

**О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ДОБАВКИ V_2O_5
НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ СОСТАВОВ
НА ОСНОВЕ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ
И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ГОРЮЧИХ**

Л. Д. Ромоданова, П. Ф. Похил, Э. С. Каданер
(Москва)

С целью изучения механизма действия добавки V_2O_5 на скорость горения составов с окислителем NH_4ClO_4 и различными металлическими горючими измерялись скорости горения составов $NH_4ClO_4 + Fe$, $NH_4ClO_4 + Zn$, $NH_4ClO_4 + Cd$ и скорости горения этих же составов с добавкой 1% V_2O_5 в интервале давлений 1—120 $кг/см^2$. Опыты проводились в бомбе. Давление создавалось азотом. Размер частиц алюминия был $\leq 1 \mu$, железа, цинка, кадмия $\leq 50 \mu$, перхлората аммония 50—100 μ . Скорость горения измерялась с помощью фоторегистра.

Опыты показали, что добавка 1% V_2O_5 к составам $NH_4ClO_4 + Fe$, $NH_4ClO_4 + Zn$ не увеличивает их скорости горения, а эта же добавка, в том же количестве, к составу $NH_4ClO_4 + Cd$ увеличивает его скорость горения (рис. 1).

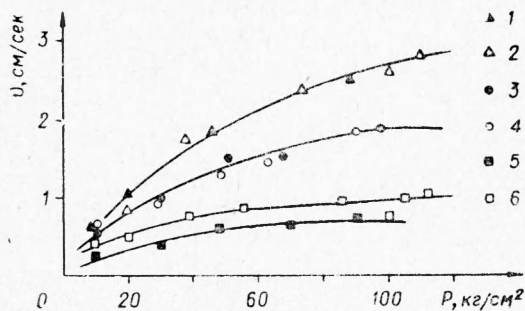


Рис. 1. Кривые зависимости скорости горения составов от давления:

1 — $NH_4ClO_4 + Fe$; 2 — $NH_4ClO_4 + Fe + 1\% V_2O_5$;
3 — $NH_4ClO_4 + Zn$; 4 — $NH_4ClO_4 + Zn + 1\% V_2O_5$;
5 — $NH_4ClO_4 + Cd$; 6 — $NH_4ClO_4 + Cd + 1\% V_2O_5$.

V_2O_5 действует на окисную пленку тех металлов, для которых критерий Пиллинга—Бэдворса α не сильно превышает 1, например, окисные пленки у металлов Al и Cd, и не действует на окисные пленки металлов, для которых α уже значительно превышает 1, например, окисные пленки у Zn и Fe и др. (см. таблицу).

Полученные нами результаты по изучению механизма действия добавки V_2O_5 на скорость горения составов на основе окислителя NH_4ClO_4 и горючих Cd, Zn, Fe подтверждаются в работе [2], где авторы отмечают, что при очень больших значениях α оксидный слой получает значительные внутренние напряжения, растрескивается и теряет защитные свойства, поэтому наибольшими защитными свойствами обладают окисные пленки, для которых α незначительно превышает 1.

Для металлов, у которых V окисла $< V$ металла, контакт металла с окружающей средой осуществляется главным образом через весьма развитые капилляры пористой окисной пленки. Для металлов, у кото-

рых V окисла $> V$ металла, контакт осуществляется путем диффузии частиц внутри кристаллической решетки окисной пленки.

Могут возникать также поры и трещины в пленке, вызванные, например, присутствием посторонних включений или отслаиванием окисной пленки вследствие больших внутренних напряжений в отдельных ее участках. Появление подобных изъянов в пленке может обнажать металл и облегчать ее контакт с окружающей средой.

Основная масса реагентов диффундирует через кристаллическую решетку окисной пленки.

При высокой температуре окисления металл может диффундировать наружу через слой окисла и при этом встречать диффундирующей во внутрь газ из окружающей среды. При высоких температурах, как считают некоторые авторы [3], происходит одновременно диффузия и через решетку и через границы зерен, а при температурах ниже $600^\circ C$ преобладает диффузия через границы зерен.

Представляет большой интерес механизм, по которому пятиокись ванадия оказывает ускоряющее влияние на процесс окисления металлов. Известно [4], что сплавы на основе железа, легированные ванадием в количестве нескольких процентов, показывают более высокую скорость окисления, чем сплавы аналогичного состава, но не содержащие ванадия; то же относится и к сплавам на основе Ni и Cr. В этих случаях вместо тонкой, плотно прилегающей к металлу окисной пленки образуется пористая, рыхлая, быстрорастущая окалина.

Пятиокись ванадия может взаимодействовать с окислами на поверхности металла и давать ванадаты. Происходящее при этом соответствующее изменение объема вызывает образование пористой, плохо связанной с металлом пленки. Причем для того, чтобы вызвать продолжительное ускорение процесса окисления, достаточны очень небольшие количества V_2O_5 [4].

Авторы [5, 6] провели химический анализ окисной пленки и обнаружили, что на поверхности раздела «металл-окисел» концентрация ванадия более высокая, чем его среднее содержание в пленке. В пленке ванадия было $\leq 5\%$.

Чтобы выяснить, каким образом происходит взаимодействие пятиокиси ванадия с окисной пленкой металлов и почему даже незначительные количества пятиокиси ванадия могут оказывать заметное влияние на скорость горения составов, нами был приготовлен чистый алюминий и алюминий с добавкой $0,5\% V_2O_5$. Большой процент V_2O_5 в алюминий ввести не удалось.

Из этих сортов алюминия была изготовлена проволока $\varnothing 0,3$ мм и получены на ней окисные пленки в пламени вольтовой дуги. Структура окисных пленок алюминия изучалась под микроскопом (увеличение в 6 раз).

Как видно из рис. 2, окисная пленка алюминия состоит из двух слоев: 1) наружного — белого цвета, пористой структуры и 2) внутреннего, непосредственно прилегающего к металлу, — серого цвета, плотного у чистого алюминия и с порами и изъянами у алюминия с добавкой.

Значения $\alpha = \frac{V_{\text{объем окиси}}}{V_{\text{объем металла}}}$ по

Пиллингу и Бэдворсу [1]

Металл	α	Металл	α	Металл	α
Na	0,55	Al	1,45	Cu	1,70
K	0,45	Pb	1,31	Ti	1,73
Li	0,58	Cd	1,32	Fe	2,06
Sr	0,69	Sn	1,33	Mn	2,07
Ba	0,78	Zr	1,45	Co	2,10
Ca	0,64	Zn	1,59	Cr	3,92
Mg	0,81	Ni	1,68	Si	2,04

Внутренний окисный слой у алюминия с добавкой V_2O_5 толще внутреннего окисного слоя алюминия без добавки примерно в 10 раз. Внешний окисный слой алюминия с добавкой тоньше внешнего окисного слоя алюминия без добавки.

Чтобы можно было судить о пористости окисных пленок алюминия, мы попытались определить сопротивление этих пленок в 0,7%-ном растворе пикриновой кислоты в спирте; раствор располагался над ртутью.

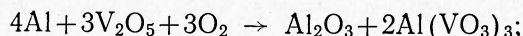


Рис. 2 Схема расположения слоев у чистого алюминия (а) и у алюминия с добавкой V_2O_5 (б). Наружная (1), и внутренняя (2) окисные пленки Al_2O_3 ; 3 — металл.

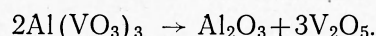
Выбранная нами методика определения сопротивления окисных пленок не дала ожидаемых результатов, так как в случае алюминия с добавкой V_2O_5 происходит отслаивание окисной пленки алюминия, а на границе «металл-окисел» образуется

$Al(VO_3)_3$, что искажает полученные результаты. На основе этих экспериментов, можно было судить только о толщине окисной пленки и об образовании на границе «металл-окисел» нового вещества. Как показал проведенный нами химический анализ, этим веществом оказался ванадат алюминия.

Жидкая пятиокись ванадия за счет капиллярных сил может проникать непосредственно к разделу фаз «металл-окисел», где и происходит ее взаимодействие с металлом. Последний частично превращается в окись, а частично в ванадат алюминия, как это видно из приведенных нами уравнений реакций:



в следующей регенеративной стадии идет разложение ванадата алюминия:



Пятиокись ванадия в расплавленном состоянии вновь воздействует на металл.

Предложенный нами механизм действия пятиокиси ванадия на скорость горения составов на основе окислителя перхлората аммония и металлических горючих, для которых α немного больше единицы, позволяет ответить не только на вопрос, каким образом пятиокись ванадия действует на окисную пленку металлов, но и на вопрос о том, почему пятиокись ванадия уже в малом количестве действует на окисную пленку.

ВЫВОДЫ

1. Добавка V_2O_5 действует на окисную пленку тех металлов, для которых критерий Пиллинга-Бэдворса α несильно превышает единицу. Введение в состав $NH_4ClO_4 + Cd$ добавки V_2O_5 в количестве 1% увеличивает скорость горения этого состава.

2. Добавка V_2O_5 не действует на окисную пленку металлов, для которых α значительно превышает единицу. Введение в составы $NH_4ClO_4 + Fe$, $NH_4ClO_4 + Zn$ добавки V_2O_5 в количестве 1% не увеличивает скорости горения этих составов.

3. Действие пятиокси ванадия на окисную пленку металлов проявляется на поверхности раздела «металл-окисел», где образуются ванадаты $Al(VO_3)_3$, $Cd(VO_3)_3$. Разлагаясь, они выделяют V_2O_5 , которая вновь воздействует на металл; происходящее при этом соответствующее изменение объема вызывает образование пористой, плохо связанной с металлом пленки.

4. Для увеличения скорости горения составов на основе перхлората аммония и горючих, для которых α немного превышает 1, достаточно введения очень небольших количеств пятиокси ванадия (от 0,5 до 2%), так как последняя в процессе реакции регенерируется.

*Поступила в редакцию
16/X 1967*

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Pilling, R. Bedworth. J. Inst. Met., 1923, 23, 534.
2. Г. В. Самсонов, К. И. Портной. Сплавы на основе тугоплавких соединений Оборонгиз, 1961.
3. П. Д. Данков, А. А. Кочетков, Н. А. Шишаков. Изв. АН СССР, 1942, 5, стр. 274.
4. У. Ростокер. Металлургия ванадия. ИЛ, 1959.
5. A. De S. Brasunas, N. Grant. J. Trans. Am. Soc. Metals, 1952, 44, 117.
6. F. C. Monkman, N. Grant. J. Corrosion, 1953, 9, 460.