

УДК 669.715.621.74:669.871.094.23;669.721.17

ДВА ТИПА ВОЗДЕЙСТВИЯ ГАЛЛИЯ НА АЛЮМИНИЙ

© 2023 г. В. М. Скачков^{а, *}, Л. А. Пасечник^а, С. А. Бибанаева^а,
И. С. Медянкина^а, Н. А. Сабирзянов^а

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: skachkov@iyim.uran.ru

Поступила в редакцию 26.03.2023 г.

После доработки 01.08.2023 г.

Принята к публикации 05.08.2023 г.

Исследовано влияние галлия на алюминий при их сплавлении в пределах растворимости галлия, для выявления влияния на свойства. Экспериментально определена скорость коррозии сплавов алюминия с 1, 2 и 5 ат. % содержанием галлия, которая составила 0.001, 0.00101 и 0.00062 г/м² · ч соответственно, что меньше, чем у чистого алюминия марки А99 – 0.0016 г/м² · ч. Определена скорость растворения этих сплавов в кислой и щелочной среде. Рентгенофазовый анализ показал однородность полученных сплавов. Изучена морфология сплавов алюминия с галлием, после воздействия агрессивной среды – раствор соляной кислоты. Показана возможность получения водорода и наноразмерного глинозема путем разложения воды активированным галлиевым сплавом алюминия. Активации галлиевым сплавом поверхности алюминия исходит согласно эффекту Ребиндера, в статье представлена морфология поверхности алюминия, обработанного сплавом Ga–Sn, наглядно демонстрирующая данный эффект. При использовании металлического галлия в контакте с алюминием для начала взаимодействия требуется нагрев до температуры выше 30°C (температура плавления галлия 29.7°C), температура плавления эвтектического состава 92Ga–8Sn – 20.0°C, что позволяет взаимодействию начинаться при комнатной температуре. При температурах около 4°C активированный алюминий может храниться длительное время. Качество водорода, полученного разложением воды должно быть выше, чем полученного за счет крекинга, а по стоимости близок к хорошо отработанной технологии электролиза воды и не более чем в 2 раза превышает стоимость его синтеза в результате крекинга углеводородов. Галлий и его жидкие сплавы нетоксичны, почти не взаимодействуют с водой, активируют алюминий, не позволяя образоваться защитной оксидной пленке, проникают в межзеренное пространство и алюминий легко вступает во взаимодействие с водой, образуя водород и гидроксид алюминия.

Ключевые слова: алюминий, водород, галлий, сплав, коррозия, активация

DOI: 10.31857/S0235010623060075, EDN: DIQQGN

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все чаще в качестве потенциального источника водорода рассматривается вода, разлагаемая, в частности алюминием и различными отходами алюминиевых сплавов [1–5]. В ИХТТ УрО РАН метод получения водорода разложением воды активированным алюминием запатентован еще в 2010 г. [6, 7], и качество такого водорода несопоставимо выше, чем полученного за счет крекинга, а водород по стоимости близок к хорошо отработанной технологии электролиза воды и не более, чем в 2 раза превышает стоимость его синтеза в результате крекинга углеводородов [8]. Галлий и его жидкие сплавы нетоксичны, почти не взаимодействуют с водой, зато смачивая, активируют алюминий, не позволяя образоваться защитной оксидной

пленке, проникают в межзеренное пространство и алюминий легко вступает во взаимодействие с водой, образуя водород и гидроксид алюминия. Количество получаемого с помощью 1 кг алюминия водорода из воды (теоретический расход 2 дм³) в пересчете на нормальные условия (101.3 кПа, 18°C) составляет 1.145 м³.

При использовании металлического галлия в контакте с алюминием для начала взаимодействия требуется нагрев до температуры выше 30°C (температура плавления галлия 29.7°C), температура плавления эвтектических составов галлиевых сплавов, °C: 92Ga–8Sn – 20.0; 79Ga–21In – 16.0; 66Ga–22In–12Sn – 10.5, что позволяет взаимодействию начинаться при комнатной температуре. Применение сплавов, содержащих олово, несколько увеличивает скорость разложения воды, примерно на 10%, а повышение температуры ускоряет реакцию многократно, и, т.к. при получении 2.89 кг гидроксида алюминия выделяется 3650.7 ккал тепла, то процесс этот саморазогревающийся [7]. Галлий хорошо растворяется в расплавленном алюминии (до 9 ат. %), но его влияние на свойства таких сплавов, на наш взгляд, изучено не полностью, что и послужило стимулом к дополнительному исследованию. Таким образом, целью работы стало рассмотрение влияния растворенного в алюминии галлия и нанесенного на поверхность алюминиевого слитка галлий-оловянного сплава, как наиболее перспективного для использования в качестве активатора алюминия, т.к. состоит только из 2-х компонентов, что снижает его стоимость и степень загрязнения образующегося глинозема.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Жидкий сплав на основе галлия (Ga–Sn) готовили смешением навесок чистых компонентов, помещали их в тигель и нагревали в муфельной печи Nabertherm L 9/11 до температуры немного выше температуры плавления наиболее тугоплавкого компонента – олова (231.9°C) с выдержкой при этой температуре не менее двух часов. Сплавы охлаждали до температуры, при которой эвтектика находится в жидком состоянии (25°C) и фильтровали через фильтр Шота (условный диаметр пор спеченного стекла 100 мкм).

Жидкие галлиевые сплавы на поверхность алюминия для его активации наносились путем втирания ватным тампоном до образования зеркальной поверхности. Сплавы Al–Ga, с содержанием галлия 1, 2 и 5 ат. %, готовили введением навески галлия в алюминиевый расплав при температуре 780°C, после перемешивания и выдержки в течении 20 мин отливались образцы массой 7–8 г со сторонами 2 × 2 × 0.7 см.

Скорость коррозии образцов исследовали гравиметрическим методом [10], подвергая их воздействию 15% водным раствором NaCl при комнатной температуре с последующей промывкой, сушкой и взвешиванием.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнен на дифрактометре ДРОН-2.0 (излучение CuK_α , интервал углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, шаг съемки 0.03°), идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки [9]. Морфологию поверхности исследуемых образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM–6390 LA, JEOL (коэффициент увеличения от 5 до 300000, разрешающая способность 3.0 нм при 30 кВ).

Элементный анализ сплавов проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на ELAN 9000 (Perkin Elmer, США). Составы образцов также подтверждались энергодисперсионным рентгеновским анализом (ЭДРА) на микроскопе JSM 6390 LA, JEOL с энергодисперсионным рентгеновским анализатором EX-23010BU (количественная ошибка анализатора составляет 1% при напряжении на катоде 20 кВ и размере фокального пятна 60 нм). В качестве экспресс-анализа сплавов Al–Ga применялся спектрометр рентгенофлуоресцентный (РФЛА) Delta Series DS–2000 (Innov-X Systems, Inc., США), с программным обеспечением InnovX's PC Software (v 2.5).

Таблица 1. Скорость коррозии алюминия в различных средах в зависимости от содержания галлия

Условия:	15% NaCl, 100°C	10% NaOH, 30–50°C	10% HCl, 30–80°C
Сплав	Скорость коррозии, г/м ² · ч		
Al–1 ат. % Ga	0.8757	192.66	6335.05
Al–2 ат. % Ga	0.0833	1069.62	5173.50
Al–5 ат. % Ga	0.5858	593.01	6681.48

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние галлия на алюминий и сплавы на его основе неоднозначно, например, если галлия в алюминиевых сплавах содержится 0.04–0.06%, то наблюдается повышение пластичности слитков на 20–40% [11], а поверхностный контакт металлических галлия и алюминия при температуре >30°C приводит к охрупчиванию последнего [7]. Для ответа на вопрос: как повлияет большое содержание галлия на алюминий, были приготовлены три Al–Ga сплава, с содержанием галлия, ат. %: 1, 2 и 5, исследовали их скорость коррозии, которая за 30 дней составила, г/м² · ч: 0.001, 0.00101 и 0.00062 соответственно (для сравнения была установлена скорость коррозии чистого алюминия марки А99 в аналогичных условиях – 0.0016 г/м² · ч). Таким образом, при введении галлия в алюминий коррозионная стойкость образцов повышается.

Далее условия для коррозии образцов были ужесточены, использовано три различных агрессивных среды, мас. %: а) нейтральная, 15% водный раствор NaCl при температуре кипения; б) щелочная, 10% раствор NaOH; в) кислая, 10% раствор HCl. Данные по скорости растворения представлены в табл. 1.

В кислой среде сплавы алюминия с галлием растворяются в 5–10 быстрее, чем в щелочной, в нейтральной среде оксидная пленка защищает сплавы Al–Ga, даже при температуре кипения водо-солевого раствора. Морфология поверхностей подвергнутых коррозии в солянокислом растворе образцов Al-1, 2 и 5 ат. % Ga представлена на рис. 1–3.

Согласно РФА в полученных сплавах галлий изоморфно растворен в алюминии по типу замещения. Алюминий и галлий не образуют соединений, как уже упоминалось максимальная растворимость галлия в алюминии (по диаграмме состояний) составляет 9 ат. %, выше этого содержания образуется сплавы эвтектического типа. Во всех сплавах алюминий и галлий определялись по карточкам: [89-2837] Al/(Aluminum) и [73-811] Ga/(Gallium) (рис. 4).

С увеличением содержания в алюминиевом сплаве галлия при воздействии щелочных и кислых растворов глубина проникновения коррозии возрастает, на поверхности по мере растворения алюминия концентрируется галлий, который в свою очередь ускоряет коррозию, проникая в межзеренное пространство и препятствуя образованию защитной оксидной пленки. У сплава с 1 ат. % Ga наблюдаются поверхности, не вступившие во взаимодействие, чем он отличается от более богатых галлием сплавов, разрозненные коррозионные участки за отмеренное время не успели объединиться. За то же самое время коррозия в сплавах с высоким содержанием галлия (2 и 5%) глубина и обширность растворенных участков превосходит 1%-й сплав. Светлые участки на фотографиях это обогащенные галлием области алюминиевого сплава, содержащих, по данным ЭДРА, 17–40 ат. % Ga.

Находясь в непосредственном контакте, твердые галлий и алюминий не проявляют активности в воде. Нанесение расплава галлия и галлиевых жидких сплавов на поверхность твердого алюминиевого слитка обычно проходит с осложнением, так как оксидная пленка препятствует смачиваемости. Это затруднение устраняется механи-

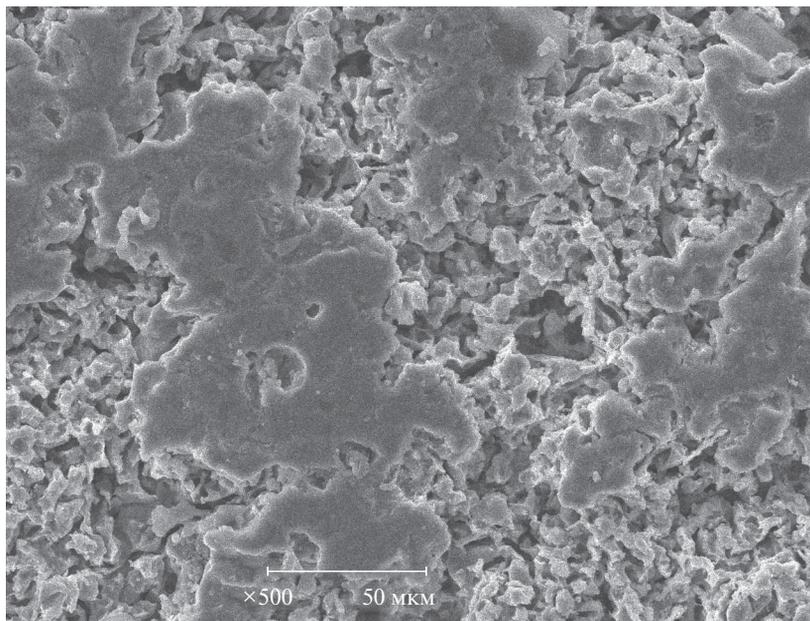


Рис. 1. Микрофотография поверхности после коррозии в кислом растворе сплава Al + 1 ат. % Ga.

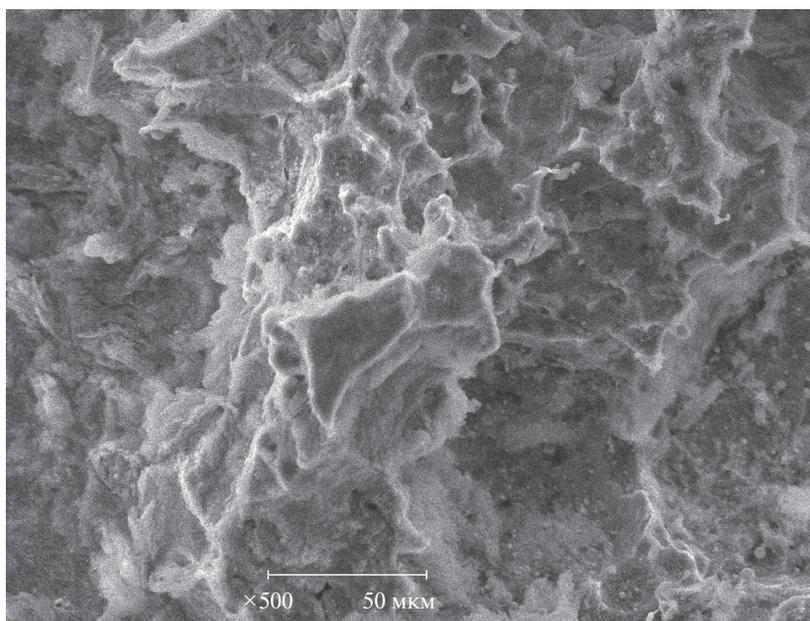


Рис. 2. Микрофотография поверхности после коррозии в кислом растворе сплава Al + 2 ат. % Ga.

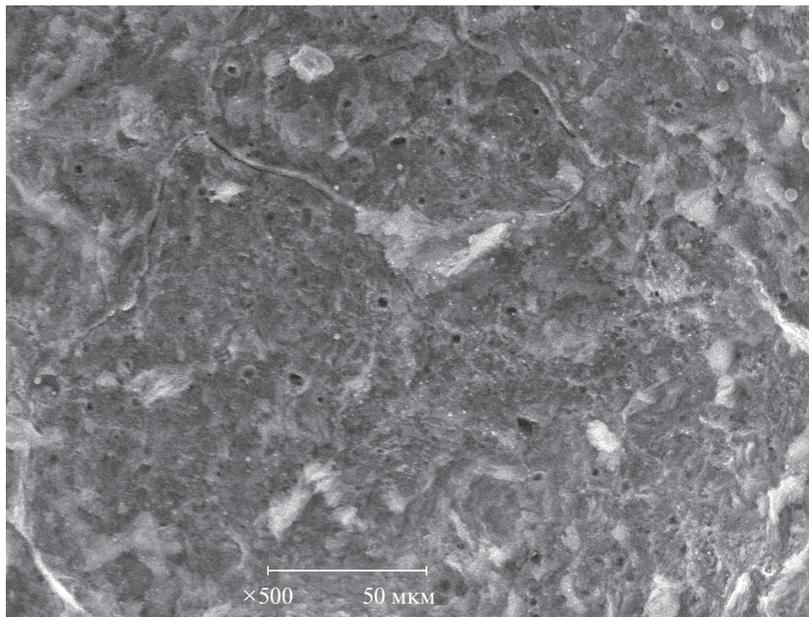


Рис. 3. Микрофотография поверхности после коррозии в кислом растворе сплава Al + 5 ат. % Ga.

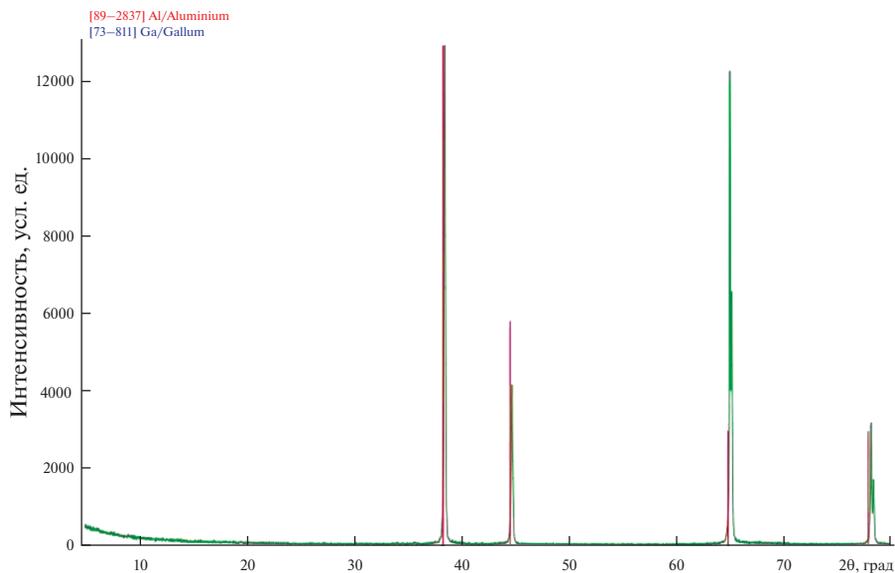


Рис. 4. Рентгенограмма сплава Al–1 ат. % Ga.

ческим или химическим путем, после чего жидкий галлий или галлиевый сплав растекается по поверхности и проникает в межзеренное пространство, разрушая целостность алюминия (рис. 5), эффект Ребиндера [12]. Свойства различных галлиевых сплавов, в том числе $^{92}\text{Ga}-8\text{Sn}$, подробно описаны в работе [13].

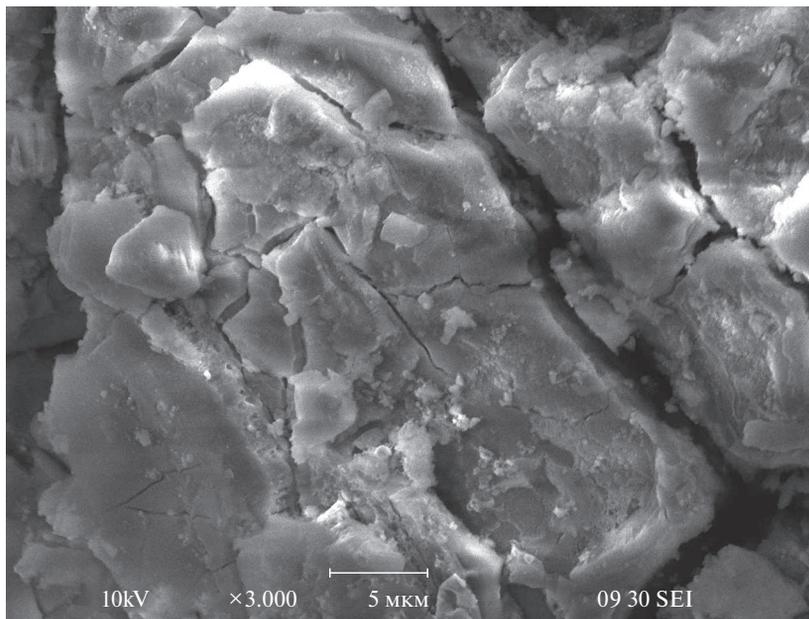


Рис. 5. Микрофотография поверхности алюминия, обработанного сплавом Ga–Sn.



Рис. 6. Фотография начала взаимодействия активированного алюминия с дистиллированной водой.

После погружения образца алюминия, покрытого жидким галлиевым сплавом (Ga–Sn), в воду, при температуре 25°C, которая выше температуры плавления эвтектического сплава 92Ga–8Sn (20°C), активированный участок алюминия сразу вступает во взаимодействие с водой (рис. 6).

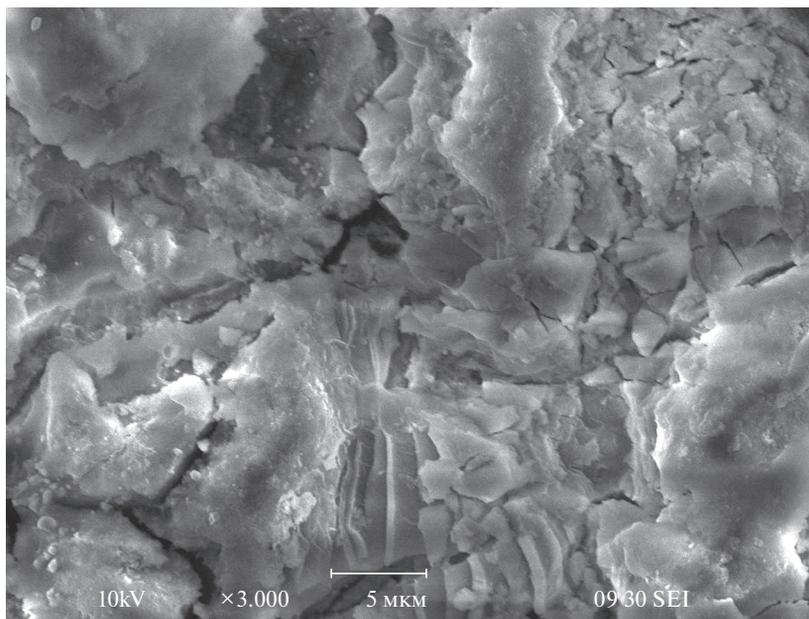


Рис. 7. Микрофотография поверхности алюминия, обработанного сплавом Ga–Sn через 1 мин взаимодействия с водой.

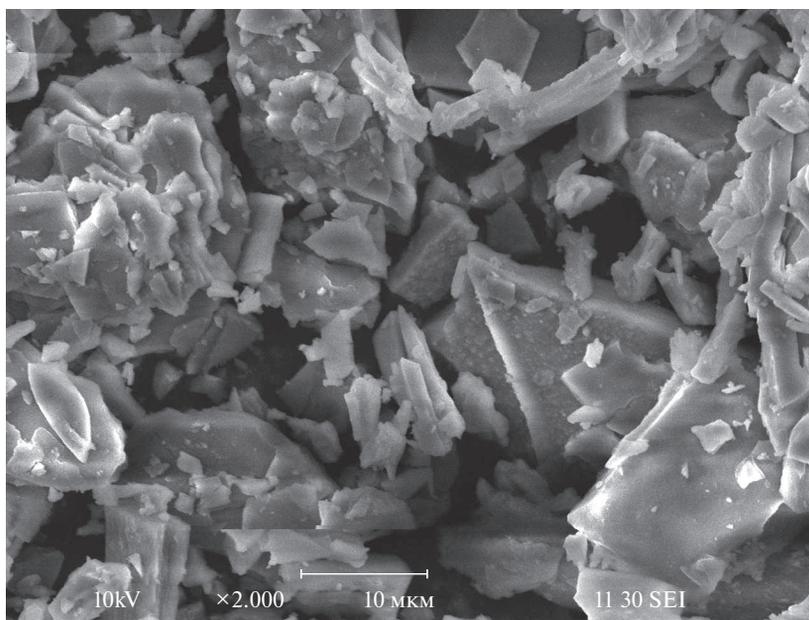


Рис. 8. Микрофотография подсушенного гидроксида алюминия.

Извлеченный через минуту образец стал очень теплым, несмотря на то, что вода заливалась комнатной температуры. Микрофотография поверхности образца после начала взаимодействия с водой представлена на рис. 7.

После погружения активированного алюминия в воду через 4 мин образец распался на отдельные фрагменты, полное прекращение реакции 10 г активированного алюминия с водой наступило через 15 мин. Остался гель гидроксида алюминия, осаждающийся на дне реактора. Микрофотография высушенного на воздухе гидроксида алюминия представлена на рис. 8.

Образец алюминия, покрытый сплавом Ga–Sn и помещенный в холодильник (температура 4°C), через год показал свою сохранившуюся активность, после разогрева в воде до комнатной температуры (25°C) активированный год назад алюминий начал взаимодействовать с водой и через короткое время прореагировал полностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что галлий, растворенный в алюминии до 5 ат. % не влияет на скорость коррозии, даже несколько ее снижает, так как встраивается в кристаллическую решетку α -Al и не вызывает поверхностных явлений. Галлий и его сплавы, нанесенные на поверхность алюминия, но находящиеся в твердом состоянии (например, при температуре 4°C) могут длительное время находиться практически в неизменном виде. В расплавленном состоянии галлий и сплавы на его основе в результате эффекта Ребиндера создают на поверхности алюминия активированные участки, способствующие взаимодействию металла с водой. Этот позволяет утилизировать алюминиевый лом, который по каким-либо причинам затруднительно перерабатывать другими способами, для получения водорода, также этот способ подходит для лабораторий, где нужны небольшие объемы водорода. Покрытый жидким галлиевым сплавом слиток алюминия или алюминиевого сплава можно хранить длительное время при комнатной температуре в герметичной, предпочтительно полиэтиленовой или похожей таре для предотвращения контакта с водой и водяными парами. Активированный галлий-оловянным сплавом алюминий сразу готов для разложения воды с получением водорода при температуре выше 20°C, т.к. сплав должен находиться в жидком состоянии. Алюминий, активированный чистым галлием, начинает взаимодействие с водой только при нагреве выше 30°C, что необходимо учитывать. Образующийся наноразмерный гидроксид алюминия пригоден для использования в химической или металлургической промышленности.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А19-119031890028-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meroueh L., Eagar T.W., Hart D.P. // *ACS Applied Energy Materials*. 2020. **3**. № 2. P. 1860–1868. <https://doi.org/10.1021/ACSAEM.9B02300>
2. Meroueh L., Neil L., Eagar T.W., Hart D.P. // *ACS Applied Energy Materials*. 2021. **4**. № 1. P. 275–285. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02175>
3. Virendrakumar G., Deonikar, Hern Kim. // *Applied Surface Science*. 2022. **578**. P. 152054. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152054>
4. Gabriella Amberchan, Isai Lopez, Beatriz Ehlke et al. // *ACS Applied Nano Materials*. 2022. **5**. № 2. P. 2636–2643. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c04331>
5. Sheng P., Zhang S., Yang J., Guan C., Li J., Liu M., Pan W., Wang Y. // *International Journal of Energy Research*. 2021. **45**. № 6. P. 9627–9637. <https://doi.org/10.1002/er.6486>
6. Яценко С.П., Скрыбнева Л.М., Шевченко В.Г. Способ получения водорода и химический реактор для его осуществления. Пат. 2397141 РФ. МПК C01B 3/08, B01J 7/00. Оpubл. 20.08.2010, Бюл. № 23.
7. Яценко С.П., Скачков В.М., Шевченко В.Г. Получение водорода разложением воды активированным алюминием // *Журн. прикладной химии*. 2011. **84**. № 1. С. 35–38.

8. Stojic D.L., Marceta M.P., Sovilj S.P., Miljanic S.V.S. // *J. Power Sources*. 2003. **118**. № 12. P. 315–319.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00077-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00077-6)
9. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1–47). (Release, 2016). Available at: www.url:https://www.icdd.com/pdf-2/ (дата обращения 25.05.2021).
10. Филатов А.А., Суздальцев А.В., Молчанова Н.Г., Панкратов А.А., Зайков Ю.П., Останина Т.Н. Коррозионное поведение сплавов и лигатур Al–Zr в растворе NaCl // *Бутлеровские сообщения*. 2018. **55**. № 8. С. 109–115.
11. Исследование влияния примесей, сопутствующих алюминию при его получении, на технологические свойства слитков из алюминия, деформируемых сплавов и регламентация содержания галлия, лития, кальция и скандия в алюминиевых сплавах. НИР. Шифр работы: 1139-020. ВНИИЦ. 1987. Инв. № 59955 (рег. № 0285. 0 079282).
12. Малкин А.И. Закономерности и механизмы эффекта Ребиндера // *Коллоидный Журн.* 2012. **74**. № 2. С. 239–256.
13. Яценко С.П., Пасечник Л.А., Скачков В.М., Рубинштейн Г.М. Галлий: Технологии получения и применение жидких сплавов: Монография. М.: РАН, 2020.

TWO TYPES OF GALLIUM EXPOSURE TO ALUMINUM

V. M. Skachkov¹, L. A. Pasechnik¹, S. A. Bibanaeva¹,
I. S. Medyankina¹, N. A. Sabirzyanov¹

¹*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

The effect of gallium on aluminum during their fusion is investigated. The corrosion rate of aluminum alloys with 1, 2 and 5 at % gallium content was experimentally determined, which was 0.001, 0.00101 and 0.00062 g/m² · h, respectively, which is less than that of pure grade A99 aluminum – 0.0016 g/m² · h. The rate of dissolution of these alloys in acidic and alkaline media is determined. X-ray phase analysis showed the homogeneity of the alloys under consideration. The morphology of aluminum alloys with gallium was studied, after exposure to an aggressive environment – a solution of hydrochloric acid. The possibility of obtaining hydrogen and nanoscale alumina by decomposition of water by activated gallium aluminum alloy is shown. Activation of the aluminum surface by gallium alloy occurs according to the Rebinder effect and the article presents a micrograph of the surface of aluminum treated with Ga–Sn alloy, clearly demonstrating this effect. When using metallic gallium in contact with aluminum, the interaction requires heating to a temperature above 30°C (the melting point of gallium is 29.7°C), the melting point of the eutectic composition 92Ga–8Sn is 20.0°C, which allows the interaction to begin at room temperature. At temperatures of about 4°C, activated aluminum can be stored for a long time. The quality of hydrogen obtained by decomposition of water should be higher than that obtained by cracking, and the cost is close to a well-developed technology of electrolysis of water and no more than 2 times the cost of its synthesis via cracking of hydrocarbons. Gallium and its liquid alloys are non-toxic, almost do not interact with water, activate aluminum, preventing the formation of a protective oxide film, penetrate into the intergranular space and aluminum easily interacts with water, forming hydrogen and aluminum hydroxide.

Keywords: aluminum, hydrogen, gallium, alloy, corrosion, activation

REFERENCES

1. Meroueh L., Eagar T.W., Hart D.P. // *ACS Applied Energy Materials*. 2020. **3**. № 2. P. 1860–1868.
<https://doi.org/10.1021/ACSAEM.9B02300>
2. Meroueh L., Neil L., Eagar T.W., Hart D.P. // *ACS Applied Energy Materials*. 2021. **4**. № 1. P. 275–285.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02175>
3. Virendrakumar G. Deonikar, Hern Kim. // *Applied Surface Science*. 2022. **578**. P. 152054.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152054>
4. Gabriella Amberchan, Isai Lopez, Beatriz Ehlke et al. // *ACS Applied Nano Materials*. 2022. **5**. № 2. P. 2636–2643.
<https://doi.org/10.1021/acsnm.1c04331>

5. Sheng P., Zhang S., Yang J., Guan C., Li J., Liu M., Pan W., Wang Y. // *International Journal of Energy Research*. 2021. **45**. № 6. P. 9627–9637. <https://doi.org/10.1002/er.6486>
6. Yatsenko S.P., Skryabneva L.M., Shevchenko V.G. Sposob polucheniya vodoroda i khimicheskiy reaktor dlya yego osushchestvleniya [A method for producing hydrogen and a chemical reactor for its implementation] Pat. 2397141 RF. IPC C01B 3/08, B01J 7/00. Published 20.08.2010, Bull. № 23. [In Russian].
7. Yatsenko S.P., Skachkov V.M., Shevchenko V.G. Polucheniye vodoroda razlozheniyem vody aktivirovannym alyuminiyem [Obtaining hydrogen by decomposition of water with activated aluminum] // *Zh. prikladnoy khimii*. 2011. **84**. № 1. P. 35–38. [In Russian].
8. Stojic D.L., Marceta M.P., Sovilj S.P., Miljanic S.V.S. // *J. Power Sources*. 2003. **118**. № 12. P. 315–319. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00077-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00077-6)
9. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). Available at: www.url:https://www.icdd.com/pdf-2/ (дата обращения 25.05.2021).
10. Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Molchanova N.G., Pankratov A.A., Zaikov Yu.P., Ostanina T.N. Korrozionnoye povedeniye splavov i ligatur Al–Zr v rastvore NaCl [Corrosion behavior of Al–Zr alloys and ligatures in NaCl solution] // *Butlerovskiyee soobshcheniya*. 2018. **55**. № 8. P. 109–115. [In Russian].
11. Issledovaniye vliyaniya primesey, soputstvuyushchikh alyuminiyu pri yego poluchenii, na tekhnologicheskiye svoystva slitkov iz alyuminiya, deformiruyemykh splavov i reglamentatsiya sodержaniya galliya, litiya, kal'tsiya i skandiya v alyuminiyevykh splavakh [Study of the influence of impurities accompanying aluminum during its production, on the technological properties of aluminum ingots, wrought alloys and regulation of the content of gallium, lithium, calcium and scandium in aluminum alloys]. R.&D. Work code: 1139-020. VNTITs. 1987. Inv. № 59955 (reg. № 0285. 0 079282). [In Russian].
12. Malkin A.I. Zakonomernosti i mekhanizmy effekta Rebintera [Patterns and mechanisms of the Rebinder effect] // *Kolloidnyy Zhurnal*. 2012. **74**. № 2. P. 239–256. [In Russian].
13. Yatsenko S.P., Pasechnik L.A., Skachkov V.M., Rubinshtein G.M. Tekhnologii polucheniya i primeneniye zhidkikh splavov [Gallium: Technologies for the production and application of liquid alloys]: Monograph. M.: RAN, 2020. [In Russian].