый сплав для генерирования водорода из воды // Электронная обработка материалов. 2009. №4. С. 108-112.
4. Woodall M. J., Jeffrey T. Z., Charles R. A. Power Generation from Solid Aluminium. Patent US 20080063597.
5. Ziebarth J.T., Woodall M. J., Kramer R.A. Liquid Phase-enabled Reaction of Al-Ga and Al-In-Sn Alloys with Water // Int. J. of Hydrogen Energy. 2011. 36(9). P. 5271-5279.
6. Кошкин К. Н., Семенов В. В., Серопян Г. В., Урусов К. Х. Способ получения водорода. Патент RU 2356830C2.
7. Козин Л. Ф., Волков С. В., Гончаренко С. Г., Ткач С. В., Данильцев Б. И. Кинетика и механизм коррозионного растворения в воде активированного висмутом алюминия растрескования алюминия // Украинский химический журнал. 2009. Т.75. № 11. С. 3-11.
8. Козин Л. Ф., Волков С. В., Гончаренко С. Г., Ткач С. В., Данильцев Б. И. Кинетика и механизм взаимодействия с водой алюминия и магния тройной системы Al-Mg-Bi // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2011. Т.47, №2. С. 144-153.
9. Кудряшева О. Б. Определение оптимальных параметров реакций получения водорода на основе окисления нанопорошка алюминия // Южно-Сибирский научный журнал. 2017. №4(20). С. 43-47.
10. Шепелевич В. Г., Гусакова О. В., Гусакова С. В. Структура и свойства быстрозатвердевших фольг тройного сплава Bi-In-Sn и спаенного соединения на его основе // Физика и химия обработки материалов. 2022. № 2. С. 65-70.
11. Ташлыкова-Бушкевич И. И., Яковенко Ю. С., Шепелевич В. Г., Ташлыков И. И. Влияние состава микрорельефа на смачивающие свойства поверхности фольг сплава Al-In, полученных высокоскоростной кристаллизацией // Физика и химия обработки материалов. 2016. № 3. Стр. 65-72.
12. Шепелевич В. Г. Структура быстрозатвердевших сплавов Al – (0,25 – 2,0) мас. % Bi // Физика и химия обработки материалов. 2022. № 4. С. 32-36.
13. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982. – 168 с.