

Al/Fe₂O₃铝热剂粉尘着火敏感性

李刚¹, 马艳英¹, 刘宗阳¹, 南相莉²

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 为明确铝热剂反应的着火特性, 利用最低着火温度(minimum ignition temperature, MIT)和最小点火能(minimum ignition energy, MIE)测试装置, 结合TG-DSC方法对4种Al粉与Fe₂O₃质量比为1:4, 1:3, 1:2, 1:1的层状和云状Al/Fe₂O₃铝热剂进行了着火敏感性研究. 结果表明, 4种配比试样的粉尘层、粉尘云MIT均超出相关标准常规测试范围, 在空气中质量比为1:3铝热剂的反应触发温度为888 °C, 活化能为248.49 kJ/mol, 说明铝热反应不容易触发; 相同质量比的Al/Fe₂O₃粉尘云的MIE远高于粉尘层, 层状MIE最低值为0.7 J, 着火敏感性较强, 这是因为Fe₂O₃在粉尘云状态的反应中充当惰化剂, 而在粉尘层状态反应中为反应提供了活性氧自由基.

关键词: Al/Fe₂O₃铝热剂; 铝热反应; 粉尘层; 粉尘云; 着火敏感性

中图分类号: X 932 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2024)03-0415-08

Ignition Sensitivity of Al/Fe₂O₃ Thermite Dust

LI Gang¹, MA Yan-ying¹, LIU Zong-yang¹, NAN Xiang-li²

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LI Gang, E-mail: ligang@mail.neu.edu.cn)

Abstract: In order to determine the ignition characteristics of thermite, the ignition sensitivity of four layered and cloud Al/Fe₂O₃ thermite with mass ratio of Al and Fe₂O₃ (1:4, 1:3, 1:2, 1:1) was studied by using the minimum ignition temperature (MIT) and minimum ignition energy (MIE) test device combined with TG-DSC method. The results show that the MIT of dust layer and dust cloud for 4 kinds of matching samples exceed the conventional test range specified in relevant standards, the triggering temperature of thermite with the mass ratio of 1:3 in the air is 888 °C and the activation energy is 248.49 kJ/mol, indicating that thermite reaction is not easy to trigger. The MIE of Al/Fe₂O₃ dust cloud with the same mass ratio is much higher than that of the dust layer, and the minimum MIE of the laminar is 0.7 J, indicating a higher ignition sensitivity. This is because Fe₂O₃ acts as an inerting agent in the reaction within the dust cloud state, and provides active oxygen species for the reaction within the dust layer state.

Key words: Al/Fe₂O₃ thermite; thermite reaction; dust layer; dust cloud; ignition sensitivity

众所周知, Al/Fe₂O₃铝热反应释放大量能量, 军事方面可用于制造穿甲弹、含能芯片, 民用方面可以用来焊接、镀瓷等, 但在生产过程中也存在铝热剂意外着火和爆炸的隐患^[1-3]. 2021年6月28日, 宁夏某公司混料车间发生了Al/Fe₂O₃铝热剂燃烧爆炸事故, 造成3人死亡, 1人重伤^[4].

国内外学者对铝热反应的自蔓延及其热力学

特性进行了较多的研究. 文献[5-8]提出制备耐高温等性能材料的自蔓延高温合成方法, 研究所制备材料的各类性能; Seyed等^[9]提出在持续SHS反应中, 获得最均匀产物的最佳物质的量比为 $n(\text{Fe}):n(\text{Fe}_2\text{O}_3):n(\text{Cr}_2\text{O}_3):n(\text{Al})=10:1:1:4$, 较低的铁含量导致Fe(Cr)相熔化并与材料的其余部分分离; Park等^[10]提出环氧黏合剂增加了铝

收稿日期: 2022-10-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52274180, 51874070); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N180701011).

作者简介: 李刚(1969-), 男, 河南信阳人, 东北大学教授, 博士生导师.

热剂混合物的反应灵敏度,此外,与化学计量组合物相比,含有较小尺寸Al颗粒的复合材料表现出更高的反应灵敏度,而含有较大Al颗粒的复合材料在富含燃料(非化学计量)组合物中的灵敏度更高;Yang等^[11]研究出铝热棒的高孔隙率结构和热流释放有利于对流传热,最终改善燃烧行为,可为微能器件中微观结构和成分的设计和优化提供一定的参考;贾栓柱等^[12]根据不同铝热剂的热力学参数设计实验,研究铝热剂的反应过程特点及产物性能;文献[13-15]利用模型等方法计算各类铝热反应的相关热力学参数.但是并没有学者对Al/Fe₂O₃铝热反应进行爆炸危险性研究和系统机理分析.

为了填补该空白,本文从反应触发温度、触发能量两个角度着手研究Al/Fe₂O₃混合样品粉尘层和粉尘云的着火敏感性,旨在为铝热反应样品制备阶段的安全生产提供理论和实验指导.

1 实 验

1.1 实验材料

粉尘层是指沉积在地面或物体表面上的粉尘群,粉尘云是指悬浮在空间中的、呈运动状态的粉尘.实验所用的Al粉和Fe₂O₃粉为工业用商品,取自某企业,均进行干燥处理,粒径小于48 μm,Al粉中Al单质的质量分数不低于90%,粒径分布情况见表1和图1,可知该粒径粉尘符合粉尘测试标准的条件.Al粉与Fe₂O₃混合物按式(1)完全反

表 1 Al粉和Fe₂O₃粒径分布
Table 1 Particle size distribution of Al and Fe₂O₃ powder

粉末	D_3	D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{97}	D_{avg}
Al	5.78	9.72	17.79	27.47	32.27	18.19
Fe ₂ O ₃	0.75	1.36	4.93	23.88	44.27	9.50

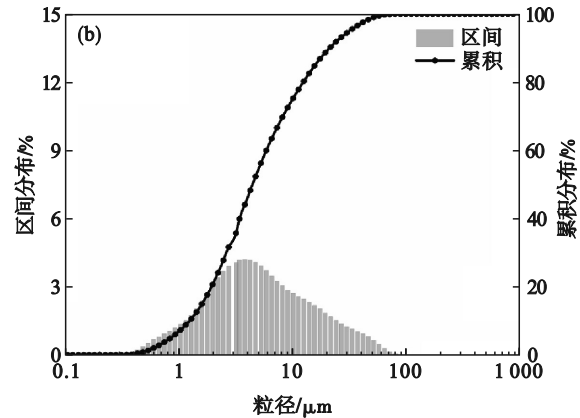
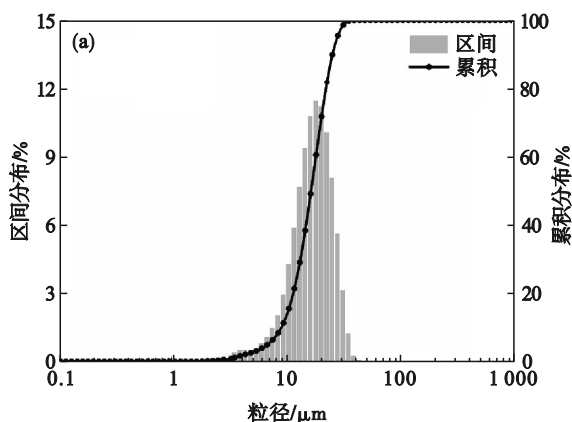


图 1 铝粉和氧化铁粒径分布曲线

Fig. 1 Particle size distribution curves of aluminum and Fe₂O₃ powder

(a)—Al粉; (b)—Fe₂O₃.

应的质量比1:3混合,本文以质量比1:3配比为主,同时对质量比1:1,1:2,1:4的混合物进行研究.



1.2 实验装置与测试方法

铝热剂属于含能材料,目前还没有完全对应的用于测试含能材料着火敏感性的专用仪器.本文参考工业可燃粉尘的测试标准开展实验研究.

根据GB/T 16430—2018进行样品的粉尘层最低着火温度(minimum ignition temperature, MIT)测试.根据GB/T 16429—1996进行粉尘云最低着火温度测试.

根据GB/T 16428—1996,VDI 2263-1—1990可以进行铝热剂粉尘云的最小点火能(minimum ignition energy, MIE)测试,采用MIE装置(见图2).首先将适量待测粉尘放入哈特曼管底部,检查电源正常后使装置密闭,正负极导线分别连接到电极两端,等待15 s后启动喷吹阀,紧接着按下放电按钮,此时粉尘由下向上分散在爆炸室内部形成粉尘云,并被电极引燃产生粉尘爆炸.以设备能够达到的最大点火能30 J为测试起点,粉尘云如果被点燃,则降低点火能继续实验,若未被点燃,改变粉尘云浓度、着火延迟时间和喷粉压力,直至粉尘云至少连续20次未被点燃.

层状粉尘最小点火能的测试目前国际范围内还没有可参考的标准.本文利用GB/T 16428—1996规定的火花发生器,制作了层状铝热剂的点火能装置,如图3所示.每次实验分别取0.5 g试样,均匀置于粉尘层着火实验平台上,厚度约1 mm,以30 J为测试起点,粉尘层如果被点燃,则降低点火能继续实验,若未被点燃,改变粉尘层厚度和电极距离,直至至少连续20次未被点燃.

点火能是由粉尘云最小点火能测试仪控制和测量.其利用电容充放电原理制成,电容C通过0.01~15 μF开关按钮控制,电压U通过储能电压调节旋钮调节.

$$E = 0.5CU^2. \quad (2)$$

式中: E为电火花能量, J; C为电容量, F; U为充电电容器的电压, V.

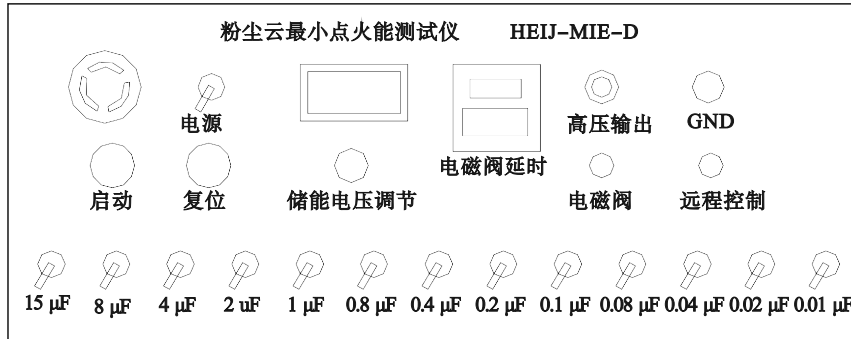
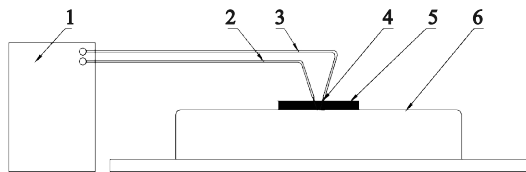


图2 粉尘云最小点火能测试装置

Fig. 2 Test device of dust cloud minimum ignition energy



1—粉尘云最小点火能实验装置; 2—高压正极; 3—接地负极; 4—点火发生器; 5—被测试粉尘层; 6—实验平台.

图3 粉尘层最小点火能测试装置

Fig. 3 Test device of dust layer minimum ignition energy

2 实验结果与讨论

2.1 最低着火温度

4种Al粉与Fe₂O₃质量比的铝热剂粉尘层在标准规定的最高400 °C范围内均未发生着火,粉尘云的情况类似,在最高700 °C范围内也未发生着火.

利用马弗炉加热设备和碳化硅加热棒加热粉尘层,粉尘发生铝热反应生成熔融铁颗粒,因此确定混合粉尘在1 200 °C前一定发生铝热反

应.为了探究Al粉与Fe₂O₃铝热反应的触发精确温度,后续对质量比1:3的铝热剂进行了热重-差示扫描量热分析(TG-DSC).

2.2 最小点火能

2.2.1 粉尘云最小点火能

粉尘云实验结果为:Al粉与Fe₂O₃质量比为1:1的铝热剂粉尘云最小点火能为24 J,其他质量比小于1:1的均大于30 J.Al粉尘云最小点火能为0.1 J.

Al粉被点燃后火焰向上传播,而通过多组质量比1:1试样粉尘云着火实验发现,Al/Fe₂O₃试样都是局部点燃而整体着火,喷粉后哈特曼点电极放电点燃部分云状粉尘,被点燃粉尘掉落引燃层状粉尘着火,而且被点燃试样的粉尘云浓度相对较大,实验着火试样质量浓度为2.5 g/L,实验现象如图4所示;通过20 L球爆炸测试装置测试相同Al含量的Al粉及Al/Fe₂O₃混合物的爆炸压力,前者最大爆炸压力大于后者,如图5所示.

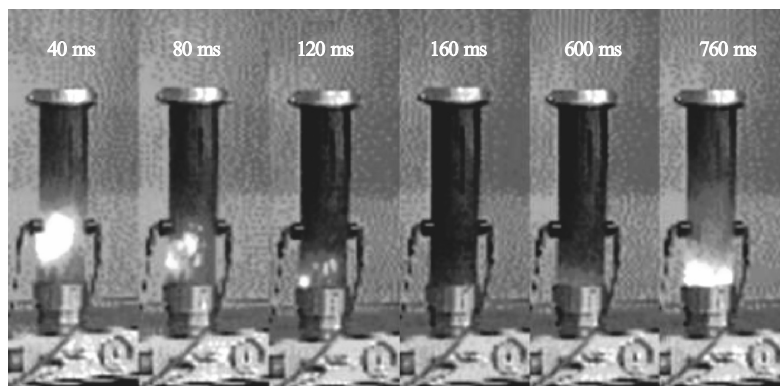
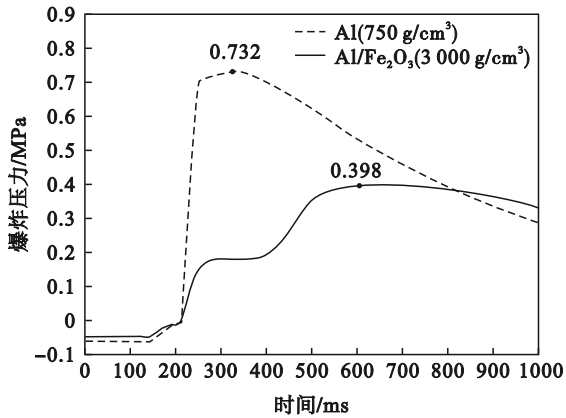


图4 Al粉与Fe₂O₃质量比1:1粉尘云最小点火能实验现象

Fig. 4 Experimental phenomenon of minimum ignition energy of dust cloud with a mass ratio of Al powder to Fe₂O₃ of 1:1

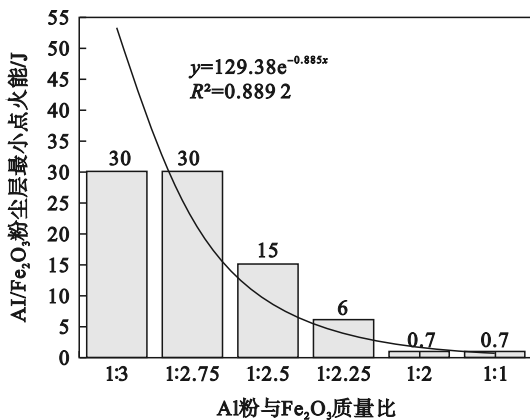
图5 Al和Al/Fe₂O₃粉尘云爆炸压力曲线Fig. 5 Al and Al/Fe₂O₃ dust cloud explosion pressure curves

能够推断出Fe₂O₃在Al/Fe₂O₃粉尘云中起到了惰化作用;且当存在低于30 J的电火花时,较高浓度、质量比高于或等于1:1的铝热剂粉尘云存在着火危险性,但通过实验现象可以推出,低浓度粉尘云形成持续燃烧的可能性不大,层状粉尘更可能持续燃烧。

2.2.2 粉尘层最小点火能

4种Al粉与Fe₂O₃质量比的试样中,质量比1:1和1:2的粉尘层MIE为0.7 J,质量比1:3的粉尘层MIE为30 J,质量比1:4的粉尘层MIE大于30 J,在质量比1:2和1:3之间粉尘层MIE降低幅度大,为了寻求质量比与粉尘层最小点火能之间更精确的关系,增加了3种质量比(1:2.75, 1:2.5, 1:2.25)的试样进行实验,结果如图6所示.随着Al粉与Fe₂O₃质量比变大,粉尘层的最小点火能越来越小,最小值为0.7 J.根据所测试数据绘制出该数据对应的趋势函数,该数据符合指数走势。

通过实验测试出Al粉尘层最小点火能大于30 J,Al粉尘层难发生着火,危险性很小,但含铝

图6 Al/Fe₂O₃粉尘层最小点火能实验结果Fig. 6 Experimental results of minimum ignition energy of Al/Fe₂O₃ dust layer

的Al/Fe₂O₃粉尘层则不同,Al粉与Fe₂O₃质量比为1:3试样粉尘层实验做了40多次才发生着火,虽超过标准所规定的20次,但这也说明即使是质量比1:3粉尘层的试样也存在着火爆炸的危险性。

此外,Al粉与Fe₂O₃质量比为1:3时,燃烧产物为大块熔融颗粒,燃烧时呈较持续的火焰,燃烧持续时间短,产物见图7;质量比为1:2时,燃烧产物为密集小块熔融颗粒,燃烧时火焰由多个熔融颗粒组成;质量比为1:1时,燃烧产物密集小块熔融颗粒更小,但物质持续燃烧和部分被点燃的时间间隔最长且燃烧持续时间最长.质量比大时试样易被低点火能点燃,但质量比小时火焰更易传播.这是因为不同质量比的Al/Fe₂O₃在电火花点火时,铝粉颗粒外部氧化膜受热熔融,同时内部铝颗粒受热膨胀,两者间的相互作用及铝热反应发生的时间不同.Fe₂O₃占比更多时一方面能够充分地Al粉发生铝热反应,另一方面能够降低铝颗粒受热膨胀程度,从而降低其着火危险性。

综上,从反应触发能量角度来说,粉尘层着火危险性大于粉尘云着火危险性,Al粉与Fe₂O₃质量比为1:4和1:3的Al/Fe₂O₃粉尘层着火危险性较小,而质量比为1:2和1:1的Al/Fe₂O₃粉尘层着火危险性较大;Al粉尘层着火危险性小,但加入和铝粉发生反应的氧化物后粉尘层着火危险性大大增加。

图7 Al/Fe₂O₃粉尘层着火后产物照片Fig. 7 Photo of product after fire of Al/Fe₂O₃ dust layer

3 热力学分析

对Al粉与Fe₂O₃质量比为1:3的试样进行TG-DSC分析,探究Al/Fe₂O₃反应触发温度和粉尘层着火危险性大的原因.设置氮气、氩气和空气气氛热重分析对比测试.测试条件为:升温速率20 °C·min⁻¹,温度升高范围为室温~1 200 °C。

3.1 单位质量热效应

化学反应的单位质量热效应公式为

$$q = \frac{\sum(\Delta H_m^\ominus)_i^{\text{生成物}} - \sum(\Delta H_m^\ominus)_j^{\text{反应物}}}{\sum(M)_i^{\text{反应物}}} \quad (3)$$

式中: q 为单位质量热效应, J/g; M 为反应物的摩尔质量, g/mol; i, j 为生成物或反应物序号; ΔH_m^\ominus 为最大标准摩尔焓变。

结合无机物热力学性质数据表^[16] 计算得铝热反应的单位质量热效应为 3.99×10^3 J/g, 铝熔化的单位质量热效应为 84.71 J/g, Al 与 O₂ 反应的单位质量热效应为 1.93×10^3 J/g, Al 与 N₂ 反应的单位质量热效应为 7.62×10^3 J/g。

3.2 热重曲线分析

由图8的DTG曲线可以看出, 有2个温度范围质量变化较大, 峰值拐点分别为662和1069 °C。DSC曲线呈现3个放热峰, 峰值温度分别为651, 665, 1074 °C, 峰面积热量分别为142, 331, 2791 J/g。TG曲线显示, 在600 °C之前, 试样质量减少, 这可能是试样中的水分受热蒸发引起的; 在600~738 °C之间, 试样质量增加, 这可能是铝粉融化后和氧气、氮气发生反应引起的; 在888~1176 °C之间, 试样质量明显增加, 根据图9中的结果可排除铝粉与氮气反应放热的影响, 仅氧气放热达不到2791 J/g, 所以这主要是试样发生铝热反应引起的。

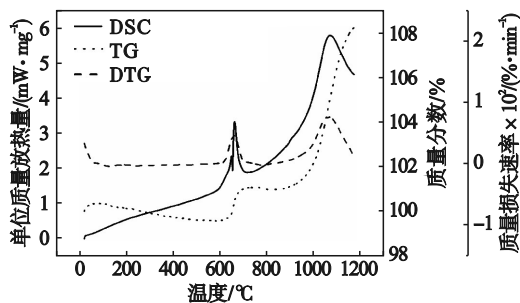


图8 空气氛围下热重分析曲线

Fig. 8 Thermogravimetric analysis curves in air atmosphere

根据单位质量热效应结果可得空气气氛下试样在600 °C时发生铝熔化, 在888 °C发生铝热反应。

由图9的DTG曲线可以看出, 有1个温度范围质量变化较大, 峰值拐点为905 °C。DSC曲线呈现2个放热峰, 峰值温度分别为664, 856 °C, 峰面积热量分别为151, 28 J/g。TG曲线显示, 在640 °C之前, 试样质量减少, 这可能是试样中的水分受热蒸发引起的; 在640~990 °C之间, 试样质量一直呈增加状态, 这可能是铝粉融化后和氮气发生反应在铝颗粒外部形成氮化铝引起的^[17], 在

640~718 °C之间, 铝粉熔化、氧化膜破裂, 氮气与其发生反应附着在外表面, 在821~883 °C之间因达到铝粉和氮气反应的触发温度, 剩余铝粉与氮气发生反应; 在990~1200 °C之间, 试样质量减少, 这可能是少量的铝粉表面生成的氮化铝和氧化铁分解的氧气发生反应引起的。

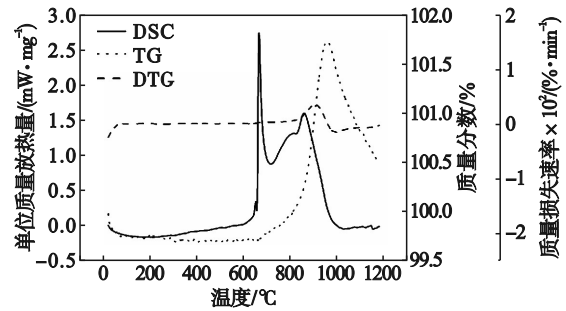


图9 氮气氛围下热重分析曲线

Fig. 9 Thermogravimetric analysis curve in nitrogen atmosphere

根据单位质量热效应结果可得氮气气氛下试样在640 °C发生铝熔化, 在1200 °C前未发生铝热反应, 但发生了铝粉和氮气的反应、氮化铝和氧气的反应。

由图10的TG曲线可以看出, 试样质量在前期除了有些许增加之外, 在后期基本未有很大变化, 因为其中的铝粉不会继续发生氧化或氮化而使试样质量增加, 因此DTG曲线没有曲线峰。但DSC曲线呈现2个放热峰, 峰值温度分别为642, 840 °C, 峰面积热量分别为145, 286 J/g, 而且在622~800 °C之间TG曲线有小幅上升, 所以2个放热峰都可能是铝熔化后和杂质气体发生氧化引起的。

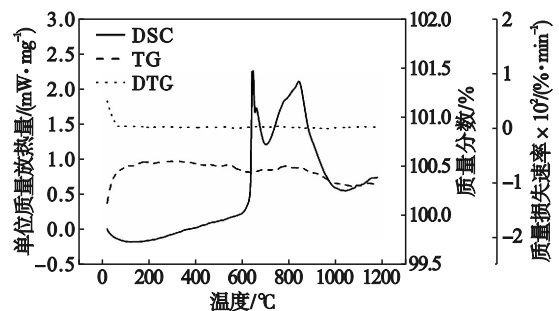


图10 氩气氛围下热重分析曲线

Fig. 10 Thermogravimetric analysis curves in argon atmosphere

根据单位质量热效应结果可得氩气气氛下试样在622 °C发生铝熔化, 在1200 °C前未发生铝热反应。

根据上述3种气氛状态下的热重-差示扫描

量热分析结果可知,铝热反应在空气中更容易被触发,即氧气的存在使得铝热反应更容易发生,触发温度为 888 °C. 铝热反应发生之前铝粉可与氮气发生反应,但这并不影响其发生铝热反应.

3.3 活化能计算

1) 反应级数确定. 设反应进度

$$x = (m_0 - m_t) / (m_0 - m_f). \quad (4)$$

式中: m_0 为初始时刻样品质量; m_t 为 t 时刻样品质量; m_f 为终了时刻样品质量.

$$\text{动力学方程为 } \frac{dx}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-E/(RT)} (1-x)^n.$$

式中: A 为指前因子; β 为升温速率, $\beta = \frac{dT}{dt}$.

$$\text{令 } y = -\frac{E}{RT},$$

$$P(y) = e^y y^{-2} \left[1 + \frac{2!}{y} + \frac{3!}{y^2} + \dots \right].$$

当 $E \gg RT$ 时,

$$\int_0^{x_m} \frac{dx}{(1-x)^n} = \frac{ART_m^2}{\beta E} e^{-E/(RT)}. \quad (5)$$

式中: x_m 为最大反应速率时的反应进度; T_m 为最大反应速率时的反应温度; n 为反应级数.

可知, $\frac{d}{dT} \left(\frac{dx}{dT} \right)_{T_m} = 0$, 结合动力学方程得

$$\left(\frac{dx}{dT} \right)_{T_m} = \frac{A}{\beta} e^{-E/(RT_m)} (1-x_m)^n = \frac{E(1-x_m)}{nRT_m^2}. \quad (6)$$

$$\text{即 } \frac{1}{n(1-x_m)^{n-1}} = \frac{ART_m^2}{\beta E} e^{-E/(RT_m)},$$

$$1-x_m = \begin{cases} \frac{1}{e}, & n=1; \\ n^{\frac{1}{1-n}}, & n \neq 1. \end{cases} \quad (7)$$

通过计算得出铝热反应级数 $n=1.74$.

2) Broido 线性动力学^[18]计算活化能. 令 $\alpha = 1-x = 1 - (m_0 - m_t) / (m_0 - m_f) = (m_t - m_f) / (m_0 - m_f)$.

由非等温动力学方程得

$$-d\alpha/dt = f(\alpha) \cdot k(T), \quad (8)$$

$$-d\alpha/dT = \frac{1}{\beta} f(\alpha) \cdot k(T). \quad (9)$$

式中: t 为时间; T 为温度; $f(\alpha)$ 为动力学函数; $k(T)$ 为反应速率常数, $k(T) = A e^{-E/(RT)}$.

$$\text{故 } -\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} e^{-E/(RT)} dT.$$

两边积分得

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/(RT)} dT. \quad (10)$$

根据此积分公式不容易算出活化能值,因此

需要采用近似算法.

Broido 采用了 Horowitz 和 Metzger 引入的近似(适用范围 $T = T_m (1 \pm 10\%)$)^[18]:

$$e^{-E/(RT)} \approx (T_m/T)^2 e^{-E/(RT_m)}. \quad (11)$$

将式(11)代入式(10)两边取对数得

$$\begin{cases} \ln \ln \alpha^{-1} = -\frac{E}{RT} + \text{常数}, & n=1; \\ \ln \left[\frac{(1-\alpha)^{|1-n|}}{|1-n|} \right] = -E/(RT) + \text{常数}, & n \neq 1. \end{cases}$$

令 $\bar{T} = 1000/T$,

$$\bar{Y} = \begin{cases} \ln \ln \alpha^{-1}, & n=1; \\ \ln [(1-\alpha)^{|1-n|}/|1-n|], & n \neq 1. \end{cases} \quad (12)$$

对式(12)进行差分得 $\Delta \bar{Y} = -\frac{E}{R} \Delta \bar{T}$.

对于 $(\bar{Y}_1, \bar{T}_1), (\bar{Y}_2, \bar{T}_2), \dots, (\bar{Y}_{n+1}, \bar{T}_{n+1})$,

$$\text{有 } \begin{cases} \Delta \bar{Y}_i = \bar{Y}_{i+1} - \bar{Y}_i, \\ \Delta \bar{T}_i = \bar{T}_{i+1} - \bar{T}_i, \\ i = 1, 2, \dots, n. \end{cases}$$

利用最小二乘法得

$$E = -R \frac{\sum_{i=1}^n \Delta \bar{Y}_i \Delta \bar{T}_i}{\sum_{i=1}^n (\Delta \bar{T}_i)^2}. \quad (13)$$

结合空气气氛下的 TG-DSC 数据,通过 Broido 线性动力学模型计算出铝热反应活化能为 248.49 kJ/mol. 与 Song 等^[19]计算的纳米级 Al/Fe₂O₃ 铝热剂活化能 228.19 kJ/mol 相差不大, Al 粉氧化反应活化能为 105.4 kJ/mol, 两者相比说明在升温至 1200 °C 过程中混合物先发生铝粉的氧化反应,再发生铝热反应. 不过在升温过程中,氧气和氧化铁等物质会受温度影响,分子的动能达到或超过共价键的键能时,分子就可能解离成自由基.

3.4 反应机理分析

粉尘层发生铝热反应时氧化铁在高温下会分解出活性氧自由基^[20],所以在发生铝热反应时,铝粉优先与氧化铁分离出的自由基结合;根据热重分析结果知,氧气的存在也促进了铝热反应的发生.

氧化铁在云状的铝热剂反应中起惰化作用. 粉尘云状铝热剂着火前,粉尘被分散,少部分氧化铁受热分解产生的氧自由基和空气中的氧气为铝热剂燃烧或爆炸提供氧,此时由于粉尘浓度低且氧化铁受热不足,即使部分试样发生铝热反应也难以传播,难以形成持续的燃烧;相同条件下的铝粉尘云更容易着火且反应非常猛烈.

粉尘层状铝热剂着火前,部分粉尘受热,铝粉融化,温度到达铝热反应触发温度时,氧化铁和氧气受热解离出氧自由基,铝粉与氧自由基充

分接触发生反应,铝热反应发生,从而释放大量的热使得周围铝粉融化,周围氧化铁和氧气也继续受热解离产生氧自由基,从而发生粉尘持续燃

烧或爆炸.反应过程如图11所示.因此粉尘层状的铝热剂着火危险性比粉尘云状的大.

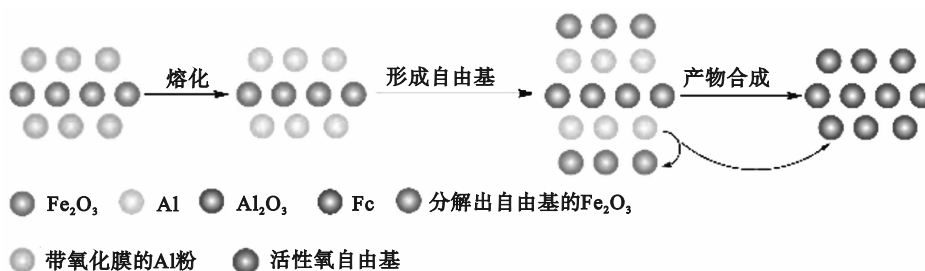


图11 Al/Fe₂O₃铝热反应机理图

Fig. 11 Mechanism diagram of Al/Fe₂O₃ thermite reaction

4 结 论

1) Al/Fe₂O₃铝热反应触发温度高,着火危险性较小,反应不容易被触发.4种Al粉与Fe₂O₃质量比(1:4,1:3,1:2,1:1)粉尘层最低着火温度均大于400℃,粉尘云最低着火温度均大于700℃;质量比1:3试样在空气气氛下888℃发生铝热反应,反应活化能为248.49 kJ/mol.

2) 层状Al/Fe₂O₃粉尘着火危险性大于云状粉尘.粉尘云状态下氧化铁充当惰化成分,粉尘层状态下氧化铁可为铝热反应提供活性氧自由基,使其着火危险性大大增加.Al粉与Fe₂O₃质量比1:3的Al/Fe₂O₃粉尘云的最小点火能大于30 J,粉尘层的最小点火能为30 J;4种质量比下粉尘层更易被点燃,粉尘层的最小点火能为0.7 J,粉尘云的最小点火能为24 J;同样铝粉浓度下Al/Fe₂O₃粉尘云最大爆炸压力减小0.334 MPa.

3) Al/Fe₂O₃铝热剂在空气氛围下更容易发生铝热反应.热重分析结果表明,温度由室温升至1200℃,空气气氛下,Al/Fe₂O₃混合粉尘发生铝热反应,氮气和氩气气氛下未发生铝热反应.

4) 为降低Al/Fe₂O₃着火危险性,企业可在混粉均匀性、避免火源等方面采取措施,比如通过干燥粉样促进其混粉均匀性、避免高温点火源和高能量电火花.

参考文献:

- [1] Li Y X, Chen C, Yi R X, et al. The brazing of Al₂O₃ ceramic and other materials [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2022, 120 (1/2): 59-84.
- [2] Yuan Y, Fan J Y, Li J S, et al. Oscillatory pressure sintering of Al₂O₃ ceramics [J]. *Ceramics International*, 2020, 46 (10): 15670-15673.
- [3] Huang J S, Liao Q L, Wang F, et al. Synthesis of Fe-doped

alumina transparent ceramics by co-precipitation and vacuum sintering [J]. *Ceramics International*, 2018, 44 (1): 799-804.

- [4] 安全执法和工贸监管局.关于宁夏银川大多天盛金属陶瓷技术有限公司“6·28”较大爆炸事故情况的通报[R].衢州:衢州市应急管理局,2021.
(Security Law Enforcement and Industry and Trade Supervision Bureau. Announcement on the “6·28” large explosion accident of Ningxia Yinchuan Most Tiansheng Metal Ceramics Technology Co., Ltd. [R]. Quzhou: Quzhou Emergency Management Bureau, 2021.)
- [5] Wang Y. Preparation of the high temperature resisting material with Al - CrO₃ system by SHS [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 690/691/692/693: 334-337.
- [6] Chen C G, Shi T, Wang W W, et al. Characterization and integrated fabrication of Al components with thick TiC_p/Al composite coatings via self-propagating reaction [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2019, 28: 4485-4495.
- [7] Hou X H, Yu J K. Phase and structure formation mechanisms of SHS synthesized composite coatings [J]. *Ceramics International*, 2018, 44 (7): 8012-8017.
- [8] Averill A F, Ingram J M, Battersby P, et al. Ignition of flammable hydrogen/air mixtures by mechanical stimuli. part 2: ignition under conditions of rust and surface pyrophoric material contamination [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40 (12): 4392-4400.
- [9] Seyed E S, Ramin R, Jalil V K, et al. A self-propagating high-temperature synthesis process for the fabrication of Fe (Cr) - Al₂O₃ nanocomposite [J]. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 2019, 26 (6): 775-786.
- [10] Park Y J, Seo S H, Jang S W, et al. Investigation of shear - induced exothermic thermite reaction in Al - Fe₂O₃ epoxy cast composites [J]. *Combustion Science and Technology*, 2016, 188 (6): 895-909.
- [11] Yang H F, Xu C H, Man S S, et al. Effects of hollow carbon nanospheres on combustion performance of Al/Fe₂O₃ - based nanothermite sticks [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 918: 165684.
- [12] 贾栓柱,甄建伟,杜仕国,等.多种铝热剂复配设计及其热性能[J].装甲兵工程学院学报,2018,32(1):66-71.
(Jia Shuan - zhu, Zhen Jian - wei, Du Shi - guo, et al. Compound design and its thermal property of multiple thermite [J]. *Journal of Academy of Armored Force Engineering*, 2018, 32 (1): 66-71.)

(下转第438页)