

ВЛИЯНИЕ ПОЛИВАНАДАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ

УДК 546.32.33.881:546.62:669.094.3

В. Г. Шевченко, В. Л. Волков, В. И. Кононенко,
Г. С. Захарова, И. А. Чупова

Институт химии твердого тела УрО РАН, 620219 Екатеринбург

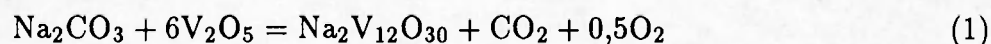
Методами термогравиметрии и рентгенофазового анализа изучено влияние поливанадатов и оксидных ванадиевых бронз щелочных металлов на процесс окисления порошкообразного алюминия. Установлен макроанизм ускорения окисления алюминия, в котором каталитически активным компонентом является расплав состава $\text{Na}_2\text{Al}_x\text{V}_{12}\text{O}_{31}$. Показано, что в качестве активатора может быть использован промежуточный продукт в технологии переработки ванадийсодержащих шлаков.

Скорость окисления алюминия, используемого в качестве горючего в составах конденсированных систем, зависит от наличия на его поверхности пленки продуктов взаимодействия с окружающей средой [1]. В работах [2, 3] отмечается, что повышение эффективности горения может проводиться в основном в двух направлениях: сплавление алюминия с более активными металлами и покрытие порошка пленкой металлов с более высокой, чем у алюминия, температурой плавления.

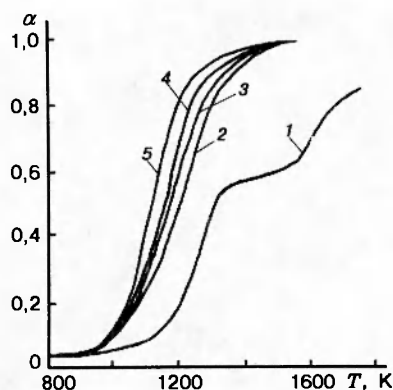
Представляется интересным и еще один путь интенсификации окисления металлических порошков — использование катализаторов, снижающих температуру воспламенения и увеличивающих скорость и полноту горения. Это рассматривалось в работе [4] на примере влияния оксида ванадия (V) на процесс окисления алюминия и других металлических порошков.

Цель настоящей работы — исследование процесса окисления порошка алюминия с добавками поливанадатов натрия и калия в качестве активаторов.

В опытах использовали порошок алюминия марки АСД-4, имеющий сферическую форму частиц с удельной поверхностью $0,58 \text{ м}^2/\text{г}$ и содержанием активного металла $98,8 \%$. Поливанадаты натрия и калия общей формулы $\text{M}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ синтезировали по методике [5] из водных растворов соответствующих метаванадатов марки ч. д. а. Оксидную ванадиевую бронзу (ОВБ) натрия состава $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30}$ синтезировали по керамической технологии согласно реакции



при температуре 873 К в атмосфере воздуха. Кроме того, использовали промышленный поливанадат натрия состава $\text{Na}_{0,7}\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot 7,4\text{H}_2\text{O}$, получаемый при гидрохимической переработке обожженных со щелочной добавкой ванадийсодержащих шлаков. Данный образец содержал около 5% примесей марганца, железа и других сопутствующих элементов исходного ванадийсодержащего сырья.



Зависимости степени окисления порошка алюминия от температуры при скорости нагрева 7,5 К/мин:

1 — исходный порошок алюминия; 2 — с добавкой 3% $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30}$; 3 — 3% $\text{Na}_{0,7}\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot 7,4\text{H}_2\text{O}$; 4 — 3% $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot 7,4\text{H}_2\text{O}$; 5 — 3% $\text{K}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Поливанадаты и ОВБ перед совмещением с алюминиевым порошком просеивали через сито с размером ячейки 0,63 мкм, что обеспечивало средний размер их частиц 20–30 мкм. Образцы для исследований готовили путем тщательного смешения исходных компонентов и отбора проб из навески большой массы.

Термический анализ исходных поливанадатов и их смесей с порошком алюминия проводили на дериватографе Q-1500 со скоростью нагрева 10 и 7,5 К/мин в тонкостенных корундовых тиглях тарельчатого типа. Навеска порошков составляла 15 мг, что при чувствительности весов 0,2 мг обеспечивало погрешность определения изменения массы менее 1,5%.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на установке ДРОН-УМ-1 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Согласно результатам измерений (рисунок) интенсивное окисление алюминия с добавками поливанадатов и ОВБ начинается при $T \sim 923$ К, что приблизительно на 250 К ниже, чем для исходного порошка АСД-4. При $T \approx 1273$ К степень окисления модифицированных порошков в расчете на оксид Al_2O_3 составляет $\sim 90\%$. Такие же результаты в случае АСД-4 получены при $T > 1773$ К. Согласно зависимости $\alpha(T)$ (см. рисунок), максимальная скорость окисления порошков с добавками поливанадатов наблюдается в интервале температур 1000–1300 К.

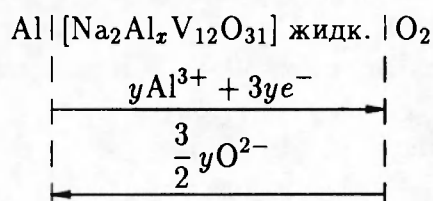
Термические свойства поливанадатов изучены в [5]. При $T \leq 473$ К происходит основная убыль массы поливанадатов гидратов, связанная с выделением кристаллогидратной воды. После этого (при $T = 613$ К) наблюдается изменение кристаллической структуры обезвоженного образца с образованием ОВБ натрия $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30}$, которое происходит с выделением кислорода. При последующем повышении температуры до 913 К образец плавится с одновременным поглощением кислорода.

Поливанадат калия ($\text{K}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) после дегидратации и изменения кристаллической структуры начинает плавиться при 803 К, из чего следует, что температуры плавления исследованных поливанадатов ниже температуры плавления алюминия. С появлением жидкой фазы модифицирующих добавок начинается их активное взаимодействие с поверхностью порошка алюминия. В отдельном эксперименте установлено, что расплавы поливанадатов мгновенно растекаются по поверхности и проникают внутрь подложки из спеченного корунда.

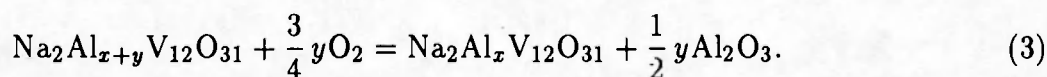
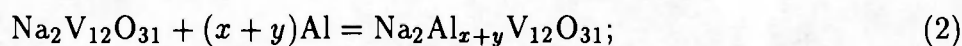
Согласно данным рентгенофазового анализа, в инертной атмосфере при $T \approx 950$ К алюминий взаимодействует с $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31}$ с образованием твердого раствора общей формулы $\text{Na}_2\text{Al}_x\text{V}_{12}\text{O}_{30}$, где $0 < x \leq 2$. При нагревании в воздухе данное соединение, как и

все ОВБ, плавится с поглощением кислорода. В результате взаимодействия $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30}$ с порошком алюминия при $T = 1073$ К в воздухе образуется жидкая фаза состава $\text{Na}_2\text{Al}_x\text{V}_{12}\text{O}_{31}$. В продуктах кристаллизации при $0 < x \leq 2$ обнаружена одна фаза со структурой ОВБ ($\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30}$), а при $x > 2$ появляется оксид $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, при температурах максимальной скорости окисления алюминия поливанадаты находятся в расплавленном состоянии и в равновесии с оксидом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Протекающие при этом процессы диффузии и реакции будут следующие:
диффузия:



реакции на границах фаз:



Следовательно, механизм ускоряющего действия поливанадатов или ОВБ щелочных металлов на кинетику окисления алюминия можно рассматривать как каталитический, при котором образуется неустойчивый (в присутствии кислорода) жидкий промежуточный комплекс состава $\text{Na}_2\text{Al}_{x+y}\text{V}_{12}\text{O}_{31}$. Он находится на границе $\text{Al} - \text{O}_2$ и окисляется по реакции (3) с образованием твердой фазы Al_2O_3 и жидкости $\text{Na}_2\text{Al}_x\text{V}_{12}\text{O}_{31}$, вновь способной растворять дополнительное количество алюминия. На начальной стадии, когда поверхность металла покрыта пленкой Al_2O_3 , активация окисления происходит за счет растворения ее в расплаве поливанадата или бронзы.

В этой связи следует отметить ошибочность выводов работы [4] о механизме действия оксида ванадия (V) на процесс горения алюминия. Авторы [4] считают, что при этом образуется и разлагается на Al_2O_3 и V_2O_5 метаванадат $\text{Al}(\text{VO}_3)_3$, существование которого при высоких температурах не обнаружено. Согласно нашим исследованиям, в смесях $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ на начальной стадии взаимодействия ($T = 720 \div 730$ К) наиболее вероятно образование ОВБ алюминия $\text{Al}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [5]. Это соединение неустойчиво в присутствии окислителя и плавится с образованием жидкой фазы V_2O_5 , содержащей при $T = 973$ К около 1% Al_2O_3 , и твердого оксида Al_2O_3 .

Следует также отметить, что некоторое отличие в активирующем действии поливанадатов натрия и калия вызвано, вероятно, тем, что поливанадат калия имеет более низкую температуру плавления и его активирующий эффект проявляется раньше. Меньшую активность проявила оксидная ванадиевая бронза $\text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{30}$, что скорее всего связано с отсутствием выделения активного кислорода при ее нагреве.

В качестве активатора (см. рисунок) может быть с успехом использовано самое дешевое соединение среди ванадиевых — поливанадат натрия гидрат, который является промежуточным продуктом в технологии получения соединений ванадия из ванадийсодержащих шлаков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08005а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Горение порошкообразных металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов и др. М.: Наука, 1972.
2. Мальцев В. М., Брейтер А. Л., Попов Е. Н. Физика аэродисперсных систем // Республ. межведомств. сб. Киев; Одесса: Выща шк., 1989. Вып. 32. С. 77–87.
3. Брейтер А. Л., Мальцев В. М., Попов Е. И. Пути модификации металлического горючего конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 1. С. 97–104.
4. Ромодинова Л. Д., Похил П. Ф., Каданер Э. С. О механизме действия добавок V_2O_5 на скорость горения составов на основе перхлората аммония и металлических горючих // Физика горения и взрыва. 1968. Т. 4, № 3. С. 330–333.
5. Волков В. Л. Фазы внедрения на основе оксидов ванадия. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987.

*Поступила в редакцию 18/VII 1995 г.,
в окончательном варианте — 19/XII 1995 г.*
