

文章编号:1006-9941(2021)10-0977-08

改性氢化镁基储氢材料的点火和爆炸特性

董卓超,吴星亮,徐飞扬,王旭,徐森,刘大斌

(南京理工大学化学与化工学院,江苏南京210094)

摘要: 为了研究改性工艺对复合储氢材料的点火和爆炸特性的影响,使用氧弹量热仪测试了Al、MgH₂、复合储氢材料CM和端羟基聚丁二烯(HTPB)包覆后的储氢材料CM-H的燃烧热,并研究了这4种样品在48 h内的质量变化情况。结果表明:包覆后的储氢材料CM-H拥有最高的燃烧热:30.5633 MJ·kg⁻¹;且在空气中48 h内增重最少,仅0.46%。这表明改性后可有效防止储氢材料在空气中发生变质,保持较高的燃烧热。用1.2 L哈特曼管、高速摄像机、20 L球爆炸测试系统对4种样品的最小点火能、火焰传播特性和爆炸压力进行了研究。结果表明:复合储氢材料CM的最小点火能为50~60 mJ,仅为铝粉(100~150 mJ)临界点火能的1/2。可见向金属材料中添加MgH₂可以有效地降低点火能量。包覆后的复合储氢材料CM-H最小点火能增加,为700~750 mJ。火焰传播速率、爆炸压力与爆炸指数的测试均显示出MgH₂>CM>CM-H>Al的规律。表明包覆后的复合储氢材料的电火花感度大大降低,安全性提高,同时具有较好的爆炸性能。

关键词: 复合储氢材料;最小点火能;火焰传播特性;粉尘爆炸;爆炸压力

中图分类号: TJ55; TQ56

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021163

1 引言

铝具有高氧化热、强后燃效应、来源广等特点,广泛应用于含能材料中改善炸药性能^[1-10]。大量研究表明,在含能材料中适当添加金属粉末添加剂可有效提高含能材料的性能。随着对含能材料性能要求的逐步提高,仅添加Al粉的含能材料已无法满足新的战术指标。氢能具有高效、高能、清洁等优点,将储氢材料用作含能材料的添加剂可以更好地提高其性能。目前主要的储氢方式有气态储氢、液态储氢和金属化储氢。在含能材料中应用较多的为金属化储氢,常用的金属化储氢材料有AlH₃、MgH₂、TiH₂和硼氢化物等^[11-13]。在超细化技术不断进步的条件下,储氢材料由于优异的燃烧性能逐渐应用在混合炸药和推进剂等其他含能

材料中。程扬帆等^[14-15]研究了MgH₂乳化炸药具有良好的爆轰性能和抗压减敏能力,且加入MgH₂后炸药的总能量输出会大于原乳化炸药。张志强^[16]发现将MgH₂加入高能煤油中可有效提高煤油的燃烧效率,增加了燃烧所释放的能量,可以很好地应用于火箭推进剂中。刘磊力等^[17]采用氢化法直接制备了MgH₂,研究发现MgH₂能有效促进高氯酸铵(AP)的分解,并且其催化作用明显强于单质Mg。J. Graetz等^[18]指出AlH₃是一种最具潜力的储氢材料,在推进剂、炸药、燃料中都有良好的应用前景。Zheng Mei等^[19]研究了纳米AlH₃/TNT和纳米AlH₃/Cl复合材料的分解过程,得到纳米AlH₃/TNT和纳米AlH₃/CL-20复合材料有望成为新型高能炸药的候选材料。Filippo Maggi等^[20]指出AlH₃能够有效提升固体燃料和推进剂的性能。并且考虑了另外8种不同的氢化物,对重量比冲、体积比冲、推进剂平均密度、绝热火焰特性和排气产物初步估算的理论性能进行了比较分析。

上述的诸多研究中大多都只是考虑了储氢材料在含能材料中能量方面的应用可行性,尚未对其安全性、稳定性等方面进行研究。而在实际生产应用过程中,将面临混合炸药的制备过程中加入储氢材料感度提高

收稿日期:2021-06-18;修回日期:2021-07-12

网络出版日期:2021-08-16

基金项目:装备预研国防科技重点实验室基金项目:(6142603200509,6142603180408)

作者简介:董卓超(1997-),硕士研究生,主要从事储氢材料在含能炸药中的应用研究。e-mail:18405898445@163.com

通信联系人:徐森(1981-),男,副教授,主要从事爆炸力学研究。e-mail:xusen@njut.edu.cn

引用本文:董卓超,吴星亮,徐飞扬,等. 改性氢化镁基储氢材料的点火和爆炸特性[J]. 含能材料,2021,29(10):977-984.

DONG Zhuo-chao, WU Xing-liang, XU Fei-yang, et al. Ignition and Explosion Characteristics of Modified Magnesium Hydride Based Hydrogen Storage Materials [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(10):977-984.

而带来的安全问题,以及在储存过程中储氢材料发生变质而影响炸药性能的问题。基于储氢材料的高活性和在混合炸药配方体系中的潜在应用需求,本研究从原材料入手对复合储氢材料使用端羟基聚丁二烯(HTPB)进行包覆改性,期望能得到爆炸性能影响不大的同时还能使安全性与稳定性提高的复合储氢材料,为高活性储氢材料的设计与优化以及在含能材料中的应用提供数据支持。

2 试验

2.1 试验样品

Al、MgH₂、CM、CM-H 共 4 种样品均由中科院金属研究所提供。其中活性铝的含量达 98%;MgH₂ 的纯度在 99% 以上;复合储氢材料 CM 主要由 70%Al, 15% MgH₂ 以及 15%B 组成;CM-H 由 CM 以 0.2%HTPB 包覆后得到。

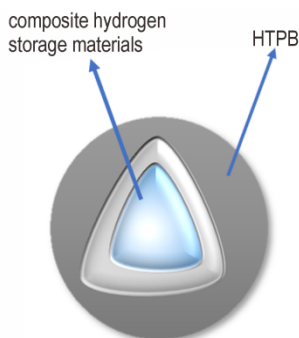


图 1 复合储氢材料 CM-H 的包覆示意图

Fig.1 Schematic diagram of the coating structure of CM-H

2.2 仪器与设备

JEOLJSM-6380LV 扫描电子显微镜,日本电子株式会社;parr 6200 型氧弹量热仪,美国 parr 公司;phantom 高速摄像机,美国 Vision Resesarch, Inc. 公司;1.2 L 哈特曼管和 20 L 球爆炸试验系统。

2.3 试验条件与方法

增重测试实验前先将样品放入真空干燥箱内于 105 °C, 0.02 MPa 环境干燥 4h。干燥后于 70% 相对湿度, 20 °C 环境中保存 48 h, 每隔 12 h 进行一次称重。

在 20 °C 室温, 30% 相对湿度环境条件下用 parr 6200 型氧弹量热仪测试燃烧热, 氧弹内充入 3 MPa 的氧气。

用 1.2 L 哈特曼管对 4 种样品进行最小点火能试验^[21-25]。装置示意图如图 2。测试所用样品质量为 0.2 g, 钢瓶内气体为 0.5 MPa 的空气, 点火电压为

8 kV, 高速摄像机拍摄频率为 10000 fps。

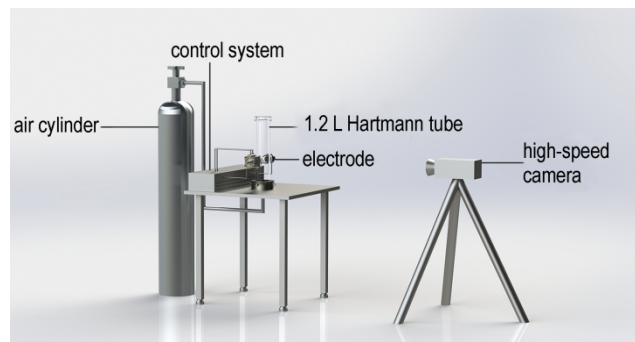


图 2 最小点火能测试装置示意图

Fig.2 Minimum ignition energy test device

同一样品的粉尘云在每个能量级均进行 10 次点火实验。实验时会出现连续 10 次均未能将粉尘云点燃的最大点火能量值 E_1 和连续 10 次实验至少有一次能将粉尘云点燃的最小点火能量值 E_2 。粉末样品的最小点火能 E_{min} 位于 E_1 和 E_2 之间, 即:

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

采用 20 L 球爆炸测试系统对两种储氢材料样品进行粉尘爆炸测试^[28-31]。装置示意图如图 3。

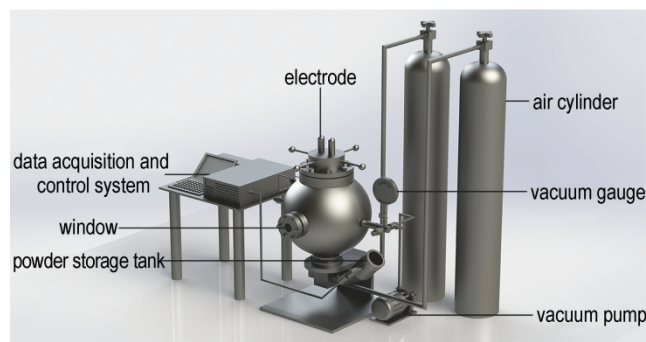


图 3 20 L 球爆炸测试系统示意图

Fig.3 20 L ball explosion test device

装入各组样品的质量与对应浓度见表 1。将样品装入储粉罐中, 用真空泵将装置内压力抽至 0.04 MPa, 再在容器中用压缩空气加压至 2.0 MPa, 进样点火后计算机记录下装置内的压力变化。

表 1 样品质量与对应浓度记录表

Table 1 Mass and concentration of samples

mass / g	correspond concentration / g·m ⁻³
5	250
10	500
15	750
20	1000

3 结果与分析

3.1 样品微观结构的结果分析

由图 4 可见,铝粉颗粒为球形颗粒,表面光滑(图 4a);MgH₂颗粒无定形(图 4b);复合储氢材料 CM 主要由 Al、MgH₂、B 复合制备而成,其表面形状为不规则块状颗粒(图 4c);CM-H 为 CM 样品用 HTPB 包覆后得到,其颗粒表面较复合储氢材料 CM 棱角较为平整,表面更加光滑(图 4d)。4 种样品的粒径均在 1~10 μm。

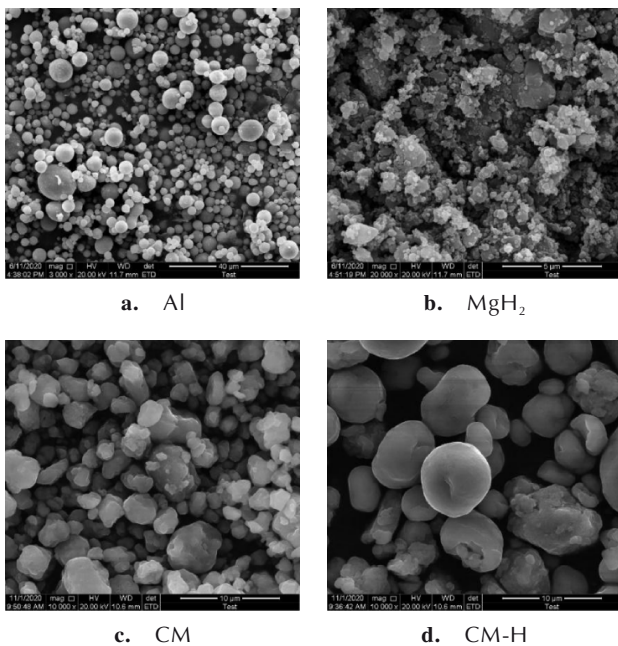


图 4 4 种样品的扫描电镜图

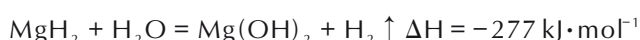
Fig.4 SEM images of Al, MgH₂, CM and CM-H

3.2 燃烧热与 48 h 增重结果分析

4 种样品在相同条件下进行三次燃烧热测试,取其平均值,结果见表 2。

4 种样品干燥后每隔 12 h 的质量变化结果如图 5 所示。

结果显示,复合储氢材料 CM 显示出了较低的燃烧热值,而包覆后的复合储氢材料 CM-H 显示出了最高的燃烧热值;且储存 48h 后 CM-H 增重最少仅增加 0.46%, Al 增重 0.79%, CM 增重 2.17%, 而 MgH₂ 有明显增重 9.62%。这表明 HTPB 包覆后储氢材料不易在空气中吸潮与被氧化等反应。MgH₂ 吸潮后会发生水解反应^[26-27]:



水解反应产生的少量 Mg(OH)₂ 附着在未反应的

MgH₂ 粉末表面后会抑制剩下的 MgH₂ 继续水解。可见改性后更有利于该复合储氢材料的保存,因此包覆后的复合储氢材料在燃烧热测试时显示出了最高的燃烧热值。

表 2 4 种样品的燃烧热测试结果

Table 2 Combustion heat of four samples

sample	q / MJ·kg ⁻¹	average / MJ·kg ⁻¹	standard deviation
MgH ₂	29.4814	29.5105	0.0992
	29.6439		
	29.4062		
Al	30.1622	29.8832	0.1998
	29.7830		
CM	29.7045	29.4759	0.3253
	29.8052		
	29.5895		
CM-H	29.0331	30.5633	0.0465
	30.5602		
	30.6217		
	30.5080		

Note: q is combustion heat.

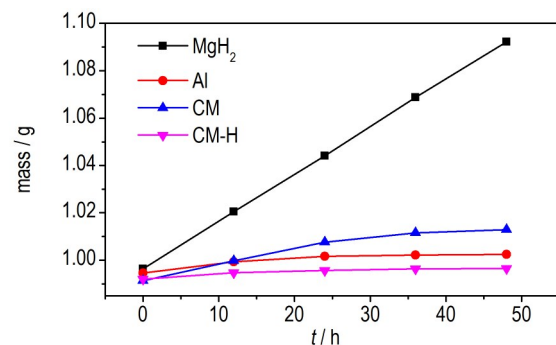


图 5 48 h 内质量-时间关系曲线

Fig.5 Mass-time relation within 48 h

3.3 最小点火能

采用 1.2 L 哈特曼管测试装置对 4 种材料的点火能量进行试验,其点火能量与点火燃概率关系如图 6 所示,试验结果见表 3。

由表 3 可见:4 种样品的最小点火能量(MIE)关系为 CM-H>Al>CM>MgH₂。MgH₂ 的最小点火能量最低,对电火花十分敏感,极易被点燃;复合储氢材料 CM 的最小点火能量介于铝和 MgH₂ 之间;包覆后的 CM-H 最小点火能量远高于其他三种样品,不易被点燃。分析认为 MgH₂ 活性极高是因为 MgH₂ 在电火花的刺激作用下极易释放出活性 H, H 的活性相对于金属粒子更高,这些活性 H 更容易与于氧气反应,反应速率更快,能放出热量,并传递下去促进其他组分的点

燃。Al虽然也有较高的活性,但其表面附着一层致密的氧化 Al_2O_3 膜,在受到电火花刺激时需要更高的电火花能量打破氧化层保护膜后方可将其点燃^[25]。两种复合储氢材料中的B是难点燃物质^[25],但对材料的点火能量只有较小的影响。而在包覆后的复合储氢材料CM-H中,表面的HTPB对电火花相当钝感^[32],电火花难以击穿表面的包覆膜,所以复合储氢材料CM-H的最小点火能远大于其他三种样品。

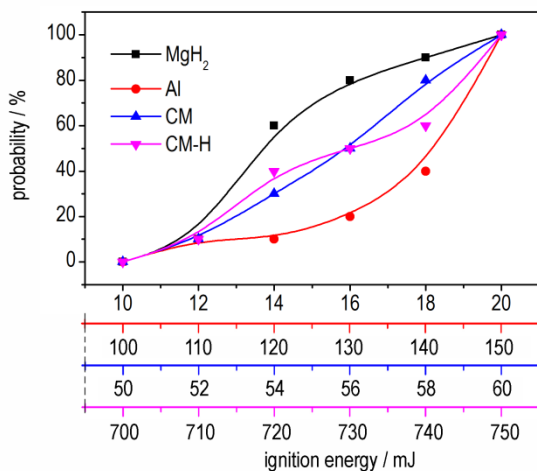


图6 点燃概率-点火能量关系曲线

Fig. 6 Ignition probability-ignition energy relation

表3 最小点火能结果

Table 3 Minimum ignition energy result

sample	mass / g	E_{\min} / mJ
MgH_2	0.2	10-20
Al	0.2	100-150
CM	0.2	50-60
CM-H	0.2	700-750

Note: E_{\min} is Minimum ignition energy.

3.4 火焰传播特性

在最小点火能试验中搭建高速摄像系统记录4种样品在电火花刺激作用下发生燃烧的过程,如图7所示。

由图7可见: MgH_2 和Al的燃烧在火焰增长阶段十分剧烈,火焰呈黄色。在燃烧后期火焰逐渐熄灭,火焰呈离散型。CM与CM-H两种复合储氢材料的燃烧在火焰增长阶段初期呈现出明亮的黄色火焰,然后逐渐被绿色火焰所覆盖显现出黄绿色火焰,这是由于少量硼的微气化火焰显绿色^[33],燃烧后期火焰较快熄灭。

4种样品燃烧时,其火焰上升段的火焰前端高度随时间变化曲线如图8a,火焰传播速率随时间变化曲线如图8b。取点火后出现光斑的第一张照片为0时

刻,测量出每张所选照片上火焰传播的距离。所选照片的时间间隔已知,即可得到样品点燃后火焰传播距离随时间变化的曲线。对该曲线求导所得曲线即为火焰传播的速率-时间曲线。由图8a和图8b可见, MgH_2 、Al、CM和CM-H火焰达到最大高度的时间分别为48,70,90,108 ms。4种样品在火焰增长阶段燃烧反应速率的关系为: $\text{MgH}_2 > \text{CM} > \text{CM-H} > \text{Al}$ 。复合储氢材料CM的燃烧相对 MgH_2 更加缓和,火焰消退较 MgH_2 更快。这是由于B较难被点燃,在火焰增长阶段,少量的B粉吸收了部分燃烧产生的热量,所以使系统反应更加缓和。在火焰消退阶段,B具有更高的容积热值和质量热值^[34-36],致使燃烧末期反应更加完全,火焰消退更快。在复合储氢材料CM-H中,由于包覆所用的HTPB密度较低,减少了样品在单位体积内能量的释放^[37],所以减缓了复合储氢材料CM-H的燃烧反应,使得复合储氢材料CM-H的燃烧速率更慢,火焰达到最大高度所需时间较CM更长。

3.5 粉尘爆炸结果分析

对CM-H、CM、Al粉、 MgH_2 4种样品分别进行浓度为250,500,750 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 以及1000 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 在空气气氛中的粉尘爆炸压力测试试验。测得各组样品的爆炸压力和爆炸指数与浓度的关系,如图9a和图9b所示。图10为750 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 浓度时的压力随时间的变化曲线。

由图9a和图9b可见:4种样品的爆炸压力与爆炸指数随浓度的变化趋势相一致。即浓度小于750 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时粉尘的爆炸压力与爆炸指数随浓度的升高而增大,当浓度到达1000 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 时反而减小。随着质量浓度的增加,当样品在球内被引爆时,单位体积内燃烧的颗粒增加,所产生的压力和温度都增大。当质量浓度超过750 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,球内的 O_2 有限,单位体积内的粉尘样品无法全部燃烧,致使其爆炸压力减小。在相同浓度下, MgH_2 的爆炸压力与爆炸指数最大,Al粉最小,CM和CM-H介于 MgH_2 和Al粉之间,其中CM-H的爆炸压力与爆炸指数小于CM。表明4种样品中, MgH_2 在球内的反应程度最剧烈,复合储氢材料CM与CM-H的爆炸性能均优于Al。一方面,复合储氢材料中的 MgH_2 增加了其反应活性,另一方面,复合储氢材料中的 MgH_2 、Al的反应促进了B的反应,B反应产生的高热^[38]进一步促进了储氢材料的后续反应。而包覆后的CM-H反应剧烈程度显著降低,其中包覆材料HTPB使复合材料粒径增大,单位体积内比表面减小,在一定程度上阻隔了复合材料的反应,致使CM-H的爆炸压力和爆炸指数较小。

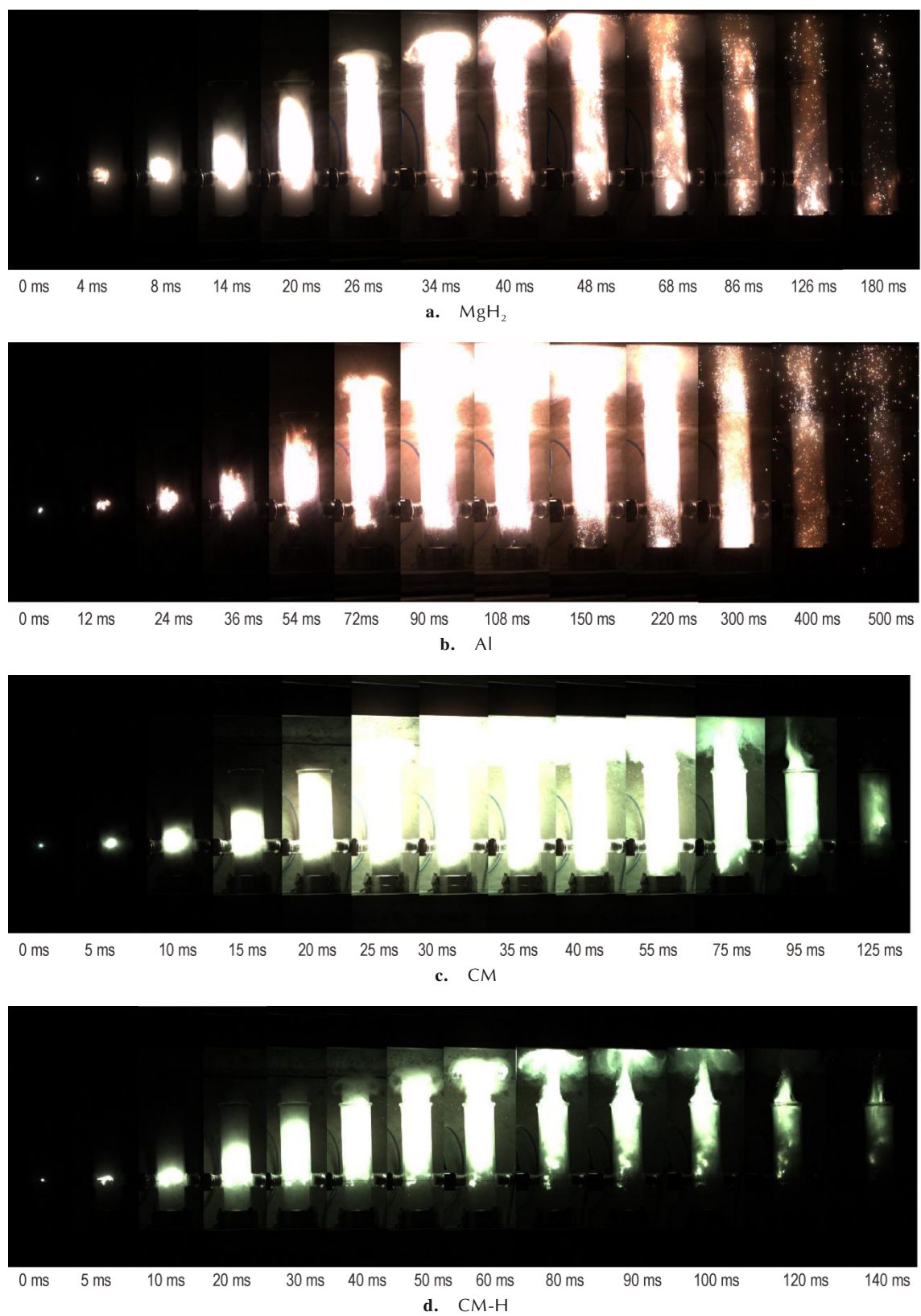


图7 4种样品的火焰传播过程

Fig.7 Photographs of flame propagation for 4 samples

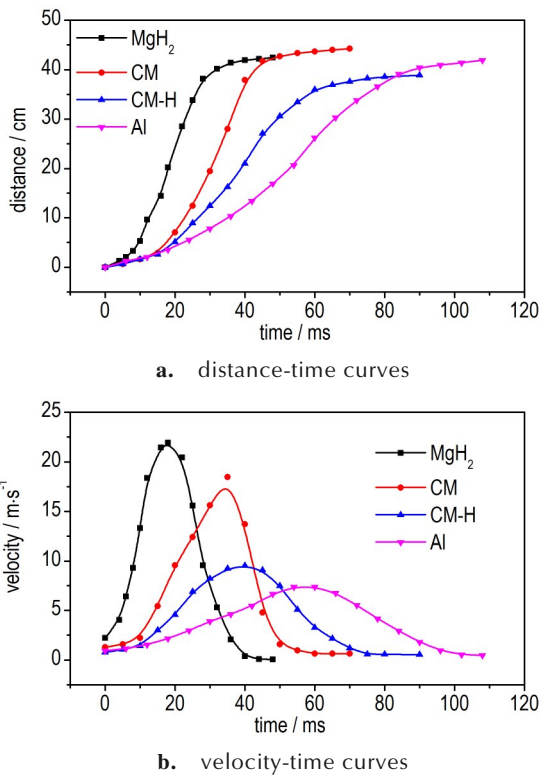


图8 火焰传播的位移-时间与速率-时间关系曲线
 Fig.8 Displacement-time and velocity-time relation of flame

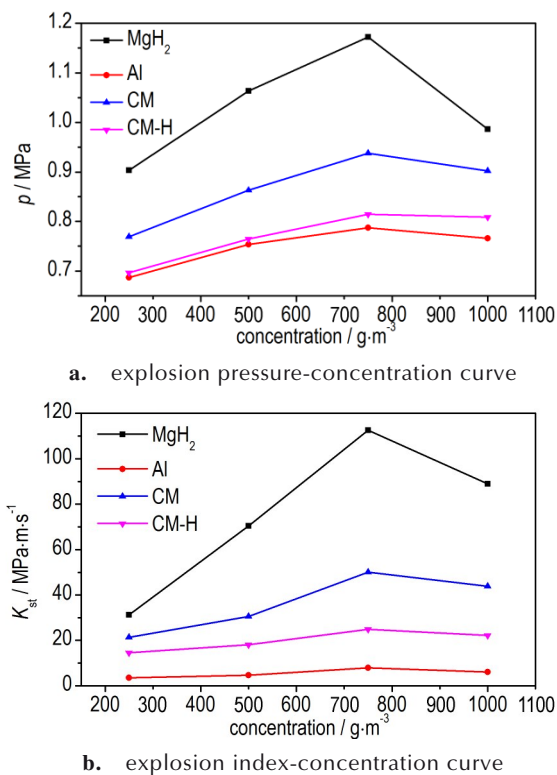


图9 爆炸压力和爆炸指数与浓度关系曲线
 Fig. 9 Explosion pressure-concentration and explosion index-concentration relations

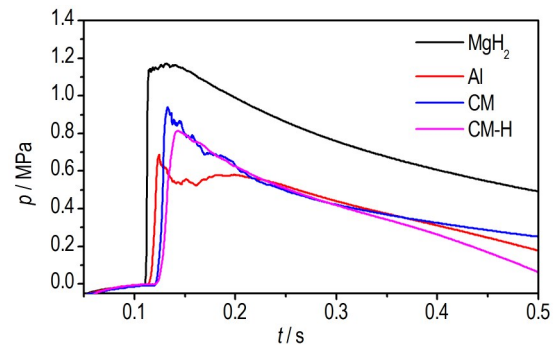


图10 750 g·m⁻³时爆炸压力-时间关系曲线
 Fig.10 Time-pressure curves of dust explosion at 750 g·m⁻³

4 结论

对 Al、MgH₂、储氢材料 CM 和端羟基聚丁二烯 (HTPB) 包覆后的储氢材料 CM-H 的点火和爆炸特性进行了研究, 主要结论如下:

(1) 用 HTPB 包覆复合储氢材料可有效防止其在空气中发生吸湿、氧化等反应, 48 h 仅增重 0.46% 从而使其表现出较高的燃烧热值。储氢材料材料改性后有利于保存。

(2) HTPB 包覆使材料的最小点火能大幅提高 (从 50~60 mJ 提升到 700~750 mJ), 提高了安全性。

(3) 复合储氢材料 CM 的火焰传播速率与粉尘爆炸压力均介于 MgH₂ 和 Al 之间。包覆后的复合储氢材料 CM-H 的火焰传播平均速率为 4.89 m·s⁻¹ 最大粉尘爆炸压力为 0.81 MPa, 相比 CM 火焰传播平均速率 6.28 m·s⁻¹, 最大爆炸压力 0.94 MPa 略有减小, 但仍优于 Al (火焰传播平均速率为 3.89 m·s⁻¹, 最大粉尘爆炸压力为 0.79 MPa)。总体来说, 复合储氢材料的性能在改性后得到了改善。

参考文献:

[1] 冯晓军, 薛乐星, 曹芳洁, 等. CL-20 基含铝炸药组分微结构对其爆炸释能特性的影响[J]. 火炸药学报, 2019, 42(6): 608-613. FENG Xiao-jun, XUE Le-xing, CAO Fang-jie, et al. Effect of ingredients microstructure of CL-20-based aluminum-containing explosives on explosion energy release[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(6): 608-613.
 [2] 胥会祥, 李兴文, 赵凤起, 等. 纳米金属粉在火炸药中应用进展[J]. 含能材料, 2011, 19(2): 232-239. XU Hui-xiang, LI Xing-wen, ZHAO Feng-qi, et al. Review on application of nano-metal powders in explosive and propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 232-239.
 [3] Babaitsev I V, Kozak N V, Antipova F V. Calculating the detonation parameters of mixtures of hexogen and inert additives [J]. *Metallurgist*, 2007, 51(7-8): 401-404.

- [4] Jiang C, Lu G, Mao L, Wang Z. Effects of aluminum content on the energy output characteristics of CL-20-based aluminized explosives in a closed vessel[J]. *Shock Waves*, 2021, 31(2):141-151.
- [5] Cudzilo Stanislaw, Trzcinski Waldemar A, Paszula Jozef, et al. Performance of magnesium, Mg-Al alloy and silicon in thermobaric explosives—a comparison to aluminium [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(11):1691-1697.
- [6] 张远平, 池家春, 龚晏青, 等. 含铝炸药水下爆炸性能的实验研究[J]. *高压物理学报*, 2010, 24(4):316-320.
ZHANG Yuan-ping, CHI Jia-chun, GONG Yan-qing, et al. Experimental study on underwater explosion performance of aluminized explosive[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2010, 24(4): 316-320.
- [7] Stromsoe E, Eriksen S W. Performance of high explosives in underwater applications(II): Aluminized explosives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1990, 15(2): 52-53.
- [8] Nikita M, Yurii F, Alia P, et al. Influence of particle size and mixing technology on combustion of HMX/Al composition [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(3): 226-232.
- [9] 孙远翔, 田俊宏, 张之凡, 等. 含铝炸药近场水下爆炸冲击波的实验及数值模拟[J]. *振动与冲击*, 2020, 39(14):171-178, 193.
SUN Yuan-xiang, TIAN Jun-hong, ZHANG Zhi-fan, et al. Experiment and numerical simulation study on the near-field underwater explosion of aluminized explosive[J]. *Journal of Vibration and Shock*, 2020, 39(14):171-178, 193.
- [10] 王淑萍, 封雪松, 姚李娜, 等. 纳米铝粉对黑索今基炸药爆热的影响[J]. *火工品*, 2014(1): 21-24.
WANG Shu-ping, FENG Xue-song, YAO Li-na, et al. The influence of nanometer aluminum on the explosion heat of rdx-based explosive [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2014(1): 21-24.
- [11] 杨燕京, 赵凤起, 仪建华, 等. 纳米储氢材料在推进剂中的应用研究进展[J]. *含能材料*, 2016, 24(2):194-201.
YANG Yan-jing, ZHAO Feng-qi, YI Jian-hua, et al. Nanoscale hydrogen-storage materials: Recent progresses and perspectives for applications in propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(2): 194-201.
- [12] 杨燕京, 赵凤起, 仪建华, 等. 储氢材料在高能固体火箭推进剂中的应用[J]. *火炸药学报*, 2015(2):8-14.
YANG Yan-jing, ZHAO Feng-qi, YI Jian-hua, et al. Applications of hydrogen-storage materials in high-energy solid rocket propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015(2):8-14.
- [13] Ley M B, Jepsen L H, Lee Y S, et al. Complex hydrides for hydrogen storage-new perspectives [J]. *Materials Today*, 2014, 17(3): 122-128.
- [14] 程扬帆, 程尧, 周淑清, 等. 化学敏化的MgH₂型储氢乳化炸药抗动压和爆轰性能的研究[J]. *中国矿业*, 2016, 25(1): 146-149, 154.
CHENG Yang-fan, CHENG Yao, ZHOU Shu-qing, et al. Anti-pressure ability and explosion characteristics of hydrogen storage emulsion explosive sensitized by MgH₂ with chemical method [J]. *China Mining Magazine*, 2016, 25(1): 146-149, 154.
- [15] 程扬帆, 汪泉, 龚悦, 等. MgH₂型复合敏化储氢乳化炸药的制备及其爆轰性能[J]. *化工学报*, 2017, 68(4):1734-1739.
CHENG Yang-fan, WANG Quan, GONG Yue, et al. Preparation and detonation properties of MgH₂ type of composite sensitized emulsion explosives [J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(4): 1734-1739.
- [16] 张志强. MgH₂新型储氢含能材料的制备及应用研究[D]. 四川: 西南科技大学, 2007.
ZHANG zhi-qiang. Research on the preparation and application of mgh₂ new type hydrogen storage materials [D]. Sichuan: Southwest University of Science and Technology, 2007.
- [17] 刘磊力, 李凤生, 支春雷, 等. MgH₂的制备及对高氯酸铵热分解过程的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(7):1289-1292.
LIU Li-lei, LI Feng-sheng, ZHI Chun-lei, et al. Synthesis of magnesium hydride and its effect on thermal decomposition of AP [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(7): 1289-1292.
- [18] Graetz J, Reilly J J, Yartys V A, et al. Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: Past, present and future [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(2):517-528.
- [19] MEI Zheng, LI Cui-fang, ZHAO Feng-qi, et al. Reactive molecular dynamics simulation of thermal decomposition for nano-ALH₃/TNT and nano-ALH₃/CL-20 composites [J]. *Journal of Materials Science*. 2019, 54(9): 7016-7027.
- [20] Filippo Maggia, Gabriela Gariani, Luciano Galfetti, et al. Theoretical analysis of hydrides in solid and hybrid rocket propulsion [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, 37(2): 1760-1769.
- [21] 国家技术监督局. GB/T 16428-1996: 粉尘云最小着火能量测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
State Bureau of Technical Supervision. GB/T16428-1996: Determination of the minimum ignition energy of dust cloud [S]. Beijing: China Standard Press, 1996.
- [22] 张伟, 胡双启, 王文琪, 等. 火炸药粉尘云最小点火能的实验研究[J]. *科学技术与工程*, 2018, 18(16):247-250.
ZHANG Wei, HU Shuang-qi, WANG Wen-qi, et al. Experimental research on minimum ignition energy of explosives material dust cloud [J]. *Science Technology and Engineering*, 2018, 18(16):247-250.
- [23] 刘天奇, 郑秋雨, 苏长青. 不同煤质煤尘云最小点火能实验研究[J]. *消防科学与技术*, 2019, 38(4):465-468.
LIU Tian-qi, ZHENG Qiu-yu, SU Chang-qing. Experimental study on coal dust cloud minimum ignition energy variation law of different coal quality [J]. *Fire Science and Technology*, 2019, 38(4):465-468.
- [24] 苏浩, 仲海霞, 曹勇, 等. 锆金属粉尘云最小点火能和最低着火温度的试验研究[J]. *爆破器材*, 2019, 48(2):25-31, 36.
SU Hao, ZHONG Hai-xia, CAO Yong, et al. Experimental Investigation of the minimum ignition energy and the minimum ignition temperature of zirconium dust cloud [J]. *Explosive Materials*, 2019, 48(2):25-31, 36.
- [25] 赵金钢, 李玉艳, 刘大斌, 等. 氯化镁对金属混合物最小点火能的影响[J]. *含能材料*, 2018, 26(5):422-425.
ZHAO Jin-gang, LI Yu-yan, LIU Da-bin, et al. Effect of magnesium hydride on the minimum ignition energy of metal mixture [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(5):422-425.
- [26] 余学斌, 袁重阳. 一种提高MgH₂材料水解制氢速率的方法: CN202010514858.5[P]. 2020-10-16.
YU Xue-bin, YUAN Chong-yang. A method for increasing the rate of hydrogen production by hydrolysis of MgH₂ material:

- CN202010514858.5[P]. 2020-10-16.
- [27] 胡连喜, 王尔德. 纳米晶 MgH_2 和 MgH_2 基复合物粉末的水解制氢[C]. //2005 全国粉末冶金学术及应用技术会议论文集. 2005:443-448.
HU Lian-xi, WANG Er-de. Hydrolysis of nanocrystalline MgH_2 and MgH_2 based composite powders for hydrogen production [C]//2005 Proceedings of Chinese Conference on Powder Metallurgy Academic and Applied Technology. 2005:443-448.
- [28] LI Qing-zhao, LIN Bai-quan, LI Wen-xia, et al. Explosion characteristics of nano-aluminum powder-air mixtures in 20 L spherical vessels [J]. *Powder Technology*, 2011, 212 (2) : 303-309.
- [29] 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.
- [30] 高聪, 李化, 苏丹, 等. 密闭空间煤粉的爆炸特性[J]. 爆炸与冲击, 2010(2):164-168.
GAO Cong, LI Hua, SU Dan, et al. Explosion characteristics of coal dust in a sealed vessel [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2010(2):164-168.
- [31] WU Xing-liang, XU Sen, LIU Da-bin, et al. Hazard evaluation of ignition sensitivity and explosion severity for three typical MH_2 (M=Mg, Ti, Zr) of energetic materials [J]. *Defence Technology*, 2020, 17(4):1262-1268.
- [32] 齐永新, 高建苹, 漆志刚, 等. 端羟基聚丁二烯改性研究进展[J]. 化工新型材料, 2014, 42(5):1-3, 9.
QI Yong-xin, GAO Jian-ping, QI Zhi-gang, et al. Research development on modification of hydroxyl-terminated polybutadiene [J]. *New Chemical Materials*, 2014, 42(5):1-3, 9.
- [33] 封雪松, 赵省向, 陈松, 等. 含硼炸药的能量输出特性研究[J]. 火工品, 2011(3):25-29.
FENG Xue-song, ZHAO Sheng-xiang, CHEN Song, et al. Study on the energy output characteristics of boron-containing explosive [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2011(3):25-29.
- [34] 梁导伦, 王纵涛, 刘建忠, 等. 碳对无定形硼颗粒的点火燃烧特性影响[J]. 含能材料, 2014, 22(3):386-391.
LIANG Dao-lun, WANG Zhong-tao, LIU Jian-zhong, et al. Effect of carbon on the ignition and combustion characteristics of amorphous boron particles [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(3):386-391.
- [35] Koch EC, Klapötke TM. Boron-based high explosives [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2012, 37(3): 335-344.
- [36] 陈冰虹, 刘建忠, 梁导伦, 等. 氧化剂包覆硼颗粒对硼基推进剂点火燃烧特性的影响[J]. 含能材料, 2016, 24(8):774-780.
CHEN Bin-hong, LIU Jian-zhong, LIANG Dao-lun, et al. Effect of oxidant coating boron particle on the ignition and combustion characteristics of boron-based propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24 (8):774-780.
- [37] 张怀龙, 王勇, 周伟良, 等. 高剪切速率下硼与 HTPB、PBT 和 GAP 端羟基的反应活性[J]. 含能材料, 2019, 27(7):622-628.
ZHANG Huai-long, WANG Yong, ZHOU Wei-liang, et al. Reaction activity of terminal hydroxyl groups of htpb, pbt and gap with boron at high shear rate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(7):622-628.
- [38] 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.

Ignition and Explosion Characteristics of Modified Magnesium Hydride Based Hydrogen Storage Materials

DONG Zhuo-chao, WU Xing-liang, XU Fei-yang, WANG Xu, XU Sen, LIU Da-bin

((School of Chemistry and Chemical Engineering Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China).)

Abstract: In order to study the influence of modification technology on the ignition and explosion characteristics of the composite hydrogen storage materials, the combustion heat of Al, MgH_2 , Hydrogen storage material CM and hydrogen storage material CM-H coated with hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB) was measured by an oxygen bomb calorimeter, and the mass change of the four samples within 48 h was test as well. Results show that CM-H has the highest combustion heat for $30.5633 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Meanwhile its mass gained within 48 h in air is the least for 0.46%. Result show that the modification can effectively prevent the performance degradation of the materials so that they can maintain a high combustion heat. The minimum ignition energy, flame propagation characteristics and explosion pressure of the four samples were studied by an 1.2 L Hartmann tube, a high-speed camera and a 20 L ball explosion test device respectively. Results show that the minimum ignition energy of CM is 50-60 mJ, which was only a half of the critical ignition energy of aluminum powder (100-150 mJ). It indicated that the addition of MgH_2 into metal materials can effectively reduce the ignition energy. The minimum ignition energy of CM-H dramatically increased to 700-750 mJ after coating. The test results of flame propagation speed, explosion pressure and explosion index presented the performance order of $MgH_2 > CM > CM-H > Al$. Results indicat that the modified composite hydrogen storage material has lower electric spark sensitivity, higher safety and better explosion performance.

Key words: composite hydrogen storage material; minimum ignition energy; flame propagation characteristics; dust explosion; explosion pressure

CLC number: TJ55; TQ56

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021163

(责编: 王艳秀)