

文章编号: 1006-9941(2018)05-0422-04

# 氢化镁对金属混合物最小点火能的影响

赵金钢<sup>1</sup>, 李玉艳<sup>1</sup>, 刘大斌<sup>1</sup>, 徐森<sup>1,2</sup>, 潘峰<sup>1,2</sup>

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏南京 210094; 2. 国家民用爆破器材质量监督检验中心, 江苏南京 210094)

**摘要:** 为了研究氢化镁( $MgH_2$ )含量对铝(Al)/硼(B)混合体系点火性能的影响,以Al粉为基质,B粉为高能金属添加剂与金属氢化物 $MgH_2$ 为活性金属添加剂,采用机械混合方式,制备了一种新型三元高能含氢金属燃料。采用1.2 L Hartmann管装置对Al、B、氢化镁( $MgH_2$ )的最小点火能(MIE)进行了测试,并对不同 $MgH_2$ 含量下的二元金属混合物(Al- $MgH_2$ 、B- $MgH_2$ )以及对不同B和 $MgH_2$ 含量下的三元金属混合物Al-B- $MgH_2$ 的MIE进行了对比研究。结果表明,Al、 $MgH_2$ 的MIE较低,分别为80~100 mJ、5~10 mJ,B的MIE较高,大于1000 mJ;随着混合物中 $MgH_2$ 含量由10%增加到30%,Al- $MgH_2$ 、B- $MgH_2$ 的MIE分别由50~70 mJ、大于1000 mJ,降低到10~20 mJ、480~500 mJ。随着三元混合物Al-B- $MgH_2$ 中B含量由25%减少到10%,其MIE也由700~800 mJ降到20~30 mJ,并且B含量一定时, $MgH_2$ 含量的增加,能明显地降低Al-B- $MgH_2$ 的MIE;B粉含量降低到10%时,Al-B- $MgH_2$ 混合金属粉的MIE保持在20~40 mJ范围内。

**关键词:** 高能含氢固体燃料; 金属混合物; 1.2 L Hartmann管装置; 最小点火能(MIE)

中图分类号: TJ55; TQ56

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.05.008

## 1 引言

金属粉具有较高的燃烧热值,因此常作为高能固体推进剂和各种含能金属添加剂<sup>[1-5]</sup>。Al粉作为常见的含能金属粉之一,具有燃烧热值高、燃烧温度高、成本低等优点,广泛应用于烟火、固体推进剂、火炸药以及火工药剂之中。因此国内外学者对Al粉的燃爆特性进行了深入研究<sup>[6-10]</sup>。

与Al粉相比,B粉具有更高的质量热值( $58810 J \cdot g^{-1}$ ),是Al粉热值的1.9倍,但其难以点燃的特性却影响了B粉在推进剂中的应用<sup>[11]</sup>。Young G等<sup>[12]</sup>认为B颗粒表面的氧化层影响了B粉颗粒的燃烧,并对B粉燃烧过程进行了研究分析。Ulas A等<sup>[13]</sup>在 $CH_4/NF_3/O_2/N_2$ 等气体的存在下对B粉的燃烧机理进行了研究。Foelsche R O等<sup>[14]</sup>分析了不同压力下B粉的点火温度、点火延时和燃烧过程。

因此,若要提高B粉的燃烧效率,降低其最小点

火能,进而提高固体推进剂的燃烧效率、增加其比冲,则需要向B粉中添加一定量的、高活性的助燃剂<sup>[15]</sup>。张勤林等<sup>[16]</sup>通过向B粉中添加镁粉来提高B的燃烧效率,但效果有限。在一些火炸药、乳化炸药和金属燃料中添加 $MgH_2$ 可以有效地提高炸药的敏感程度,提高混合物的燃烧效率,降低其点火能量<sup>[17]</sup>。Khalil Y F<sup>[18]</sup>对一些金属氢化物 $NaAlH_4$ 、 $AlH_3$ 、 $LiBH_4$ 、 $MgH_2$ 的最小点火能进行了测试。Chen Y等<sup>[19]</sup>对新型含氢合金的粉尘爆炸特性进行了研究,结果表明 $MgH_2$ 的添加能够有效地降低合金的最小点火能。但是从金属混合物组分的角度分析 $MgH_2$ 含量对金属混合物的最小点火能的影响的研究却少见报道,因此有必要对不同组成金属混合物的最小点火能进行测试,分析不同 $MgH_2$ 含量对金属混合物的最小点火能的影响。

本研究利用1.2 L Hartmann管系统测试了Al粉、B粉、 $MgH_2$ 及其混合物的最小点火能,分析了 $MgH_2$ 含量对Al- $MgH_2$ 、B- $MgH_2$ 及Al-B- $MgH_2$ 金属混合物的最小点火能的影响规律,为高能含氢金属混合燃料的配方研究提供参考。

## 2 实验部分

### 2.1 试验样品

Al粉、B粉、 $MgH_2$ 粉均购于天元化工,含水量均

收稿日期: 2017-06-19; 修回日期: 2017-08-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(11572329),国家自然科学基金青年项目(11602238,11702265)

作者简介: 赵金钢(1992-),男,硕士研究生,主要从事粉尘爆炸方面的研究。e-mail: 1354510295@qq.com

通信联系人: 潘峰(1971-),男,副教授,博士,主要从事含能材料和应用化学的研究。e-mail: 863153828@qq.com

低于 1%。用 Malvern Mastersizer 2000 激光粒度分析仪对 Al 粉、B 粉、MgH<sub>2</sub> 进行了粒度分析,结果如图 1 所示。根据粒度分析结果可知,Al、B、MgH<sub>2</sub> 三种金属粉的大部分颗粒直径均在 0~10 μm,中位径分别为 5.762,1.670,3.250 μm。

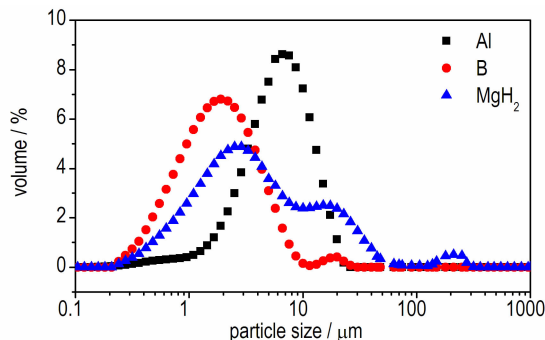


图 1 Al、B、MgH<sub>2</sub> 粉尘的粒径分布图

Fig.1 Particle size distribution of dusts particles of Al, B, MgH<sub>2</sub> powders

对 Al、B、MgH<sub>2</sub> 三种金属粉采用机械混合的方式进行处理,按照不同的组分比例将三种金属粉进行混合形成 Al-MgH<sub>2</sub>、B-MgH<sub>2</sub> 二元金属混合物以及 B-Al-MgH<sub>2</sub> 三元金属混合物,对其进行最小点火能的测试。

### 2.2 Hartmann 管最小点火能测试装置

利用 MIKE 3 型 Hartmann 管最小点火能测试装置,根据 ASTM:E2019 标准对 Al 粉、B 粉、MgH<sub>2</sub> 及其混合物进行最小点火能的测试<sup>[20]</sup>。实验装置如图 2 所示,由一个体积为 1.2 L 的竖直燃烧管、高压分散系统、点火系统、控制系统组成。

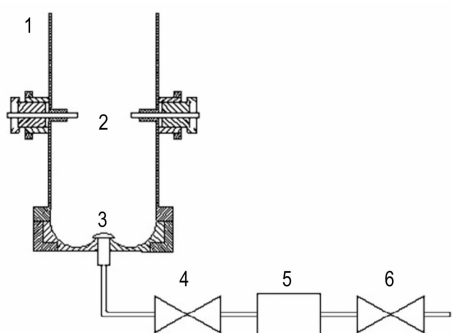


图 2 Hartmann 管最小点火能测试装置

1—燃烧管, 2—点火电极, 3—喷嘴, 4—粉尘喷射阀, 5—储气罐, 6—进气阀

Fig.2 Hartmann tube apparatus for measuring the minimum ignition energy (MIE)

1—combustion tube, 2—ignition electrodes, 3—nozzle, 4—powder injection valve, 5—gas tank, 6—air inlet valve

称取一定量的样品放在 Hartmann 管底部的喷嘴周围,然后通过高压气流将样品吹起,形成均匀的粉尘云,最后通过 Hartmann 管中下部的电极释放出电火花将粉尘云点燃。粉尘云的最小点火能  $E_{min}$  位于连续 10 次试验均未点燃的最大能量值  $E_1$  和连续 10 次试验中至少有一次点燃的最小能量值  $E_2$  之间,即:

$$E_1 < E_{min} < E_2$$

本试验在在环境温度为  $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,湿度为 30%、点火延时为 60 ms、喷粉压力为 0.7 MPa,电极两端充电电压为 8 kV,电极间隙为 6 mm 的条件下,对 Al 粉、B 粉、氢化镁及三者不同比例的金属混合物进行最小点火能的测试。

## 3 结果与讨论

### 3.1 Al、B、MgH<sub>2</sub> 的最小点火能

对 Al、B、MgH<sub>2</sub> 的最小点火能进行试验,其结果见表 1。由表 1 可以看出,MgH<sub>2</sub> 的最小点火能最小,B 粉的最小点火能最大,Al 粉的最小点火能介于二者之间。

表 1 Al、B、MgH<sub>2</sub> 金属粉的最小点火能

Table 1 The MIE of Al, B and MgH<sub>2</sub> powders

sample	$E_{min}$ / mJ
Al	80-100
B	>1000
MgH <sub>2</sub>	5-10

金属粉的最小点火能量与其燃烧机理息息相关,反应活性越高,越易于点燃,其最小点火能也越低<sup>[21]</sup>。

MgH<sub>2</sub> 在燃烧过程中,释放出的 H<sub>2</sub> 与氧气发生反应,而气体反应的速度、温度均要高于固体粉尘颗粒,进一步加快了整体的反应速度,最终形成火焰,并传播下去。MgH<sub>2</sub> 的燃烧效率最高,因此其最小点火能最小。

Al 粉颗粒表面有一层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的薄膜覆盖,电极两端产生的电火花释放热量首先将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层液化,氧气便可以通过液化膜与 Al 粉颗粒内核进行反应;随着温度的升高,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜、Al 核开始气化,与氧气反应产生火焰,进一步提高了反应区域的温度,加速了粉尘的分解,促进了火焰的传播,因此 Al 粉的最小点火能相对较低。

B 粉燃烧的过程可以分为两个阶段<sup>[22]</sup>: 第一个阶段 B 粉主要依靠热对流与热辐射进行加热,直至氧化层由固态转化为液态并蒸发为气体;第二个阶段则

是裸露的 B 粒子直接与氧化物进行反应。但 B 粉因其表面的  $B_2O_3$  氧化薄膜和 B 粉颗粒具有较高的气化温度, 分别为  $2043\text{ }^\circ\text{C}$  和  $3658\text{ }^\circ\text{C}$ ; 同时  $HBO_2$  的生成, 降低了燃烧过程所释放的能量<sup>[23]</sup>, 因此 B 粉无法点燃, 故其最小点火能最大。

### 3.2 Al-MgH<sub>2</sub> 与 B-MgH<sub>2</sub> 二元混合金属粉的最小点火能

Al-MgH<sub>2</sub> 与 B-MgH<sub>2</sub> 二元混合金属粉的最小点火能测试结果见表 2。

表 2 Al-MgH<sub>2</sub> 与 B-MgH<sub>2</sub> 二元混合金属粉的最小点火能

Table 2 The MIE of binary metal powder mixtures Al-MgH<sub>2</sub> and B-MgH<sub>2</sub>

$m_{Al}(m_B) / m_{MgH_2}$	$E_{min} / \text{mJ}$	
	Al-MgH <sub>2</sub>	B-MgH <sub>2</sub>
90 : 10	50-70	>1000
80 : 20	20-30	>1000
70 : 30	10-20	480-500

由表 2 可知, 随着 MgH<sub>2</sub> 含量的增加, 两种混合金属粉的最小点火能均有不同程度的降低。MgH<sub>2</sub> 对金属混合物点火能的影响机理可能为: 在点火过程中, Al、B 颗粒发生燃烧反应的区域温度随时间逐渐升高, 进而形成一个高温区域, 即为热点<sup>[24]</sup>。MgH<sub>2</sub> 在反应过程中释放的氢气进入热点之后, 达到爆炸极限即发生爆炸, 产生的高温又提高了粉尘颗粒的反应速率, 释放出更多热量。因此 MgH<sub>2</sub> 与 Al、B 之间的相互作用在不同程度上降低了 Al-MgH<sub>2</sub> 与 B-MgH<sub>2</sub> 混合金属粉的最小点火能。

由此可见, MgH<sub>2</sub> 作为金属添加剂对 Al 粉、B 粉的点燃均有促进作用, 能降低其点火能量, 但 MgH<sub>2</sub> 含量对 B 粉最小点火能量的影响要大于 Al 粉。

### 3.3 Al-B-MgH<sub>2</sub> 三元混合金属粉的最小点火能

Al-B-MgH<sub>2</sub> 三元混合金属粉的最小点火能测试结果见表 3。由表 3 可知, 三种金属的比例不同, 相对应的最小点火能量差异很大。三元混合金属粉中 B 含量较高时, 其最小点火能较大。这是因为金属粉颗粒与氧气反应释放出的热量被周围的 B 粉颗粒吸收, 最终导致混合金属粉的最小点火能量较高, 甚至于无法点燃。而随着混合物中 B 粉含量的降低, 电极放电时所释放的能量能够更多地被 Al 粉或者 MgH<sub>2</sub> 所吸收, 因此三元混合金属粉的点火能量也随之降低。

在相同的 B 含量下, 随着 Al 含量的减少以及 MgH<sub>2</sub> 含量的增加, 三元混合金属粉的最小点火能也随之降低。这是由于反应过程中有更多的氢气释放到

Al 粉颗粒燃烧所形成的热点之中, 氢气发生爆炸并产生更高的温度以及释放更多的热量, 通过热辐射和热对流传递给 B 粒子, 极大地促进了 B 粉颗粒的燃烧, 点火能量也随之降低。

表 3 Al-B-MgH<sub>2</sub> 三元混合金属粉的最小点火能

Table 3 The MIE of ternary metal powder mixture Al-B-MgH<sub>2</sub>

B / %	Al / %	MgH <sub>2</sub> / %	$E_{min} / \text{mJ}$
25	70	5	>1000
	65	10	>1000
	55	20	700-800
20	75	5	90-100
	70	10	60-70
	60	20	50-60
15	75	10	50-60
	70	15	40-50
10	80	10	30-40
	75	15	20-30

## 4 结 论

(1) Al 粉和 MgH<sub>2</sub> 的燃烧效率要远高于 B 粉, 最小点火能较低, 分别为  $80\sim 100\text{ mJ}$ 、 $10\sim 20\text{ mJ}$ ; 而硼粉因其表面的氧化层而难以点燃, 其最小点火能大于  $1000\text{ mJ}$ 。

(2) 随着金属混合物中 MgH<sub>2</sub> 含量的增加, Al-MgH<sub>2</sub>、B-MgH<sub>2</sub> 二元混合金属粉的最小点火能均有不同程度的降低, 分别由 MgH<sub>2</sub> 含量为 10% 时的  $50\sim 70\text{ mJ}$ 、大于  $1000\text{ mJ}$ , 降低到 30% 时的  $10\sim 20\text{ mJ}$ 、 $480\sim 500\text{ mJ}$ 。

(3) Al-B-MgH<sub>2</sub> 三元混合金属粉的最低点火能随着金属混合物中硼含量的降低而降低, 由硼含量为 25% 时的  $700\sim 800\text{ mJ}$  减少到 10% 时的  $20\sim 30\text{ mJ}$ ; 并且硼含量一定时, MgH<sub>2</sub> 含量越高, 最小点火能量越低。

## 参考文献:

- [1] Yen N H, Wang L Y. Reactive Metals in Explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(2): 143-155.
- [2] Hu D, Sun Z. Study of the fast reaction characteristics of aluminized PETN explosive powders[J]. *Combustion and Flame*, 1996, 105(3): 428-430.
- [3] Brousseau P, Anderson C J. Nanometric aluminum in explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27(5): 300-306.
- [4] Ritter H, Braun S. High explosives containing ultrafine aluminum ALEX[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2001, 26(6): 311-314.
- [5] Hickman S R, Brewster M Q. Oscillatory combustion of alumi-

- nized composite propellants [J]. *Symposium on Combustion*, 1996, 26(2):2007-2015.
- [6] Trunov M A, Schoenitz M, Dreizin E L. Ignition of aluminum powders under different experimental conditions [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(1): 36-43.
- [7] Dufaud O, Traoré M, Perrin L, et al. Experimental investigation and modelling of aluminum dusts explosions in the 20 L sphere [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2010, 23(2): 226-236.
- [8] Mason R B, Taylor C S. Explosion of aluminum powder dust clouds[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1937, 29(6): 626-631.
- [9] Wu H C. Explosion Characteristics of Aluminum Nanopowders [J]. *Aerosol & Air Quality Research*, 2010, 10(1): 38-42.
- [10] Li Q, Lin B, Li W, et al. Explosion characteristics of nano-aluminum powder-air mixtures in 20 L spherical vessels[J]. *Powder technology*, 2011, 212(2): 303-309.
- [11] 陈超, 王英红, 潘匡志, 等. 硼粉热特性研究[J]. 固体火箭技术, 2009, 32(6): 663-666.  
CHEN Chao, WANG Ying-hong, PAN Kuang-zhi, et al. Thermal-characteristic research of boron [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2009, 32(6): 663-666.
- [12] Young G, Sullivan K, Zachariah M R, et al. Combustion characteristics of boron nanoparticles [J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156(2): 322-333.
- [13] Ulas A, Kuo K K, Gotzmer C. Ignition and combustion of boron particles in fluorine-containing environments [J]. *Combustion and Flame*, 2001, 127(1): 1935-1957.
- [14] Foelsche R O, Burton R L, Krier H. Boron particle ignition and combustion at 30-150 atm[J]. *Combustion & Flame*, 1999, 117(1-2): 32-58.
- [15] Jain A, Anthonysamy S, Ananthasivan K, et al. Studies on the ignition behaviour of boron powder [J]. *Thermochemica Acta*, 2010, 500(1): 63-68.
- [16] 张勤林, 袁红春, 楼旭俊, 等. 硼粉燃烧热测试中助燃剂选取的研究[J]. 科学技术与工程, 2012, 20(15): 3703-3708.  
Zhang Qin-lin, YUAN Hong-chun, LOU Xu-jun, et al. Studies on selection of combustion-supporting agent in the combustion heat test of boron powder [J]. *Science Technology and Engineering*, 2012, 20(15): 3703-3708.
- [17] Cheng Y F, Ma H H, Shen Z W. Detonation characteristics of emulsion explosives sensitized by  $MgH_2$  [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2013, 49(5): 614-619.
- [18] Khalil Y F. Experimental determination of dust cloud deflagration parameters of selected hydrogen storage materials: Complex metal hydrides, chemical hydrides, and adsorbents [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2013, 26(1): 96-103.
- [19] Chen Y, Chen X, Xu M X, et al. Properties of dust clouds of novel hydrogen-containing alloys [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2015, 51(3): 313-318.
- [20] American Society for Testing Material. E2019: Standard test method for minimum ignition energy of a dust cloud in air [C]// Pennsylvania: Standards Press of America, 2002.
- [21] Rai A, Park K, Zhou L, et al. Understanding the mechanism of aluminium nanoparticle oxidation [J]. *Combustion Theory and Modelling*, 2006, 10(5): 843-859.
- [22] Ulas A, Kuo K K, Gotzmer C. Ignition and combustion of boron particles in fluorine-containing environments [J]. *Combustion and Flame*, 2001, 127(1-2): 1935-1957.
- [23] Yeh C L, Kuo K K. Ignition and combustion of boron particles [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1996, 22(6): 511-541.
- [24] Duan Z P, Wen L J, Liu Y, et al. A Pore Collapse Model for Hot-spot Ignition in Shocked Multi-component Explosives [C]// International Journal of Nonlinear Sciences and Numerical Simulation, 2010, 11(Supplement): 19-24.

## Effect of Magnesium Hydride on the Minimum Ignition Energy of Metal Mixture

ZHAO Jin-gang<sup>1</sup>, LI Yu-yan<sup>1</sup>, LIU Da-bin<sup>1</sup>, XU Sen<sup>1,2</sup>, PAN Feng<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemical Engineering Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. National Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** To study the effect of magnesium hydride ( $MgH_2$ ) on the ignition performance of Al and B mixed system, a new high energy hydrogen-containing ternary metal fuel was prepared by mechanical mixing method using aluminum powder as matrix, boron powder as high energy metal additive, and magnesium hydride ( $MgH_2$ ) as active metal additive. The minimum ignition energy (MIE) of Al, B and  $MgH_2$  was determined by a 1.2 L Hartmann tube apparatus and the MIE of binary metal mixtures ( $Al-MgH_2$ ,  $B-MgH_2$ ) under the conditions of different  $MgH_2$  contents and ternary metal mixture  $Al-B-MgH_2$  under the conditions of different boron and  $MgH_2$  contents was compared and studied. Results show that the MIE of Al and  $MgH_2$  is lower, their values of MIE are 80-100 mJ, 5-10 mJ, respectively, the MIE of B is higher, whose MIE is more than 1000 mJ. With the increase of  $MgH_2$  content in the mixture from 10% to 30%, the MIE of  $Al-MgH_2$  and  $B-MgH_2$  reduces from 50-70 mJ and more than 1000 mJ to 10-20 mJ and 480-500 mJ, respectively. With decreasing the boron content in the ternary mixture  $Al-B-MgH_2$  from 25% to 10%, whose MIE also reduces from 700-800 mJ to 20-30 mJ and when the boron content is certain value, the increase of  $MgH_2$  content can significantly decrease the MIE of  $Al-B-MgH_2$  metal mixture. When the content of boron powder is reduced to 10%, the MIE of  $Al-B-MgH_2$  metal mixture powder can be maintained in the range of 20-40 mJ.

**Key words:** high energy hydrogen-containing solid fuel; metal mixture; 1.2L Hartmann tube apparatus; the minimum ignition energy

**CLC number:** TJ55; TQ56

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.05.008