

УДК 669.71.871

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

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КОРРОЗИОННОГО РАСТВОРЕНИЯ В ВОДЕ АКТИВИРОВАННОГО ВИСМУТОМ АЛЮМИНИЯ**

Определены кинетические параметры: константы скорости, энергии активации коррозионного растворения алюминия, активированного висмутом в воде, в интервале температур 250—325 °С. Предложен механизм растворения активированного алюминия в воде с выделением водорода. Исследована микроструктура свежего излома алюминия, активированного висмутом, снятая с помощью электронно-сканирующего микроскопа марки ZEISS EVO 50XVP, установлено присутствие наноразмерных частиц висмута и глобул сплава висмут—алюминий в алюминий-висмутовой матрице.

Алюминий и его сплавы находят все большее применение для получения водорода из воды [1—5]. Для придания алюминию реакционной способности к воде его активируют введением добавок металлов, которые образуют с алюминием распадающиеся системы, ограниченные твердые растворы или эвтектики [1, 2, 6, 7]. Такие сплавы электроотрицательных металлов с добавками металлов-активаторов предложено называть энергоаккумулирующими веществами (ЭАВ) [1, 2]. Металлы-добавки по своему физико-химическому воздействию на реакционную способность алюминия к воде разделяют на два типа [1, 2, 6—8] — химический (галлий, литий, магний, редкоземельные металлы) и структурный (индий, таллий, олово, свинец, кадмий, цинк, ртуть ферросилиций и др.).

Структура алюминиевых сплавов зависит от температурного режима получения сплавов, строения диаграммы состояния Al-M<sub>i</sub> и скорости охлаждения сплавов [2, 5, 6]. Установлено, что при высоких скоростях охлаждения алюминиевых сплавов образуется мелкокристаллическая структура алюминия и других металлов вплоть до получения наноструктур [9, 10]. Причем реакционная способность активированного добавками металлов алюминия к воде тем выше, чем мелкокристаллическая структура образовавшегося сплава [6—9]. Можно полагать, что максимальную реакционную способность к воде и протеканию реакций



сопровождающихся выделением водорода, дол-

жны проявлять алюминиевые сплавы с наноструктурированной поверхностью и нанобъемной структурой образующегося ЭАВ. Поэтому важнейшей задачей при получении водорода в больших объемах с использованием ЭАВ из воды (пресной и морской) является установление закономерностей влияния кристаллической структуры ЭАВ на кинетику выделения водорода при контакте с водой.

В связи с интенсивно развивающимся мировым энергетическим кризисом и ростом цен на органические теплоносители, а также с ограниченностью их запасов, в США [11], Германии [12], Франции [1, 2], России [13] и других странах развиваются технологии получения водорода с использованием в качестве энергоносителей металлов, которые выполняют функции ЭАВ. Так, установлено [1—10], что растворение активированного алюминия, содержащего добавки металлов-активаторов и закристаллизованного в неравновесных условиях, обусловлено интенсивно развивающейся в воде межкристаллитной коррозией объемно неоднородных алюминий-галлиевых, алюминий-галлий-индиевых и других сплавов [1—5], поверхностные границы элементарных ячеек которых обогащены металлами-активаторами. Такое распределение металлов вытекает из расчета коэффициента распределения *K* для висмута, галлия и других металлов в алюминии [14].

Поэтому различие в концентрации добавок металлов-активаторов в ячейках кристаллической структуры активированного алюминия, как следует из данных [1, 2, 5—7], достигает больших величин. В связи с этим роль анода в образующихся

микрогальванических элементах выполняет алюминий, а катода — поверхности раздела зерен кристаллитов, обогащенных металлами-активаторами [2—16], особенно обладающими малым перенапряжением выделения водорода с высокими скоростями.

Цель данной работы — изучение кинетики и механизма взаимодействия алюминия, активированного висмутом, с водой, сопровождающегося выделением водорода [15].

Взаимодействие активированного алюминия с водой исследовали в реакторе высокого давления, снабженного датчиком ДТ-200Г, устройством для регистрации давления в виде кинетических кривых  $P_{H_2} - \tau$  с высокой точностью ( $\pm 0.8\%$ ) и регулировки температуры реактора с точностью до  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ . Рабочий объем реактора 100 мл. Исследуемый образец алюминия с точно измеренными поверхностью и весом помещали в стеклянную ампулу, наполненную аргоном при  $P=1$  ат, ампулу запаивали и закрепляли в специальном устройстве-держателе в реакторе. В реактор заливали 70 мл бидистиллированной воды. После достижения заданной температуры ампулу разрушали за доли секунд с помощью специального устройства, обеспечивая мгновенный контакт воды с образцом активированного алюминия. Скорость выделения водорода и его количество определяли из данных термографических кривых, регистрируемых с помощью потенциометра КСП-4, который отградуировали по реперным точкам давления водяного пара при заданной температуре с помощью датчика ДТ-200Г, приведенного к нормальным условиям.

Активированный алюминий получали в специальном реакторе в атмосфере аргона сплавлением при  $1000^\circ\text{C}$  с определенным точно заданным количеством висмута и алюминия. Сплавляли алюминий и висмут в алундовом тигле, теплоизолированным с помощью асбестового шнура и картона, в течение 20 мин, затем сплавы ЭАВ в течение 1–2 с разливали в графитовые изложницы с цилиндрическими отверстиями диаметром 9 мм. Для получения сплавов использовали алюминий марки А-99.5 и висмут Ви-0000 (99.9999 % мас. Ви). Методика эксперимента де-

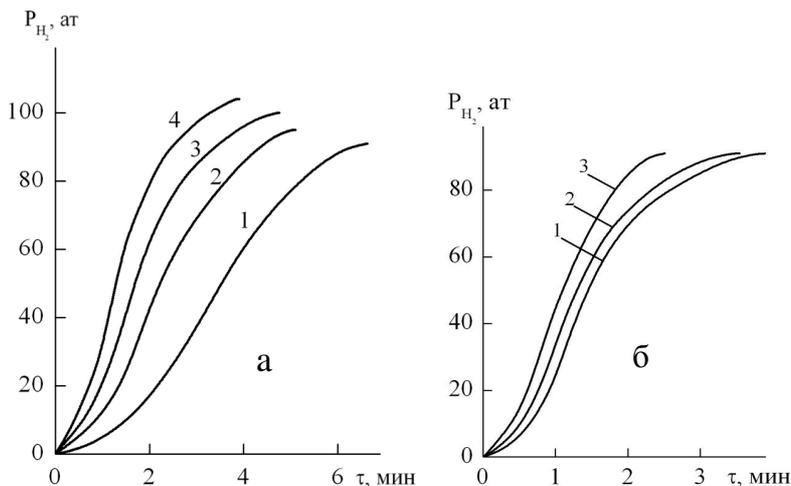
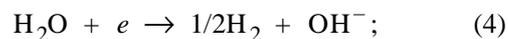


Рис. 1. Типичные кинетические кривые взаимодействия алюминия, активированного висмутом (5.0 % мас.), с водой при температурах,  $^\circ\text{C}$ : 1 — 250; 2 — 275; 3 — 300; 4 — 325 (а) и при температуре  $325^\circ\text{C}$  и разным содержании добавок висмута (б): 1 — 1.0; 2 — 3.0; 3 — 5.0 % мас.

тально описана в работах [15, 16].

Кинетические кривые коррозионного растворения алюминия, активированного висмутом, в воде при температурах  $250\text{--}325^\circ\text{C}$  приведены на рис. 1, а. На рис. 1, б представлены кинетические кривые при различных добавках висмута (1.0, 3.0 и 5.0 % мас.). Кривые имеют нечетко выраженный сигмовидный ход, указывающий на то, что алюминий-висмутовые сплавы не гомогенные из-за присутствия в алюминий-висмутовой системе эффекта расслаивания на  $\text{Al}_j$  и  $\text{Vi}_j$  [17, 18]. Сигмовидный ход характерен для топохимических реакций, протекающих с образованием и ростом зародышей фазы твердого продукта реакции, например, бемита, образующихся по реакции (2). При контакте активированного алюминия с водой происходит экзотермическая реакция коррозионного растворения с выделением водорода по следующим уравнениям:



с суммарной реакцией



где  $Q$  — тепловой эффект реакции коррозионного растворения активированного алюминия ( $\text{Al}^*$ ) в воде с образованием бемита. Стандартная энталь-

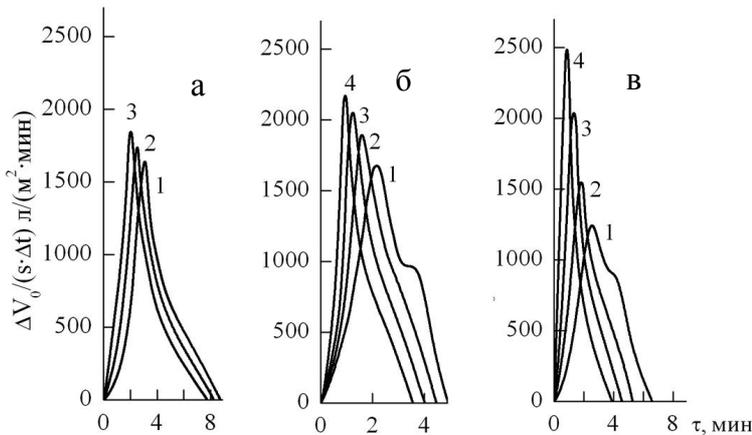


Рис. 2. Зависимость скорости выделения водорода от времени при взаимодействии алюминия, активированного добавками висмута, % мас.: 1.0 (а), 3.0 (б), 5.0 (в) при температурах: 1 — 250; 2 — 275; 3 — 300; 4 — 325 °С.

пия образования бемита равна  $\Delta H_{\text{обр AlOON}}^0 = -985$  кДж/моль, что свидетельствует об экзотермическом тепловом эффекте, сопровождающем коррозионное растворение алюминия. Из кинетических кривых (рис. 1) рассчитывали скорость выделения водорода в процессе взаимодействия активированного висмутом алюминия с водой из соотношения:

$$V_{\text{H}_2} = \Delta V_0 / S \cdot \Delta t, \quad (7)$$

где  $\Delta V_0$  — приведенный к нормальным условиям объем выделившегося водорода (в л) за время  $\Delta t$  (мин);  $S$  — поверхность исследуемого образца ( $\text{м}^2$ ).

Полученные кинетические кривые  $\Delta V/(S \cdot \Delta t)$  —  $\tau$  приведены на рис. 2. Как видно, они имеют сигмовидную форму и на ходе кривых проявляются индукционные периоды [15, 16]. В целом скорость взаимодействия активированного алюминия с водой зависит от температуры и содержания в сплаве висмута. Чем выше температура и больше содержание висмута в сплаве, тем за более короткий отрезок времени достигается максимальная скорость выделения водорода и растворения активированного алюминия.

При низкой концентрации добавок висмута и низких температурах протекает процесс равномерного растворения торцов ячеек микрокристаллов на поверхности алюминия с образованием пленки бемита  $\text{AlOON}$  по реакциям (3)—(6), затрудняющий доступ

воды и отвод газообразного продукта реакции — водорода от реакционной поверхности (рис. 1, а, кривая 1, реакции (2)—(6)), что в итоге приводит к проявлению индукционного периода и снижению скорости реакции выделения водорода. Для определения периода индукции и констант скоростей реакции коррозионного растворения ( $k_{\text{Al}^*}$ ) в воде рассчитывали степень превращения активированного алюминия ( $\alpha_{\text{Al}^*}$ ) из отношения фактически выделившегося водорода в текущий момент к конечному значению. Период индукции реакции определяли путем построения кривых в координатах  $\alpha_{\text{Al}^*}$ — $\tau$  и проведения касательной в точке перегиба сигмовидной кривой. Полученные зависимости  $\alpha_i$  от  $\tau$

приведены на рис. 3. Видно, что степень превращения  $\alpha_i$  является функцией температуры и концентрации висмута ( $C_{\text{Bi}}$ ). Причем степень превращения достигает единицы тем быстрее, чем выше температура и концентрация висмута в сплаве. Из зависимости степени превращения  $\alpha_i$  от времени  $\tau_i$  был определен период индукции процесса коррозионного растворения алюминия в воде. Так, период индукции для сплава алюминия с 3.0 % висмута при 250, 275, 300 и 325 °С составлял 1.6, 0.9, 0.8 и 0.6 мин соответственно (табл. 1).

Константы скорости реакции коррозионного растворения  $\text{Al}^*$  в воде рассчитывали по уравнению первого порядка для гетерогенной реакции

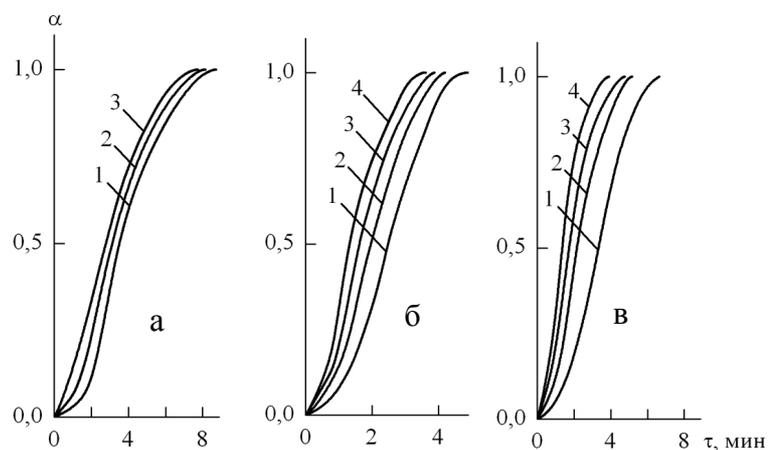


Рис. 3. Зависимость степени превращения  $\alpha_i$  от времени при взаимодействии с водой алюминия, активированного добавками висмута, % мас.: 1.0 (а), 3.0 (б), 5.0 (в), при температурах: 1 — 250; 2 — 275; 3 — 300; 4 — 325 °С.

Т а б л и ц а 1

Зависимость максимальных скоростей выделения водорода ( $v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$ ), времени их достижения ( $\tau_{\text{макс}}$ ), эффективных констант скорости ( $k^3$ ,  $\text{мин}^{-1}$ ), индукционного периода ( $\tau_i$ ) от температуры и значения энергии активации (кДж/моль) коррозионного растворения  $\text{Al}^*$  в воде

Кинетические параметры	T, °C				$E_a$ , кДж/моль
	250	275	300	325	
Al 99.0 %—Bi 1.0 %					
$v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$ , л/м <sup>2</sup> ·мин	СНА <sup>1</sup>	348	1474	1870	6.3
$\tau_{\text{макс}}$ , мин	СНА	3.0	2.5	2.0	
$k^3$ , мин <sup>-1</sup>	СНА	0.1929	0.206	0.2163	
$\tau_i$ , мин	СНА	1.9	1.6	1.4	
Al 97.0 %—Bi 3.0 %					
$v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$ , л/м <sup>2</sup> ·мин	1678	1898	2061	2188	6.9
$\tau_{\text{макс}}$ , мин	1.9	1.4	1.0	0.9	
$k^3$ , мин <sup>-1</sup>	0.351	0.382	0.403	0.429	
$\tau_i$ , мин	1.6	0.9	0.8	0.7	
Al 95.0 %—Bi 5.0 %					
$v_{\text{макс}}^{\text{H}_2}$ , л/м <sup>2</sup> ·мин	1256	1579	2083	2504	24.7
$\tau_{\text{макс}}$ , мин	2.5	1.7	0.9	1.0	
$k^3$ , мин <sup>-1</sup>	0.248	0.306	0.404	0.498	
$\tau_i$ , мин	2.1	1.1	0.8	0.6	

<sup>1</sup> СНА — сплав не активен.

$$\ln[1/(1-\alpha)] = k^3\tau - c, \quad (8)$$

где  $k^3$  — эффективная константа скорости гетерогенной реакции коррозионного растворения  $\text{Al}^*$  в воде;  $\tau$  — время, мин;  $c$  — постоянная интегрирования.

Полученные зависимости  $\lg[1/(1-\alpha)]$  —  $\tau$  в области температур 250—325 °C приведены на рис. 4, а, а величины константы скорости — в табл. 1, из которой видно, что значения констант скорости коррозионного растворения  $\text{Al}^*$  в воде имеют большие значения, в сотни раз превышающие скорость растворения алюминия в воде, соответствующую 8—24 г/(м<sup>2</sup>·сут) [19, 20].

Как следует из табл. 1, величины констант скорости зависят как от концентрации висмута ( $C_{\text{Bi}}$ ) в ЭАВ на основе алюминия, так и от температуры. Из температурной зависимости эффективных констант скорости ( $\ln k^3 - 1/T$ ) рассчитывали эффектив-

ные энергии активации по уравнению:

$$E_a = \text{tg } \alpha \cdot R \cdot 4.184 \cdot 10^3, \quad \text{кДж/моль}, \quad (9)$$

где  $\text{tg } \alpha = f(\ln k_i, 1/T_i)$ ;  $R$  — газовая постоянная, равная 2.987 кал/моль; 4.184 — коэффициент пересчета кал/моль в Дж/моль.

Приведенные в табл. 1 значения  $E_a$  свидетельствуют о том, что скорость коррозионного растворения алюминия в воде лимитируется диффузионными ограничениями. При взаимодействии  $\text{Al}^*$  с водой протекает растворение двух типов: равномерное растворение поверхности активированного алюминия и межкристаллитное по границам раздела зерен. Важнейшую роль при растворении активированного алюминия играют гальванические микроэлементы в системе  $\text{Al}|\text{вода}|\text{Bi}$ . Стандартные электродные потенциалы реакций



соответственно равны:  $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0} = -1.662$  В и  $E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0} = 0.200$  В [21]. Поэтому электрическое напряжение гальванического элемента  $\text{Bi}|\text{электролит}|\text{Al}$ , называемое электродвижущей силой (ЭДС), будет составлять  $U = E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0} - E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0} = 0.200 - (-1.662) = 1.862$  В. Полученное значение  $U$  свидетельствует о высокой величине ЭДС, что и обуславливает значительную скорость коррозионно-

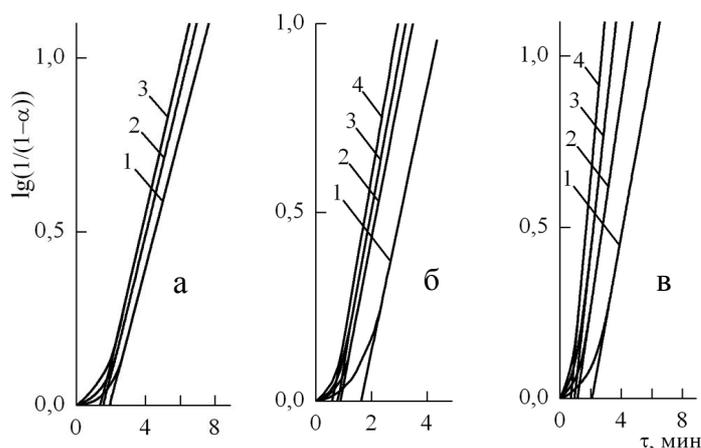


Рис. 4. Зависимость  $\ln[1/(1-\alpha)]$  от времени взаимодействия с водой алюминия, активированного добавками висмута, % мас.: 1.0 (а); 3.0 (б); 5.0 (в) при температурах: 1 — 250; 2 — 275; 3 — 300; 4 — 325 °C.

го растворения активированного висмутом алюминия в воде. Как видно из табл. 1, максимальная скорость растворения алюминия и выделения водорода по реакциям (3)—(6) составляет при 325 °С 1870 (1.0 % Вi), 2188 (3.0 % Вi) и 2504 (5.0 % Вi) л/(м<sup>2</sup>·мин) и достигает этих значений соответственно за 2.0, 0.7 и 0.6 мин. Следовательно, коррозионное растворение алюминия в воде протекает с высокой скоростью.

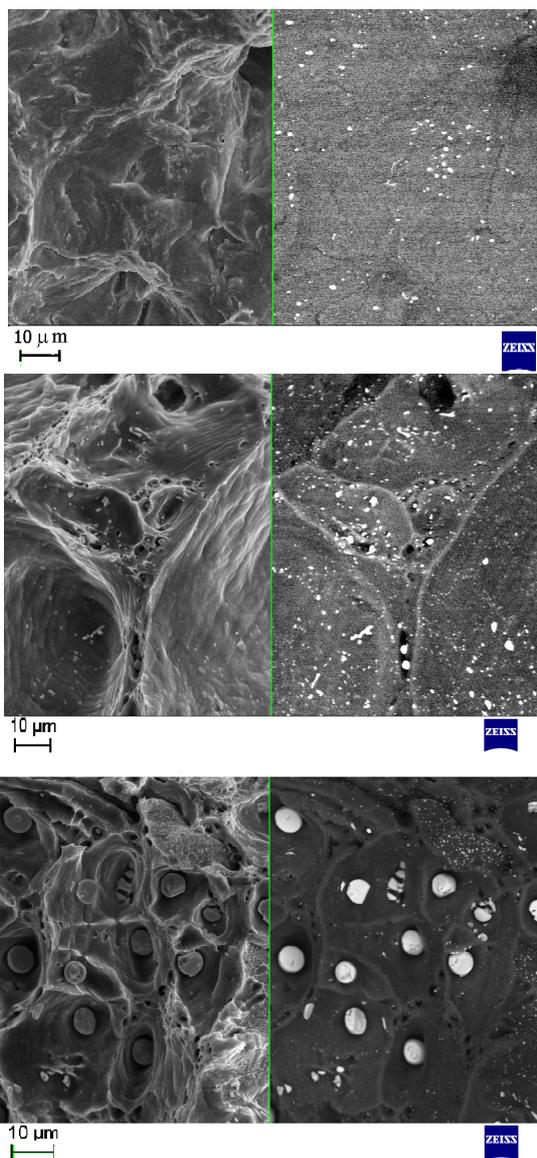


Рис. 5. Микроструктура свежего излома алюминия, активированного добавками висмута, % мас.: 1.0 (а); 3.0 (б); 5.0 (в) во вторичных (SEI) и отраженных (BEI) электронах при увеличении в 1000 крат (с разрешением 10 мкм).

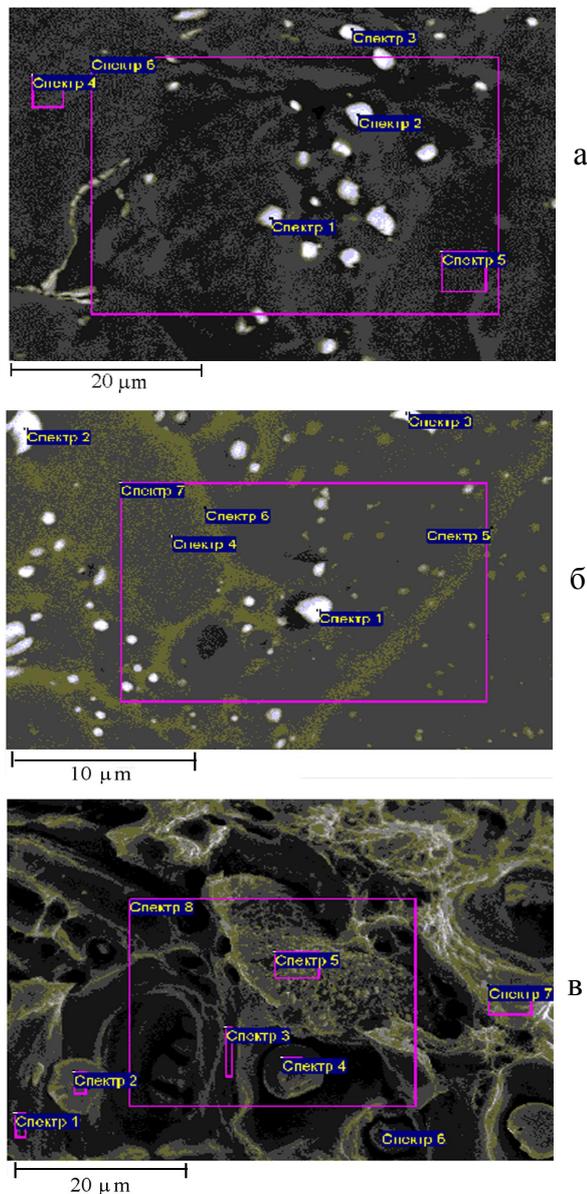


Рис. 6. Точки на поверхности свежего излома алюминия, активированного добавками висмута, % мас.: 1.0 (а); 3.0 (б); 5.0 (в), для которых выполнен элементный анализ методом рентгеноспектрального (INCA 450) анализа при увеличении в 500 (а,в) и 1000 крат (б) (с разрешением 20 (а,в) и 10 (б) мкм).

На рис. 5 и 6 приведена микроструктура свежего излома ЭАВ на основе алюминия, активированного висмутом, снятая на электронно-сканирующем микроскопе марки ZEISS EVO 50XVP, с использованием низкоэнергетических (НЭ) SEI и высокоэнергетических (BES) электронов. На них

отчетливо виден серый фон, представляющий собой вкрапления наноразмерных частиц висмута (50—100 нм) в матрице алюминия и нанокластеров, состоящих из 4—10 наночастиц висмута, содержащего алюминий. На этих рисунках хорошо видны белые пятна размером 1.2—1.5 мкм, отвечающие глобулам висмута, обогащенным алюминием. Количественный состав глобул, выявленных на поверхности свежего излома Al—Bi-сплава, анализировали методом рентгеноспектрального (INCA 450) анализа при увеличении до 5000—1000 крат (с разрешением 2—10 мкм).

Данные количественного анализа глобул и тонкодисперсных наноразмерных частиц приведены в табл. 2. Глобулы на поверхности излома сплава, отмеченные в виде точек 1, 2 и 3 на рис. 6, а, для которых проведен количественный анализ, содержат соответственно 59.40, 82.94 и 83.49 % мас. висмута и только 40.60, 17.07 и 16.51 % мас. алюминия. Следовательно, система Al—Bi, хотя и закристаллизованная с высокой скоростью, является неравновесной и неоднородной. Об этом также свидетельствуют данные рис. 6, б, в и табл. 2 для сплавов, содержащих 3.0 и 5.0 % мас. висмута. Растворимость висмута в жидком алюминии при 657 °С составляет 0.55 % ат. [14], что отвечает 0.007 % мас. Атомный диаметр висмута равен (3.26—3.40) Å. Поверхностное натяжение высокочистого алюминия (99.99 % Al) составляет при 700—750 °С 884 мН/м, а висмута — 375 мН/м [22]. В жидкой системе Al—Bi обнаружена высокая поверхностная активность висмута. При введении в 99.99 %-й алюминий 1.0, 3.0 и 5.0 % мас. висмута поверхностное натяжение, в соответствии с уравнением (12) [23]

$$\sigma_{\text{Al-Bi}} = 851 - 86.2 \ln(70.4C_{\text{Bi}} + 1), \quad (12)$$

где  $C_{\text{Bi}}$  — содержание Bi, % мас., уменьшается с 851 мН/м до 483.07, 389.18 и 345.31 мН/м, то есть на 43.2, 54.3 и 59.4 %. Такое значительное снижение поверхностного натяжения жидкого алюминий-висмутового сплава, очевидно, обусловлено межатомным взаимодействием с образованием растворимых  $\text{Al}_x\text{Bi}_y$ -кластеров и нанокластеров  $\text{Al}_n\text{Bi}$ . Атомный радиус алюминия равен 0.143 нм ( $d_{\text{Al}} = 0.286$  нм), а висмута — 0.170 нм ( $d_{\text{Bi}} = 0.340$  нм). Радиусы компонентов различаются на 15.88 % [24]. Электроотрицательность алюминия по Полингу составляет 1.61, а висмута — 2.02 эВ (различие в величинах электроотрицательности — 20.3 %) [24].

Т а б л и ц а 2

Элементный состав, полученный методом рентгеноспектрального (INCA 450) анализа, для точек на поверхности свежего излома алюминия, активированного добавками 1.0, 3.0 и 5.0 % мас. висмута

Спектр	Al	Bi	Сумма
Al 99.0 %—Bi 1.0 % (точки, указанные на рис. 6, а)			
1	40.60	59.40	100.00
2	17.07	82.94	100.00
3	16.51	83.94	100.00
4	100.00	0.00	100.00
Al 97.0 %—Bi 3.0 % (точки, указанные на рис. 6, б)			
1	23.42	76.59	100.00
2	29.12	70.88	100.00
3	78.95	21.05	100.00
5	89.90	10.11	100.00
Al 95.0 %—Bi 5.0 % (точки, указанные на рис. 6, в)			
1	90.63	9.37	100.00
2	7.57	92.44	100.00
3	96.05	3.95	100.00
5	63.36	36.64	100.00

Поэтому в системе Al—Bi не образуются ни интерметаллиды, ни твердые растворы, а лишь расслаивающиеся системы, требующие для полного смешения компонентов необычно высоких температур (1100 °С). Вследствие значительных различий физико-химических свойств висмут и алюминий образуют расслаивающуюся систему с ограниченной растворимостью компонентов как в твердом, так и в жидком состоянии. Гетерогенность бинарной системы Al—Bi обуславливает высокую реакционную способность к воде алюминия, активированного висмутом [25].

Таким образом, методом высокотемпературной волюмометрии изучена кинетика и механизм взаимодействия активированного висмутом алюминия с водой в интервале температур 250—325 °С. Рассчитаны кинетические параметры реакций и предложен механизм выделения водорода из воды активированным алюминием. Рассчитаны константы скорости, энергии активации и степени превращения активированного висмутом алюминия в бемит по реакции коррозионного растворения в воде с образованием водорода со скоростью 1700, 2200 и 2500 л/(м<sup>2</sup>·мин), при содержании металла-активатора 1.0, 3.0 и

5.0 % мас. висмута. С помощью электронного микроскопа ZEISS EVO 50XVP обнаружено, что при высокоскоростной кристаллизации алюминий-висмутосового сплава в его матрице висмут выделяется в виде глобул и вторых фаз наночастиц и нанокластеров, которые выполняют функции катодов в гальванических элементах с малым перенапряжением выделения водорода, обеспечивающих высокие скорости выделения водорода из воды.

**РЕЗЮМЕ.** Визначено кінетичні параметри: константи швидкості, енергії активації корозійного розчинення алюмінію, активованого висмутом у воді, в інтервалі температур 250—325 °С. Запропоновано механізм розчинення активованого алюмінію у воді з виділенням водню. Досліджено мікроструктуру свіжого розрізу алюмінію, активованого висмутом, зняту за допомогою електронно-скануючого мікроскопу марки ZEISS EVO 50XVP, встановлено присутність нанорозмірних частинок висмуту і глобул сплаву висмут—алюміній в алюміній-висмутовій матриці.

**SUMMARY.** Kinetic parameters: rate constants and activation energies of corrosive dissolution of bismuth-activated aluminium in water in a temperature range of 250—325 °C have been determined. A mechanism of dissolution of proposed. The microstructure of bismuth-activated aluminium has been determined with the aid of a ZEISS EVO 50XVP scanning electron microscope; the presence of bismuth nanoparticles and bismuth-aluminium alloy globules in the aluminium-bismuth matrix has been established.

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. -Киев: Наук. думка, 2002.
2. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
3. А.с. 618920 СССР, МКИ4 С 01 В 1/07. -Опубл. 14.03.1978; Бюл. изобрет. № 29.
4. А.с. 618921 СССР, МКИ4 С 01 В 1/07. -Опубл. 14.03.1978; Бюл. изобрет. № 29.
5. А.с. 535364 СССР, МКИ2 С 22 С 21/00. -Опубл.

- 15.11.1976; Бюл. изобрет. № 42.
6. Kozin L.F., Volkov S.V. Production of high-parameters hydrogen with application of energy-accumulating substances, European Hydrogen Energy conf., 2–5 Sept., 2003. -Alpexpo, Grenoble, France, Res.: С 01/20.
7. Kozin L.F. // VI Int. conf. "Hydrogen materials science and chemistry of metals hydrides", Katsiveli, Yalta, Ukraine, Sept. 2–8, 199. -Киев: ИПМ НАН Украины, 1999. -Р. 284—285.
8. Kozin L.F. Berezny Ye.O. Danil'tsev B.I. // VI Int. conf. "Hydrogen materials science and chemistry of metals hydrides", Katsiveli, Yalta, Ukraine, Sept. 2–8, 199. -Киев: ИПМ НАН Украины, 1999. -Р. 334—335.
9. А.с. 1512159 СССР, МКИ2 С 22 С 21/00. -Опубл. 01.06.1989; Бюл. изобрет. № 36. -С. 258.
10. Косторнов А.Г. Материаловедение дисперсных и пористых систем. В 2-х т. -Киев: Наук. думка, 2002.
11. Pat. 668714 США В2. -Prior. 27.01.2004.
12. Пат. 10258072 Германия. -Опубл. 11.12.2003.
13. Пат. 2260880 Россия С2. -Опубл. 20.09.2005.
14. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высококачественных металлов и металлоидов. -Киев: Наук. думка, 2003. -Т. 2.
15. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А., Бударина А.Н. // Укр. хим. журн. -1984. -50, вып. 2. -С. 161—169.
16. Козин Л.Ф., Сахаренко В.А. // Журн. прикл. химии. -1990. -26, вып. 3. -С. 542—551.
17. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 2-х т. -М.: Мир, 1996.
18. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. -М. Металлургия, 1973.
19. Шрайера Л.Л. Коррозия. Справочник -М.: Металлургия, 1981
20. Синяевский В.С., Вальков В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. -М.: Металлургия, 1974.
21. Milazzo G., Caroli S. Tables of standard Electrode Potentials. -New York; Toronto: John Wiley and Sons, 1979.
22. Нижненко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. Справочник. -М.: Металлургия, 1981.
23. Lang C. // Aluminium. -1973. -49, № 3. -S. 231—238.
24. Куликов И.С. Изотопы и свойства элементов. Справочник. -М.: Металлургия, 1990.
25. Пат. 35192 Украина (19) UA (51), МПК С01В 3/02 (2008). -Опубл. 10.09.2008.

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

Поступила 28.05.2009