

Л.Ф.Козин, С.В.Волков, С.Г.Гончаренко, В.В.Пермяков, Б.И.Данильцев

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОДОЙ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ВИСМУТОМ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦИНКОМ

Методом высокотемпературной волюмометрии при высоких давлениях и температурах 200—325 °С изучена кинетика и механизм взаимодействия с водой алюминия и магния четверной системы Al–Mg–Zn–Bi. Рассчитаны кинетические параметры реакции (константы скорости, энергии активации и степени превращения) и предложен механизм коррозионного растворения активированных висмутом алюминия и магния в воде с выделением водорода со скоростью 2489—15486 л/(м<sup>2</sup>·мин) в исследуемом интервале температур. С помощью растрового электронносканирующего микроскопа JSM-6490 LV (Япония) установлено, что при получении сплавов на основе алюминия и магния образуются шароподобные глобулы (2—12 мкм), а также наноразмерная объемная структура сплавов Al–Mg–Zn–Bi, состоящая из 5—12 наночастиц интерметаллидов Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> и агрегатов алюминия, активированного висмутом. Элементный анализ свежих изломов образцов четырехкомпонентных Al–Mg–Zn–Bi-сплавов заданного состава показал, что в данных сплавах образованные сферические глобулы обогащены висмутом и магнием, распределение цинка равномерное.

**ВВЕДЕНИЕ.** Удобные энергоносители, такие как нефть и природный газ, способствовали в XX веке стремительному развитию промышленности в мире, что привело к огромному скачку производительных сил в базовых отраслях, потребляющих все возрастающее количество энергоресурсов. Добыча нефти и газа (запасы которых конечны) достигла чрезвычайно больших масштабов, что обусловило появление нефтяных кризисов, сопровождающихся ростом цен на нефть и нефтепродукты, а также загрязнение окружающей среды оксидами углерода, серы, азота, тяжелых металлов при сжигании углеводородов. Решение данных проблем требует широкого использования возобновляемых источников энергии [1, 2], лучшим из которых является водород — по сути единственный экологически чистый энергоноситель. То есть необходим переход к водородной энергетике (ВЭ) [3—6].

Однако в настоящее время развитие водородной энергетики осложняется условиями хранения и транспортировки водорода, поскольку используемые в промышленности методы получения водорода (конверсия природного газа и паровая конверсия природного угля) не обеспечивают компактное хранение и порционную транспортировку водорода к тому или иному потребителю [4, 5, 7]. Не лишены и экологических про-

блем известные способы получения водорода, поскольку ориентированы на использование в качестве исходного сырья природного газа.

Получение водорода традиционным электролизом — весьма затратный и малопродуктивный метод, так как базируется на старых электрохимических технологиях, электродных материалах и электролизерах. Новая технология производства водорода требует разработки методов понижения перенапряжения выделения водорода и кислорода на электродных материалах, разработки новых видов высокопроизводительных электролизеров для электролиза воды с использованием новых материалов и мембран, а также перехода от модельных к высокоэффективным и высокопроизводительным электролизерам, как для низкотемпературного, так и высокотемпературного электролиза воды и пара [8, 9].

В последнее время разрабатываются методы получения водорода с использованием энергоаккумулирующих веществ (ЭАВ). К ним относятся многократно восстанавливаемые вещества, которые аккумулируют в себе энергию естественным путем (горючие ископаемые, природные и искусственные окислы), многократно заряжаемые гидриды металлов (LiH, NaH, MgH<sub>2</sub>, CaH<sub>2</sub>, ScH<sub>2</sub>, TiH<sub>2</sub>, LaH<sub>2</sub>, AlH<sub>3</sub>, LiBH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, NaAlH<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, B<sub>6</sub>H<sub>8-n</sub> и др.) и восстанавлива-

емые бориды, карбиды, силициды, нитриды и другие высокоэнергетические соединения, вторичные энергоносители, включая водород, вещества в атомарном и возбужденном состояниях, а также высокотеплоемкие вещества и соединения в твердой, жидкой и газообразной фазах, отдающие аккумулированную в них энергию при химических взаимодействиях. ЭАВ, выделяющие аккумулированную энергию без химического взаимодействия, включают соединения в метастабильном и атомарном состояниях, а также высокотеплоемкие смеси и сплавы. В работах [10, 11]  $\text{NaBH}_4$  упоминался как наиболее перспективный материал для получения водорода. Однако использование боргидрида натрия сопряжено с рядом серьезных недостатков, а именно, со сложностью синтеза боргидрида натрия; неустойчивостью его во времени, сопровождающейся повышением pH раствора и потерей активности при хранении в твердом состоянии в результате контакта с влагой воздуха; с применением дорогих катализаторов, а также с тем, что скорость его коррозии сильно зависит от начальной концентрации  $\text{NaBH}_4$ , степени дисперсности катализатора и др. [12—15].

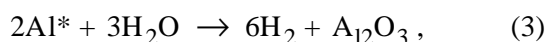
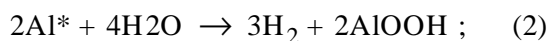
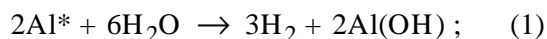
В последнее время большое внимание уделяется получению водорода из воды с использованием ЭАВ на основе активированного алюминиевого порошка или сплавов алюминия [16—22]. В ряде статей [16—18] подчеркивается растущая актуальность этого метода как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Алюминий, обладая высоким отрицательным потенциалом ( $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\circ} = -1.66 \text{ В}$ ), должен иметь высокую реакционную способность к воде с выделением водорода. Однако металлический алюминий ее не проявляет из-за образования на его поверхности за отрезок времени, равный  $10^{-5}$  с, прочной оксидной пленки толщиной  $10 \text{ \AA}$  [23]. Для реализации высокой реакционной способности алюминия в реакции выделения водорода из воды нами разработаны методы его активации путем введения добавок — металлов. Металлы-добавки по своему физико-химическому воздействию на реакционную способность алюминия к воде разделяют на два типа [4, 5]: химический (галлий, щелочные металлы, щелочно-земельные и редкоземельные металлы) и структурный (индий, таллий, олово, свинец, кадмий, цинк, висмут,

ртуть, ферросилиций и др.). Исследования, проведенные нами [24—31], показали, что металлы-добавки структурного типа можно разделить на два класса: металлы-активаторы, формирующие с алюминием расслаивающие системы, и металлы-модификаторы, образующие эвтектические системы или ограниченные твердые растворы с алюминием.

Введение добавок металлов структурного типа приводит к формированию неоднородной поверхности и изменению микроструктуры активированного алюминия, что нарушает целостность защитной пленки. Скорость растворения сплавов алюминия в воде зависит также от температурного режима их получения, при высокой скорости охлаждения  $> 500$  град/с образуется более мелкокристаллическая структура, вплоть до наноразмерной, что способствует увеличению реакционной активности сплавов алюминия к воде [24—29, 32]. Растворение в воде с выделением водорода активированного алюминия, содержащего добавки металлов и закристаллизованного в неравновесных условиях, обусловлено интенсивно развивающейся в процессе взаимодействия с водой межкристаллитной коррозией объемно-неоднородных алюминий-висмутовых, алюминий-галлиевых, алюминий-галлий-индиевых и других сплавов, поверхностные границы элементарных ячеек которых обогащены металлами-активаторами. Такое распределение металлов-активаторов обусловлено величинами их коэффициентов распределения  $K_p$  по границам кластеров, что ведет к обогащению металлами-активаторами границ раздела кристаллов основного металла (алюминия) [24—29]. Различие в концентрации электроположительных металлов-активаторов в ячейках кристаллической структуры активированного электроотрицательного алюминия обуславливает электродвижущую силу коррозионного процесса. При этом роль анода в образующихся микрогальванических элементах выполняет алюминий, а роль катода — поверхность раздела зерен кристаллитов, обогащенных электроположительными металлами-активаторами [4, 5, 24—29].

Учитывая изложенное выше, можно утверждать, что ЭАВ на основе алюминия проявляют высокую реакционную способность к воде — выделяют газообразный водород в соответствии с реакциями:



с высокой скоростью взаимодействуют с кислородом, особенно во влажном воздухе, образуя гидроксиды и оксиды, а также могут взаимодействовать с другими реагентами [4, 5, 24—29]. Энергоаккумулирующие вещества перспективны для применения в различных областях науки и техники, например, при получении металлизированного высококалорийного топлива [4, 5], производстве протекторов для защиты от коррозии металлоконструкций в морской воде [33—35], для удаления растворенного кислорода из жидких сталей [36], при изготовлении твердых электролитов на основе оксидов алюминия для высокотемпературных химических источников тока [30, 31] и прочее. Следует отметить, что продукты реакций (1)—(3) применяются в качестве сорбентов, используются для изготовления огнезащитных материалов, жаропрочной керамики и др.

Цель данной работы — исследование кинетики и механизма коррозионного растворения в воде с выделением водорода ЭАВ на основе бинарного сплава алюминия с более активным металлом — магнием, активированным более доступными, чем галлий или галлий-индий, металлом-активатором висмутом и металлом-модификатором цинком. Ранее [24—31] нами было показано, что висмут по отношению к алюминию является более эффективным металлом-активатором, чем галлий.

*ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.* Активированные висмутом и модифицированные цинком алюминий-магниевого сплавы получали в специальной установке, которая состоит из вертикальной тигельной печи, алуновое тигля с двойными стенками, теплоизолированными между собой с помощью базальтовой ваты, лопастной алуновой мешалки, кварцевой крышки для алунового тигля со специальными отверстиями для подачи аргона и установки алуновой мешалки. Поскольку алюминий и висмут образуют несмешивающуюся бинарную систему Al—Bi вплоть до температуры 1050 °С, получение высокорекреционных сплавов на основе алюминия и магния с металлом-активато-

ром висмутом и металлом-модификатором цинком проводили следующим образом. В расплавленный в атмосфере аргона при температуре 700 °С алюминий вводили определенное точно заданное количество магния, цинка и висмута. После полного расплавления магния, цинка и висмута температуру четверного сплава Al—Mg—Zn—Bi повышали до 1100 °С при интенсивном перемешивании жидкого сплава лопастной мешалкой со скоростью вращения 300 об/мин. Компоненты четверного сплава сплавляли в течение 10 мин. Затем тигель со сплавом извлекали из тигельной печи и в течение 1—2 с выливали в охлажденную водой до 3—5 °С, кессонированную металлическую форму с медными цилиндрическими вставками (с целью быстрого теплоотвода при кристаллизации сплава) диаметром 0.9 см и длиной 3.5 см. Таким образом, для получения высокорекреционных сплавов ЭАВ на основе активированных алюминия и магния использовали метод высокотемпературной плавки в атмосфере аргона с последующей закалкой сплава. Исходными компонентами для изготовления сплавов ЭАВ были металлы высокой чистоты — алюминий марки А-99.5, магний МГ-99.999 %, цинк ЦВЧ (99.997 % Zn) и висмут Ви-0000 (99.9999 % Bi). Методика снятия кинетических кривых выделения водорода, образующегося при взаимодействии во времени ( $p$ — $\tau$ -кривые) активированных алюминия и магния с водой в реакторе высокого давления, детально описана в работах [24—31].

Металлографические исследования микроструктуры свежего излома алюминий-магниевого сплава, активированных висмутом и модифицированных цинком, проводили с помощью растрового электронно-сканирующего микроскопа JSM-6490 LV (Япония).

*ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.* Кинетические кривые коррозионного растворения алюминия и магния (Mg — 1.0–3.0 % мас.), активированных 1.0–3.0 % мас. висмута и модифицированных 1.0–3.0 % мас. цинка в воде с выделением водорода при температурах 200—325 °С приведены на рис. 1. Ранее нами было установлено [5, 24, 37—40], что растворение активированного алюминия, который содержит добавки металлов-активаторов и закристаллизованного в неравновесных условиях, обусловлено интенсивно развивающейся в воде межкристаллитной кор-

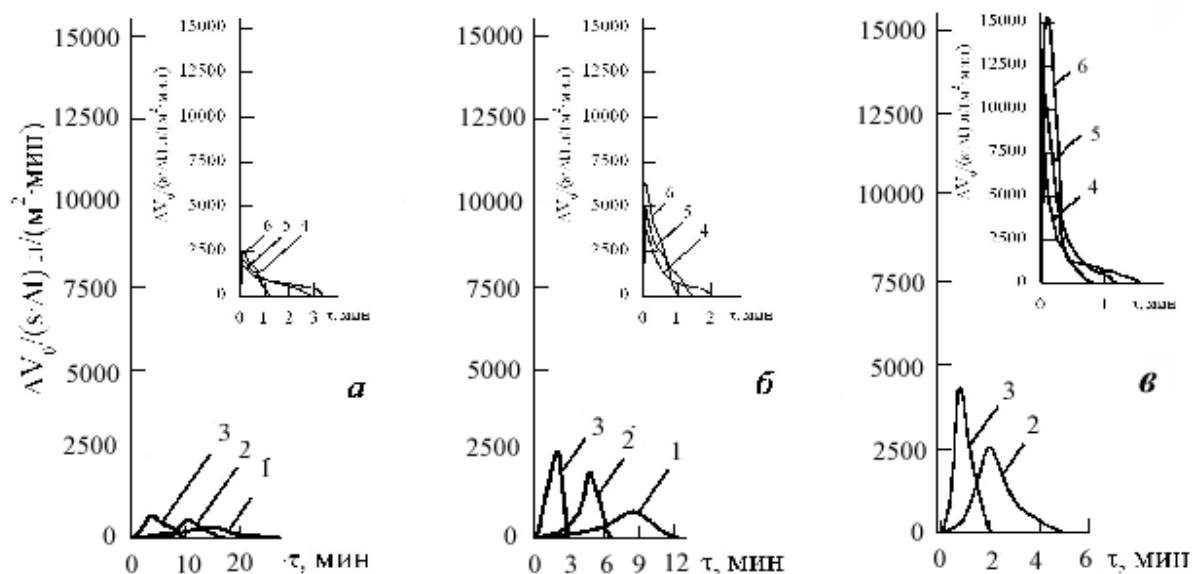
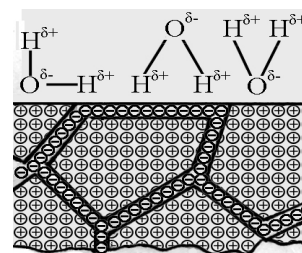


Рис. 1. Зависимость скорости выделения водорода от времени при взаимодействии с водой сплава алюминия с 1.0 % мас. магния, активированного висмутом (1.0 % мас.) и модифицированного цинком (1.0 % мас.) (а); Al–Mg(2.0 %)-Zn(2.0 %)-Bi(2.0 %) (б); Al–Mg(3.0 %)-Zn(3.0 %)-Bi(3.0 %) (в) при температурах: 1 – 200; 2 – 225; 3 – 250; 4 – 275; 5 – 300; 6 – 325 °С.

розией объемно неоднородных алюминий-висмутовых сплавов [4, 5, 39, 41], поверхностные границы элементарных ячеек которых обогащены металлом-активатором. Такое распределение металлов объясняется малыми значениями коэффициента распределения  $K$  для висмута в алюминии ( $K_{Al-Bi}=0.37$ ) [4, 5, 30, 40, 42–44].

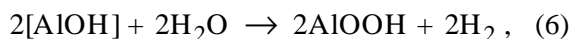
Поэтому разница в концентрациях добавок металлов-активаторов в ячейках кристаллической структуры и на границах элементарных ячеек активированного алюминия достигает существенных величин [4, 5, 30, 40, 41, 43, 44]. В связи с этим поверхность активированного алюминия заряжается дискретно: границы элементарных ячеек обогащаются металлами-активаторами и выступают в роли катодов, а матрица алюминия заряжается положительно и выполняет функцию анода [4, 5, 24, 30, 40, 42–45]. Это приводит к высокому значению электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента (ГЭ), в качестве электролита выступают молекулы воды, которые в двойном электрическом слое ориентированы к кристаллиту алюминия отрицательным концом диполя молекулы воды — кислородом, а отрицательно заряженные границы элементарных ячеек взаимодействуют с положительно заряженными атома-

ми водорода молекулы воды. В результате взаимной поляризации происходит разрыв связей с образованием частиц интермедиатов  $AlOH$  и  $AlH$  и, как следствие, выделение водорода из воды с высокими скоростями. Ниже представлена схема взаимодействия активированного алюминия с водой:



Как следует из рис. 1, кинетические кривые  $\Delta V_0/(S \cdot \Delta t)$  при исследуемых температурах проходят через максимум и имеют вид, характерный для топохимических реакций, протекающих с образованиям и ростом зародышей фазы твердого продукта реакции. Ранее [24–31] нами было показано, что растворение активированного алюминия происходит по приведенным ниже реакциям:

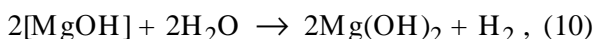
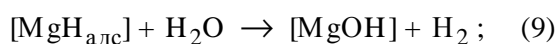




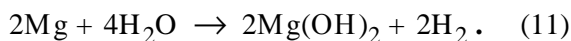
с суммарной реакцией



а магния



с суммарной реакцией



В бинарной Al-Zn-системе наблюдается существование ограниченных твердых растворов, что определяет роль цинка как металла-модификатора. В бинарных Al-Bi- и Bi-Z-системах наблюдается эффект расслаивания, что способствует образованию микро- и наноразмерной структуры сплавов и, как следствие, реализации высокой реакционной способности алюминия и магния в реакции выделения водорода из воды. В бинарной системе Al-Mg компоненты образуют два интерметаллида — инконгруэнтно плавящийся при 451 °С интерметаллид  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  и конгруэнтно плавящийся при 462 °С интерметаллид  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  [46]. В системе Mg-Bi компоненты образуют конгруэнтно плавящийся при 821 °С интерметаллид  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  [46]. Исходя из принципов, развитых в работах [47, 48], можно говорить о том, что в металлических системах с конгруэнтно плавящимися соединениями образуются слабодиссоциированные интерметаллиды, устойчивые в жидкой фазе расплавов выше кривой ликвидуса. В нашем случае таким соединением является интерметаллид  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ .

Определяющим фактором, влияющим на характер кинетических кривых взаимодействия активированных алюминия и магния с водой, является температура. Так, при низких температурах протекает ре-

акция равномерного растворения торцов ячеек микрокристаллов и нанокристаллов поверхности алюминия с образованием пленки бемита  $\text{AlOOH}$ , а при взаимодействии наночастиц и микрочастиц, обогащенных магнием, образуется гидроксид магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  по реакциям (4)–(7) и (8)–(11), также затрудняющий доступ воды и отвод газообразного продукта реакции — водорода — от реакционной поверхности и, как следствие, это проявляется в виде периода индукции, что приводит к малым скоростям выделения водорода (кривые 1–3 на рис. 1–3). Причем максимальная скорость выделения водорода при взаимодействии алюминия и магния (1.0 % мас.), активированных 1.0 % мас. висмута и модифицированных 1.0 % мас. цинка с водой при 200, 225 и 250 °С составляет только 327, 520 и 973 л/(м<sup>2</sup>·мин) и достигает этих значений за 16.0, 10.5 и 3.7 мин соответственно. Значения скоростей выделения водорода для других составов ЭАВ приведены в табл. 1. Для установления периода индукции ( $\tau_i$ ) рассчитывали степень превращения активированного сплава алюминия с магнием ( $\alpha$ ) в реакции выделения водорода из воды. Степень превращения определяли из отношения фактически выделившегося водорода

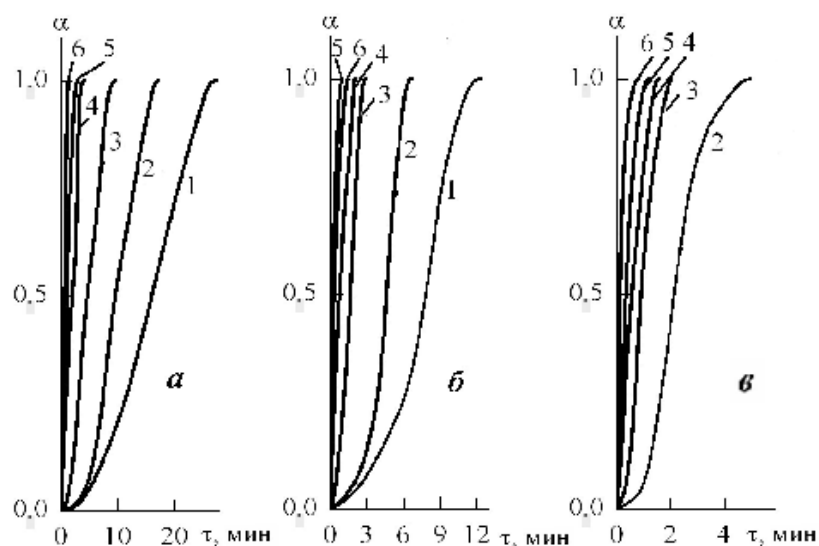


Рис. 2. Зависимость степени превращения от времени при взаимодействии с водой сплава алюминия с 1.0 % мас. магния, активированного висмутом (1.0 % мас.) и модифицированного цинком (1.0 % мас.) (а); Al-Mg(2.0 %)-Zn(2.0 %)-Bi(2.0 %) (б); Al-Mg(3.0 %)-Zn(3.0 %)-Bi(3.0 %) (в) при температурах: 1 – 200; 2 – 225; 3 – 250; 4 – 275; 5 – 300; 6 – 325 °С.

Т а б л и ц а 1

Зависимость от температуры максимальных скоростей выделения водорода ( $v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$ ), времени их достижения ( $T_{\text{макс}}$ ), эффективных констант скорости ( $k_i^3$ ), индукционного периода ( $\tau_i$ ) и значения энергии активации ( $E_a$ ) при взаимодействии с водой сплавов алюминия с 1.0–3.0 % мас. магния, активированных висмутом (1.0–3.0 % мас.) и модифицированных цинком (1.0–3.0 % мас.)

Кинетические параметры	Температура, °С						$E_a$ , кДж/моль
	200	225	250	275	300	325	
Al(97.0 %)-Mg(1.0 %)-Zn(1.0 %)-Bi(1.0 %)							
$v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$ , л/м <sup>2</sup> ·мин	327	520	973	1707	2032	2489	34.0
$T_{\text{макс}}$ , мин	16.0	10.5	3.7	ПНР*	ПНР	ПНР	
$k_i^3$ , мин <sup>-1</sup>	0.050	0.079	0.113	0.154	0.226	0.307	
$\tau_i$ , мин	9.9	5.9	1.9	ОТС**	ОТС	ОТС	
Al(94.0 %)-Mg(2.0 %)-Zn(2.0 %)-Bi(2.0 %)							
$v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$ , л/м <sup>2</sup> ·мин	788	1923	2566	3767	4920	6346	36.7
$T_{\text{макс}}$ , мин	8.6	4.6	2.0	ПНР	ПНР	ПНР	
$k_i^3$ , мин <sup>-1</sup>	0.275	0.441	0.670	1.027	1.453	1.878	
$\tau_i$ , мин	6.9	3.9	1.2	ОТС	ОТС	ОТС	
Al(91.0 %)-Mg(3.0 %)-Zn(3.0 %)-Bi(3.0 %)							
$v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$ , л/м <sup>2</sup> ·мин	СНА***	2743	4232	7409	11086	15486	43.9
$T_{\text{макс}}$ , мин	СНА	1.9	0.8	ПНР	ПНР	ПНР	
$k_i^3$ , мин <sup>-1</sup>	СНА	0.502	0.775	1.357	2.030	2.836	
$\tau_i$ , мин	СНА	1.5	0.5	ОТС	ОТС	ОТС	

\* ПНР — проявляется в начале реакции; \*\* ОТС — отсутствует; \*\*\* СНА — сплав не активен.

в текущий момент времени к конечному значению. Период индукции реакции находили путем построения кривых в координатах  $\alpha$ — $\tau$  и проведения касательной в точке перегиба сигмовидной кривой. Полученные зависимости  $\alpha_i$  от  $\tau$  приведены на рис. 2. Видно, что степень превращения  $\alpha_i$  является функцией температуры, достигая единицы тем быстрее, чем выше температура. Так, период индукции при взаимодействии алюминия и 1.0 % мас. магния, активированных 1.0 % мас. висмута и модифицированных 1.0 % мас. цинка с водой при 200; 225 и 250 °С составляет 9.9, 5.9 и 1.9 мин (табл. 1).

При температурах 275—325 °С реакция растворения активированных алюминия и магния протекает со значительно большей скоростью на поверхности раздела зерен нано- и микрокристаллитов, обогащенных добавкой металла-активатора висмута, концентрация которого превышает объемную вследствие малых коэффициентов распределения висмута ( $K_{\text{Al-Bi}}=0.37$ ) в алюминии. Поэтому при температурах 275—325 °С

наблюдается более резкое увеличение скорости выделения водорода. В этом случае за счет бурного выделения водорода на поверхности сплава алюминия с магнием не успевает образоваться сплошная пленка бемита  $\text{AlOОН}$  (срывается потоком водорода) и гидроксида магния  $\text{Mg(OH)}_2$ , которые затрудняют доступ реагента — воды (кривые 4–6 на рис. 1–3) к реакционной поверхности сплава  $\text{Al-Mg-Zn-Bi}$ . Максимальная скорость выделения водорода при взаимодействии с водой при 275, 300 и 325 °С сплава алюминия с 1.0 % мас. магния, активированного 1.0 % мас. висмута и модифицированного 1.0 % мас. цинка, составляет 1707, 2032 и 2489 л/ (м<sup>2</sup>·мин). Причем в этом случае максимальная скорость выделения водорода проявляется в начале реакции взаимодействия сплава с водой (табл. 1), также при температурах 275—325 °С исчезает период индукции (рис. 2, табл. 1).

Константы скорости реакции растворения сплава алюминия с магнием в воде  $k_i^3$  рассчитывали по известному уравнению первого порядка

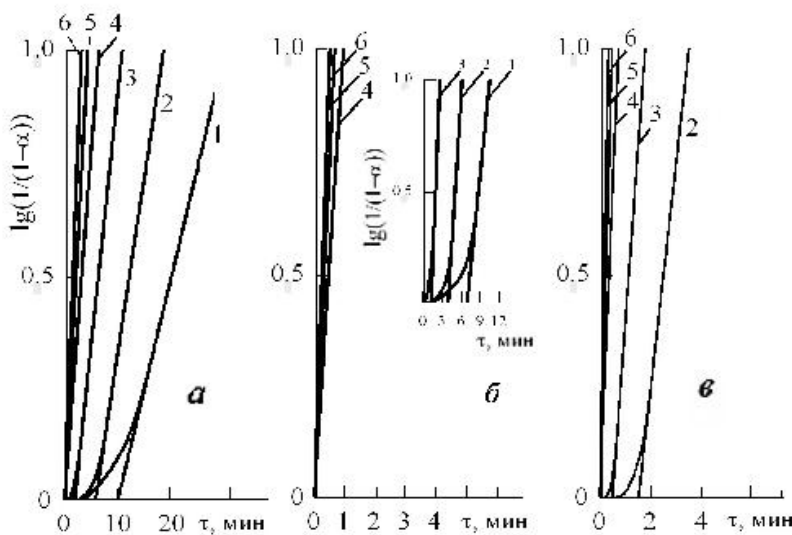


Рис. 3. Зависимость  $\lg 1/(1-\alpha)$  от времени при взаимодействии с водой сплава алюминия с 1.0 % мас. магния, активированного висмутом (1.0 % мас.) и модифицированного цинком (1.0 % мас.) (а); Al-Mg(2.0 %)-Zn(2.0 %)-Bi(2.0 %) (б); Al-Mg(3.0 %)-Zn(3.0 %)-Bi(3.0 %) (в) при температурах: 1 – 200; 2 – 225; 3 – 250; 4 – 275; 5 – 300; 6 – 325 °С.

для гетерогенной реакции:

$$\ln[1/(1-\alpha)] = k_i^3 \cdot \tau_i - C, \quad (12)$$

где  $k_i^3$  — эффективная константа скорости растворения активированных Al\* и Mg\* в воде;  $\tau$  — время, мин;  $C$  — постоянная интегрирования.

На рис. 3 в координатах  $\ln 1/(1-\alpha)$ — $\tau$  приведены экспериментальные данные взаимодействия с водой сплавов алюминия и магния (1.0—5.0 % мас.), активированных 1.0–5.0 % мас. висмута и модифицированных 1.0–5.0 % мас. цинка. При температурах 275—325 °С ход кривых  $\ln 1/(1-\alpha)$ — $\tau$  линейный (кривые 4–6 на рис. 3), а при 200—275 °С в области  $\ln 1/(1-\alpha) \leq 0.10$  (что соответствует  $\alpha \leq 0.20$ ) кинетические кривые не отвечают линейности (кривые 1–3 на рис. 3). Нелинейный участок кривой, который наблюдается при значениях  $\alpha \leq 0.20$ , обусловлен индукционным периодом реакции. Линейные участки кривых  $\ln 1/(1-\alpha)$ — $\tau$  были использованы для расчета эффективных констант скорости реакции взаимодействия сплавов Al-Mg-Zn-Bi с водой с выделением водорода. Значения констант скорости взаимодействия алюминия и магния, активированных висмутом и модифицированных цинком, приведены в табл. 1.

Температурная зависимость констант ско-

рости была использована для расчета эффективных энергий активаций реакции взаимодействия активированных алюминия и магния с водой по уравнению:

$$E = \operatorname{tg} \alpha \cdot R \cdot 2.303 \cdot 4.184 \cdot 10^3, \quad (13)$$

где  $R$  — газовая постоянная, равная 1.987 кал/моль;  $\operatorname{tg} \alpha$  — угловой коэффициент экспериментальных кривых в координатах  $\ln k_i$ — $1/T$ ; 4.184 — коэффициент пересчета калорий в Джоули.

Полученные значения  $E_a$  приведены в табл. 1. Значения энергии активации реакции выделения водорода из воды алюминием и магнием (1.0–3.0 % мас.), активированных висмутом (1.0–3.0 % мас.) и модифицированных цинком (1.0–3.0 % мас.), составляет 34.0–43.9 кДж/моль, что свиде-

тельствует о кинетическом контроле скорости выделения водорода из воды.

Исследования показали, что максимальную активность к воде и протеканию, например, реакций (7) и (11) проявляют алюминиевые сплавы с наноструктурированной поверхностью и нанобъемной структурой образующихся сплавов ЭАВ. На рис. 4, 5 приведены микроструктуры свежих изломов сплавов ЭАВ на основе алюминия и магния, активированных висмутом и модифицированных цинком, снятые на растровом электронном микроскопе JSM-6490 LV (Япония), в режиме получения изображения от датчика вторичных (SEI) и отраженных (BEC) электронов. Как видно из данных рис. 4, на изломах сплавов отчетливо проявляются шарообразные глобулы, имеющие размер от 2 до 12 мкм, а также ребристая поверхность сплавов системы Al-Mg-Zn-Bi.

В табл. 2 приведены результаты элементного анализа исходных четверных сплавов, а также свежих изломов образцов сплавов Al-Mg-Zn-Bi заданного состава, полученных методом электронно-зондового микроанализа при помощи энергодисперсионного анализатора (INCA 450), установленного на микроскопе JSM-6490LV.

Количественный состав глобул и нанокластеров, выявленных на поверхности свежего из-

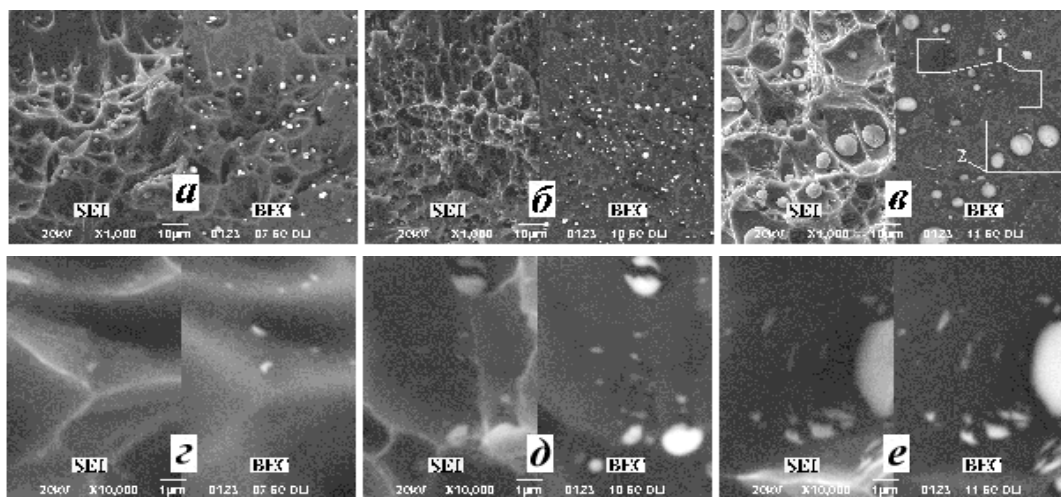


Рис. 4. Микроструктура свежих изломов сплава алюминия с 1.0 % мас. магния, активированного висмутом (1.0 % мас.) и модифицированного цинком (1.0 % мас.) (а); Al-Mg(1.0 %)-Zn(3.0 %)-Bi(3.0 %) (б); Al-Mg(3.0 %)-Zn(3.0 %)-Bi(3.0 %) (в) во вторичных (SEI) и отраженных (BEC) электронах при увеличении в 1000 (а-в) и в 10000 раз (д-е): 1 — наноструктурированная область сплава; 2 — глобулы в объеме сплава.

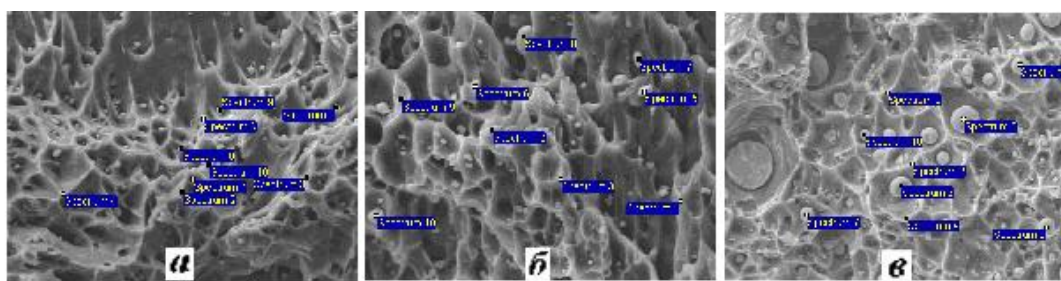


Рис. 5. Участки на поверхности свежих изломов сплава алюминия с 1.0 % мас. магния, активированного висмутом (1.0 % мас.) и модифицированного цинком (1.0 % мас.) (а); Al-Mg(1.0 %)-Zn(3.0 %)-Bi(3.0 %) (б); Al-Mg(3.0 %)-Zn(3.0 %)-Bi(3.0 %) (в), для которых выполнен элементный анализ методом электронно-зондового микроанализа с помощью энергодисперсионного анализатора (INCA 450), установленного на микроскопе JSM-6490 LV.

лома сплавов Al-Mg-Zn-Bi, также анализировали методом рентгеноспектрального энергодисперсионного анализатора. Данные количественного анализа глобул и нанокластеров приведены в табл. 2. Сопоставление данных табл. 2 с точками анализа, указанными на рис. 6, показывает, что практически сферические глобулы обогащены висмутом, поверхность сплава обеднена как магнием, так и висмутом, а распределение цинка является равномерным.

Представляло интерес исследовать распределение компонентов сплавов четверной Al-Mg-Zn-Bi системы с помощью режима рентгеновского картирования, позволяющего получать карты распределения химических элементов

по поверхности образца и совмещать их с электронно-микроскопическими изображениями. На рис. 6 приведена микроструктура свежих изломов сплавов четверной системы Al-Mg-Zn-Bi, полученная с использованием характеристического излучения магния (белый цвет) и висмута (черный цвет). На рис. 4, 6 видна наноструктурированная область сплава (1), состоящая из наночастиц интерметаллидов  $Mg_3Bi_2$  и  $Al_3Mg_2$ , равномерно распределенных в матрице алюминиевого сплава. Также на этих рисунках видны и микрокластеры в виде глобул (2), состоящие из 5–12 наночастиц интерметаллидов  $Mg_3Bi_2$ ,  $Al_3Mg_2$  и агрегатов алюминия, обогащенных висмутом [46].



Т а б л и ц а 2

Элементный состав участков на поверхности свежих изломов сплавов алюминия с 1.0–3.0 % мас. магния, активированных висмутом (1.0–3.0 % мас.) и модифицированных цинком (1.0–3.0 % мас.)

Спектр	Al	Mg	Zn	Bi
Al(97.0 %)–Mg(1.0 %)–Zn(1.0 %)–Bi(1.0 %) (рис. 5, а)				
2	97.34	0.84	1.06	0.76
3	97.67	0.74	0.93	0.66
5	94.19	1.70	0.94	3.16
8	91.91	2.74	1.03	4.33
10	97.23	0.89	1.06	0.82
Al(93.0 %)–Mg(1.0 %)–Zn(3.0 %)–Bi(3.0 %) (рис. 5, б)				
2	93.97	0.65	2.92	2.46
3	93.64	2.10	3.04	1.22
4	94.16	0.59	3.00	2.25
6	21.08	6.03	3.06	69.83
8	31.90	5.42	3.01	59.67
10	32.72	6.64	2.94	57.70
Al(91.0 %)–Mg(3.0 %)–Zn(3.0 %)–Bi(3.0 %) (рис. 5, в)				
2	93.79	0.36	3.14	2.71
3	94.52	0.21	3.31	1.96
5	46.05	12.75	3.00	38.20
8	48.72	14.78	2.98	33.52
9	77.21	8.21	3.08	11.50

Следует отметить, что введение в алюминий –магний–висмутовые сплавы металла-модификатора цинка способствует образованию микро- и наноразмерной структуры за счет проявления эффекта расщипывания в системе Bi–Zn. Этим объясняется высокая эффективность цинка как метал-

ла-модификатора поверхности и, как следствие, реализация высокой реакционной способности алюминия в реакции выделения водорода из воды. Гетерогенное распределение алюминия, магния и висмута в глобулах, нанокластерах и наноструктурированных частицах приводит к образованию огромного числа наноразмерных гальванических элементов (ГЭ). Эти наноразмерные ГЭ обладают высоким значением ЭДС. Последнее обусловлено тем, что по данным [49] алюминий имеет электроотрицательный потенциал  $E_{Al^{3+}/Al}^0$ , равный  $-1.662$  В, магний — еще более электроотрицательный потенциал  $E_{Mg^{2+}/Mg}^0$ , равный  $-2.363$  В, а висмут имеет электроположительный потенциал  $E_{Bi^{3+}/Bi}^0$ , равный  $-0.200$  В, и, как следствие, ЭДС ГЭ, образующихся в исследуемых четверных сплавах Al–Mg–Zn–Bi и бинарных сплавах Al–Bi и Mg–Bi, имеют высокие значения. Так, ЭДС наноразмерного элемента Al–Bi равна:  $\Delta E = 0.200 - (-1.662) = 1.862$  В, а ЭДС Mg–Bi  $\Delta E = 0.200 - (-2.363) = 2.563$  В. Этим, наряду с другими приведенными выше факторами (наноструктурированный объем ЭАВ), также объясняется большая эффективность висмута и цинка как металлов-добавок, способствующих высокой реакционной способности алюминия и магния в реакции выделения водорода из воды по сравнению с другими металлами-активаторами (галлием, индием и др.) [4, 5]. Как следствие образования наноразмерных ГЭ с высоким значением ЭДС, коррозионное растворение сплава Al–Mg–Zn–Bi в воде с выделением водорода протекает с высокой скоростью. Скорость выделения водорода из воды при температурах  $200\text{--}325$  °С составляет  $2489\text{--}15486$  л  $H_2/(m^2 \cdot \text{мин})$ .

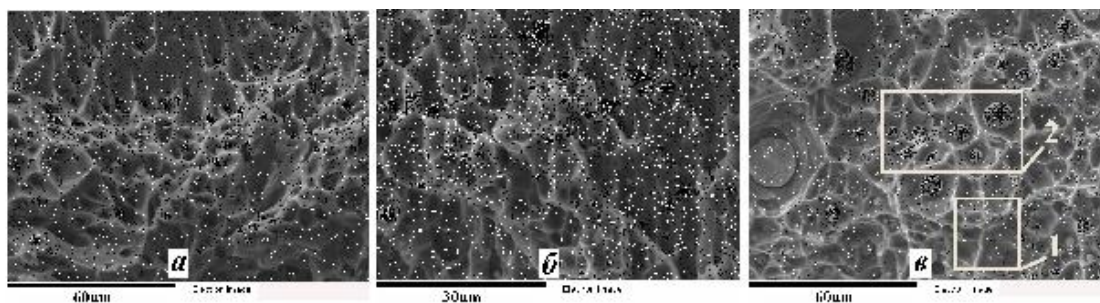


Рис. 6. Микроструктура свежих изломов сплава алюминия с 1.0 % мас. магния, активированного висмутом (1.0 % мас.) и модифицированного цинком (1.0 % мас.) (а); Al–Mg(1.0 %)–Zn(3.0 %)–Bi(93.0 %) (б); Al–Mg(3.0 %)–Zn(3.0 %)–Bi(3.0 %) (в), снятая в характеристическом излучении магния и висмута (характеристическое излучение магния показано белым цветом, а висмута — черным): 1 — наноструктурированная область сплава; 2 — глобулы в объеме сплава.

**ВЫВОДЫ.** Волюмометрическим методом при температурах 200—325 ° и давлениях до 200 атм определены кинетика и константы скорости взаимодействия с водой ЭАВ на основе четырехкомпонентных Al–Mg–Zn–Bi-сплавов. Рассчитаны энергии активации, равные 34.0—43.9 кДж/ моль, свидетельствующие о кинетических ограничениях скорости реакции. Предложен механизм коррозионного взаимодействия указанных ЭАВ с водой.

При проведении металлографических исследований установлено образование шарообразных глобул размером от 2 до 12 мкм, а также наноразмерной объемной структуры интерметаллидов  $Mg_3Bi_2$  и  $Al_3Mg_2$  и агрегатов алюминия, обогащенных висмутом. Установлено распределение элементов на поверхности свежих изломов исследованных сплавов.

**РЕЗЮМЕ.** Методом високотемпературної волюмометрії при високому тиску та температурах 200—325 °С вивчено кінетику і механізм взаємодії з водою алюмінію та магнію четвертої системи Al–Mg–Zn–Bi. Розраховано кінетичні параметри реакції (константи швидкості, енергії активації і ступені перетворення), а також запропоновано механізм корозійного розчинення активованих вісмутом алюмінію та магнію у воді з виділенням водню зі швидкістю 2489—15486 л/(м<sup>2</sup>·хв) у досліджуваному інтервалі температур. За допомогою растрового електронноскануючого мікроскопа JSM-6490 LV (Японія) встановлено, що при отриманні сплавів на основі алюмінію і магнію утворюються шароподібні глобули (2—12 мкм), а також нанорозмірна об'ємна структура сплавів Al–Mg–Zn–Bi, що складається з 5—12 наночасток інтерметалідів  $Mg_3Bi_2$  та  $Al_3Mg_2$ , а також агрегатів алюмінію, збагачених вісмутом. Елементний аналіз свіжих зломів зразків чотирьохкомпонентних сплавів Al–Mg–Zn–Bi заданого складу показав, що в цих сплавах утворені сферичні глобули, збагачені вісмутом і магнієм, а розподіл цинку є рівномірним.

**SUMMARY.** The kinetics and mechanism of interaction of aluminum and magnesium of the quaternary system Al–Mg–Zn–Bi with water have been studied by high-temperature volumetry at high pressures and temperatures of 200—325 °C. The kinetic parameters of the reaction (rate constants, activation energies and amounts of change) have been calculated, and a mechanism of the corrosion dissolution of bismuth-activated aluminum and magnesium in water with hydrogen evolution at a rate of 2489—15486 l/(m<sup>2</sup>·min) in the temperature range

in question proposed. Using a JSM-6490 LV scanning electron microscope (Japan), it has been found that when fabricating aluminum- and magnesium-base alloys, spherical globules (2—12 μm) and a nanosized bulk structure of Al–Mg–Zn–Bi alloys, consisting of 5—12 nm  $Mg_3Bi_2$  and  $Al_3Mg_2$  intermetallide nanoparticles, and bismuth-activated aluminum aggregates, are formed. An elemental analysis of hewly made factures of samples of four-component Al–Mg–Zn–Bi-alloys of predetermined composition showed that in that in these alloys, the spherical globule formed are rich in bismuth and magnesium, and that zinc distribution is uniform.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Субботин В.И. // Вестн. РАН. -2001. -71, № 12. -С. 1059—1068.
2. Велихов Е.П., Робинсон П. // Энергия: экономика, техника, экология. -2003. -№ 2. -С. 33—39; -№ 3. -С. 16—21.
3. Семенько К.Н. // Вестн. РАН. -1993. -63, № 10. -С. 885—887.
4. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
5. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. -Киев: Наук. думка, 2002.
6. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. // Рос. хим. журн. -2006. -№ 6. -С. 5—18.
7. Пятницкий Ю.И. // Теорет. и эксперимент. химия. -2003. -39, № 4. -С. 199—213.
8. Волков С.В., Козин Л.Ф., Омельчук А.О., Колбасов Г.Я. // Наук. вісн. Чернівецького ун-ту. Хімія. -2008. -Вип. 399—400. -С. 7—12.
9. Козин Л.Ф., Манілевич Ф.Д., Машкова Н.В. // Там же. -С. 83—85.
10. Cakanyildirim C., Guru M. // Int. J. Hydrogen Energy. -2008. -33. -P. 4634—4639.
11. Marrero-Alfonso E.Y., Beaird A.M., Davis T.A., Matthews M.A.. // Ind. Eng. Chem. Res. -2009. -48. -P. 3703—3712.
12. Brown H.C., Brown C.A. // J. Amer. Chem. Soc. -1962. -84. -P. 1493—1494.
13. Brown H.C., Brown C.A. // Chem. Eng. News. -1969. -40. -P. 49—50.
14. Прокопчик А.Ю., Вальсюнене Я.М., Кимтене Д.П. // Изв. АН Лит.ССР. Сер. Б. -1970. -63, № 4. -С. 27—35.
15. Прокопчик А.Ю., Вальсюнене Я.М. // Там же. -1971. -64, № 1. -С. 13—20.
16. Пат. 2260880, Россия. -Опубл. 30.06.2003.
17. Шейндлин А.Е., Жук А.З. // Рос. хим. журн. -2006. -№ 6. -С. 105—108.
18. Alinejad B., Mahmoodi K. // Int. J. Hydrogen. Energy. -2009. -30. -P. 1—5.
19. Годымчук А.Ю., Ильин А.П., Астанкова А.П. // Изв. Томского политехн. ун-та. -2007. -310, № 1. -С. 102—104.

20. Терехин М.В., Козлов А.Г., Низовский А.И. и др. // Рос. хим. журн. -2007. -№ 4. -С. 126—132.
21. Kravchenko O.V., Semenenko K.N., Bulychev V.M., Kalmykov K.B. // J. Alloys and Compounds. -2005. -397. -P. 58—62.
22. Czech E., Troczynski T. // Int. J. Hydrogen Energy. -2010. -35. -P. 1029—1037.
23. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой. -М.: Физматлит, 2002.
24. Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 11. -С. 3—9.
25. Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г. и др. // Там же. -2010. -76, № 1. -С. 3—11.
26. Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г. и др. // Там же. -2010. -76, № 11. -С. 5—15.
27. Фундаментальные проблемы водородной энергетики: Сб. науч. работ / Под ред. В.Д.Походенко, В.В.Скорохода, Ю.М.Солонина. -Киев: КИМ, 2010. -С. 9—37.
28. Kozin L.F., Volkov S.V., Goncharenko S.G., Daniltsev B.I. // NATO Int. Conf. "Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems" (CNCEHS'2010). -Yalta, Crimea, Ukraine, June 24—30, 2010.
29. Козин Л.Ф., Волков С.В., Гончаренко С.Г. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. -2011. -47, № 2. -С. 144—153.
30. Пат. № 35192 України, МПК C01B 3/02. -Опубл. 10.09.2008.
31. Пат. № 45778 України, UA МПК C01B 3/02. -Опубл. 25.11.2009.
32. Пат. 2031834 России, МКИ6 C 01 B 3/00, C 01 B 3/08. -Опубл. 27.03.1995.
33. А.с.1104896 СССР // C22 C21/00. -Открытия. Изобрет. -1984. -№ 27.
34. Pat. 4240829 USA, C22 C21/06. -Publ. 1979.
35. Обзор рынка алюминиевых раскислителей в России. -М.: ИнфоЛайн, 2009.
36. А.с.1358329 СССР, МКИ C01 F 7/04. -Открытия. Изобрет. -1985. -№ 45. -С. 245.
37. А.с.1192280 СССР, МКИ C01 F 7/04. -Там же. -1985. -№ 42. -С. 258.
38. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высококочистых металлов и металлоидов. -Киев: Наук. думка, 2003.
39. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А. // Журн. прикл. химии. -1990. -63, № 3. -С. 542—550.
40. Гопиенко В.Г., Черепанов В.П., Зотикова А.Н. и др. // Цвет. металлургия. -2000. -№ 1. -С. 65—68.
41. Волков С.В., Козин Л.Ф., Гончаренко С.Г., Данильцев Б.И. // Наук.-звітна сесія "Фундаментальні проблеми водневої енергетики". -Київ, 12—13 листопада 2008.
42. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А. // Укр. хим. журн. -1984. -50, № 1. -С. 9—15.
43. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А., Бударина А.Н. // Там же. -1984. -50, № 2. -С. 161—169.
44. Isherwood S.P. // Philosoph. Magazine. -1968. -17, № 147. -P. 561—574.
45. А.с.535364 СССР, МКИ C 22 C 21/00. -Открытия. Изобрет. -1976. -№ 42.
46. Hultgren R., Orr R.L., Anderson Ph.D., Kelley K.K. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. -John Wiley & Sons, Inc., 1963.
47. Козин Л.Ф. Физикохимия и металлургия высококочистой ртути и ее сплавов. -Киев: Наук. думка, 1992.
48. Козин Л.Ф. Физико-химические основы амальгамной металлургии. -Алма-Ата: Наука, 1964.
49. Справочник по электрохимии / Под. ред. А.М.Сухо-тина. -Л.: Химия, 1981.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев  
Институт геологических наук НАН Украины, Киев

Поступила 08.01.2014