

doi:10.12068/j.issn.1005-3026.2026.20240226

# 3D打印TC4合金粉尘燃爆特性及惰化实验研究

李刚, 冉运来, 胥科含, 陆宏利  
(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819)

**摘要:**为解决金属3D打印生产过程中TC4(Ti-6Al-4V)合金粉尘的安全问题,研究了TC4合金粉尘的燃爆特性及碳酸钙、滑石粉、磷酸二氢铵对TC4合金粉尘的惰化效果。结果表明,中位径为40 μm的TC4粉尘的最小点火能为40 mJ、粉尘云最低着火温度为660 °C、爆炸下限为50 g/m<sup>3</sup>、极限氧浓度为12%,最大爆炸压力和最大爆炸指数分别为0.42 MPa和3 MPa·m·s<sup>-1</sup>(在质量浓度为600 g/m<sup>3</sup>时);磷酸二氢铵的惰化效果显著优于碳酸钙和滑石粉,滑石粉效果略强于碳酸钙。在低温氧化阶段,TC4颗粒氧化膜具有良好的保护作用,当温度高于700 °C时,氧化膜失去保护作用,氧气扩散成为燃烧过程中的关键因素。由于磷酸二氢铵更易热分解并产生气体阻碍氧气扩散,所以表现出更强的惰化效果。

**关键词:** 3D打印;TC4合金;粉尘爆炸;燃爆特性;惰化

中图分类号: X 932 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2026)03-0120-08

## Experimental Study on Combustion and Explosion Characteristics and Inerting of TC4 Alloy Dust in 3D Printing

LI Gang, RAN Yun-lai, XU Ke-han, LU Hong-li

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

**Abstract:** To address the safety issues of TC4 (Ti-6Al-4V) alloy dust during the metal 3D printing production process, the combustion and explosion characteristics of TC4 alloy dust and the inerting effects of calcium carbonate, talc powder, and ammonium dihydrogen phosphate on TC4 alloy dust were studied. The results show that TC4 alloy dust with a median particle size of 40 μm has a minimum ignition energy of 40 mJ, a minimum ignition temperature of 660 °C, a lower explosive limit of 50 g/m<sup>3</sup>, and a limiting oxygen concentration of 12%. The maximum explosion pressure and maximum explosion index are 0.42 MPa and 3 MPa·m·s<sup>-1</sup> (at a mass concentration of 600 g/m<sup>3</sup>), respectively. The inerting effect of ammonium dihydrogen phosphate is significantly better than that of calcium carbonate and talc powder, and the inerting effect of talc powder is slightly stronger than that of calcium carbonate. During the low-temperature oxidation stage, the oxide film on TC4 particles provides effective protection. However, when the temperature exceeds 700 °C, the oxide film loses its protective function, and oxygen diffusion becomes the critical factor in the combustion process. Since ammonium dihydrogen phosphate more readily undergoes thermal decomposition and generates gases that impede oxygen diffusion, it exhibits stronger inerting effects.

**Key words:** 3D printing; TC4 alloy; dust explosion; combustion and explosion characteristics; inerting

近年来,以TC4合金粉尘为原料的3D打印 增材制造技术飞速发展,因其具有纯净度高、球

收稿日期: 2024-12-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52274180).

作者简介: 李刚(1969—),男,河南信阳人,东北大学教授,博士生导师.

通信作者: 李刚, E-mail: ligang@mail.neu.edu.cn.

形度好、粉末粒径细小、粒径分布窄等特点,在汽车、航空航天、医疗生物和军工等领域得到了广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。但在实际操作过程中,由于操作不当等原因极有可能形成粉尘云,容易被静电火花、机械热表面、电器火花、物理摩擦等点火源引燃,造成粉尘爆炸事故<sup>[4]</sup>。尤其是在更换TC4合金粉尘废料过滤器滤芯时,很容易由于操作不当将滤芯中积聚的大量细微粉尘引燃,引起TC4粉尘的燃爆。因此,研究TC4合金粉尘云的燃爆特性参数以及燃爆机理和控制手段,对于预防TC4合金粉尘爆炸事故、消除火灾隐患、保证TC4合金粉尘的安全生产是十分必要的<sup>[5-8]</sup>。

近年来,围绕TC4合金粉尘的安全问题,有不少学者进行了深入的探讨,但是大多数研究主要聚焦于TC4合金在使用过程中诱发的安全问题,例如TC4合金构件的抗氧化能力以及“钛火”的诱发等。向午渊等<sup>[9]</sup>对钛及钛合金的高温氧化行为进行了研究,发现TC4合金氧化膜容易脱落,抗氧化能力较差;王标等<sup>[10]</sup>采用摩擦试验方法在模拟环境下对TC4合金起燃温度和扩散燃烧条件进行了研究,并计算了静子件摩擦生热引发燃烧过程的温度及分布特征。有少数学者关注了TC4合金粉尘的着火,例如, Millogo等<sup>[11]</sup>对13, 26, 56  $\mu\text{m}$  3种粒径的TC4粉尘的点火能及爆炸压力进行了测试,但并未对TC4合金粉尘的着火机理进行讨论,也没有进一步对其控制手段进行研究;相比于Millogo等的研究, Sun等<sup>[12]</sup>在对4种常见金属增材制造爆炸参数的研究中获得更多关于TC4合金粉尘的爆炸参数数据,并建立了增材制造金属粉末的粉尘爆炸风险评估模型,但同样未对TC4粉尘的爆炸机理以及控制手段进行深入的讨论。

金属粉尘爆炸风险一般采用粉体惰化的方法进行控制,在这方面已有大量学者进行了研究和讨论。对于金属铝粉, Jin等<sup>[13]</sup>研究了氧化铝颗粒尺寸对铝粉爆炸的影响,结果表明,亚微米的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的惰化效果最好,且随着惰化比的增大,惰化效果增强,但当惰化比超过40%后,微米级 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的抑制效果没有明显提高。对于金属镁粉, Meng等<sup>[14]</sup>研究了4种常用固体惰性剂对镁尘层和尘云的惰化效果,结果表明,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ 和 $\text{SiO}_2$ 显著增加了镁粉尘层的火灾危险性,只有化学性质稳定且不与金属粉尘反应的 $\text{NaCl}$ 才能有效惰化镁粉尘层和粉尘云。除此之外, Liu等<sup>[15]</sup>利用哈特曼装置和20 L球形爆炸罐研究了 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

和 $\text{CaCO}_3$ 粉体对钛粉爆炸的抑制效果,结果表明,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{CaCO}_3$ 对钛粉爆炸均有一定的抑制作用,其中 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的抑制效果较好。然而上述研究均以传统金属粉尘(铝、镁、钛等)为研究对象,没有对TC4这类合金粉尘的惰化进行研究。因此,本文选择碳酸钙、滑石粉、磷酸二氢铵作为惰化剂,通过哈特曼爆炸实验系统和20 L球形爆炸罐探究不同惰化剂对TC4合金粉尘最小点火能和爆炸压力等的惰化效果,分析不同惰化剂的作用机理,为指导企业安全生产使用TC4合金粉尘提供实验依据。

## 1 实验材料及装置

### 1.1 实验材料

TC4合金,也被称为Ti-6Al-4V,是一种 $\alpha+\beta$ 型钛合金。它由钛(Ti)作为基础元素,并融合了6%左右的稳定 $\alpha$ 相元素铝(Al)和4%左右的稳定 $\beta$ 相元素钒(V)。本次实验材料由某增材制造企业提供,其具体成分如表1所示,粒径分布如图1所示。惰化剂使用的碳酸钙、滑石粉以及磷酸二氢铵均按照标准过74  $\mu\text{m}$ 筛,干燥后使其含水率低于5%备用。

表1 TC4的化学成分(质量分数)  
Table 1 Chemical composition of TC4  
(mass fraction) %

| C    | Si    | Fe    | V    | Al   | Ti    |
|------|-------|-------|------|------|-------|
| 0.05 | 0.077 | 0.028 | 4.17 | 6.77 | 88.10 |

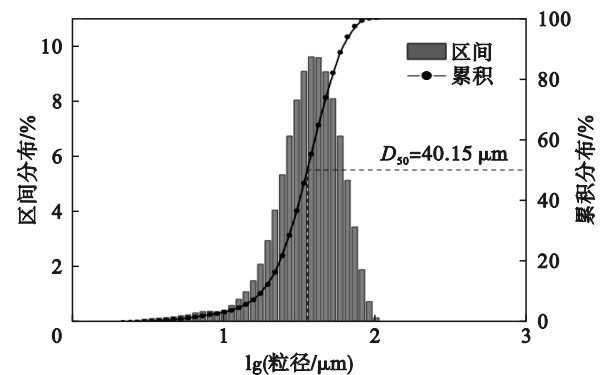


图1 TC4合金粉尘的粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of TC4 alloy dust

### 1.2 实验装置

#### 1.2.1 最小点火能量测试系统

粉尘的最小点火能(MIE)通过哈特曼装置参照GB/T 16428—1996标准中定义的测量方法测定。图2为粉尘云MIE的测试装置。该装置包括点

火系统、进气系统、粉尘分散装置和控制系统。所有实验均在初始压力 1 个大气压 ( $1.01 \times 10^5$  Pa) 和 298 K 温度下进行。分散压力和点火延迟时间分别为 0.7 MPa 和 60 ms。燃烧室采用 1.2 L 玻璃管。电火花由安装在玻璃管两侧的两个电极产生, 电极间距保持在 3~4 mm 之间。压缩空气流经分散装置产生湍流使粉尘颗粒分散形成粉尘云, 60 ms 后电极产生固定能量的电火花将粉尘云点燃。若喷粉后粉尘云未能发生稳定燃烧或爆炸现象, 则多次进行实验; 钛合金的 MIE 在发生点火时的最小能量 ( $E_2$ ) 和在至少 10 次未观察到点火的最大能量 ( $E_1$ ) 之间。

$$E_1 < E_{\text{MIE}} < E_2. \quad (1)$$

电容电火花能量  $E_s$  的计算式为

$$E_s = \frac{1}{2} CU^3 \cdot 10^3. \quad (2)$$

式中:  $E_s$  为电容电火花能量 (mJ);  $C$  为放电电容 (F);  $U$  为电容电压 (V)。实验时通过调节电压和电容控制点火能的大小。

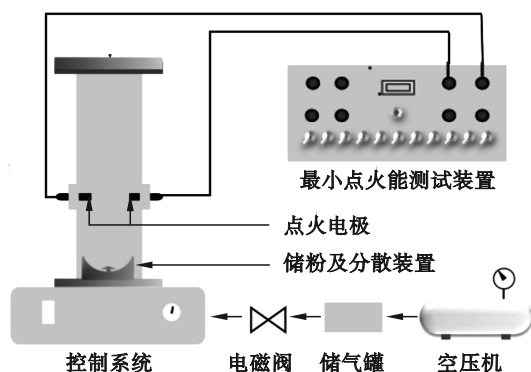


图2 最小点火能测试装置  
Fig. 2 Minimum ignition energy test device

### 1.2.2 最低着火温度测试系统

参考 GB/T 16429—1996 标准中定义的测量程序, 使用型号为 HY16429 的 Godbert-Greenwald (G-G) 炉测定粉尘云的最低着火温度 (MITC)。图 3 为粉尘云 MIT 测试装置。G-G 炉是一种立式圆柱形炉, 采用不锈钢外壳, 内壁由耐火二氧化硅制成, 最高测试温度为 700 °C。开口位于底部, 上端通过玻璃适配器与圆柱储尘室连接。测试时, 将粉尘称重并置于储尘室中, 通过电磁阀的控制, 储气罐中的空气推动储尘室中的粉尘分散到炉中。此时若观察到炉底部有火焰喷出或火焰在 3 s 内滞后喷出, 则视为着火。若未出现着火现象, 则以 5 °C 的步长升高炉温, 直至喷粉后出现火焰或加热炉温度达 700 °C 仍未着火时停止实

验。粉尘喷射压力设定为 0.1 MPa。

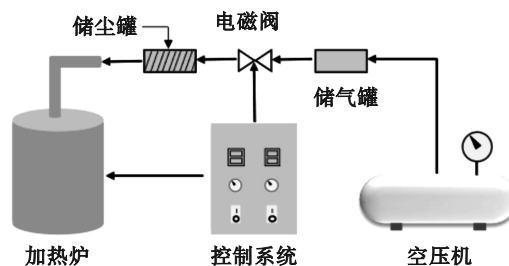


图3 粉尘云最低着火温度测试装置  
Fig. 3 Test device for minimum ignition temperature of dust cloud

### 1.2.3 20 L 球形爆炸装置测试系统

使用 20 L 球形爆炸测试装置测定粉尘的最小爆炸浓度 (MEC)、最大爆炸压力 ( $p_{\text{max}}$ )、爆炸指数 ( $K$ ) 和极限氧浓度 (LOC)。20 L 装置主要遵循测试粉尘云爆炸性的标准方法 (ASTM E1226)。图 4 为 20 L 球形爆炸测试装置图。该装置包括不锈钢制成的球形燃烧室、容积为 0.6 L 的储尘室、真空装置以及控制系统。测试前首先清洁球体, 并通过加压进料方式清除灰尘。测试时, 储尘室中的粉尘样品经高压气体吹送至回弹喷嘴进行湍流分散。点火延迟时间为 60 ms, 位于球体中心的装有化学点火器的电极架接通电源, 将粉尘点燃。

## 2 实验结果

### 2.1 TC4 粉尘燃爆特性参数

#### 2.1.1 最小点火能 (MIE)

在测试最小点火能时, 通过改变点火能测试装置的电压以及电容值, 由式 (2) 进行计算具体的点火能量值, 并记录每一次测试的能量值。以 10 mJ 为步长进行测试, 测试结果表明: 在点火能为 40 mJ 时, 粉尘被点燃并形成连续火焰; 降低能量至 30 mJ, 10 次有效放电均未成功点燃, 因此本次使用的 TC4 合金粉尘的最小点火能为 40 mJ。值得一提的是, 在测试过程中, TC4 粉尘云形成的火焰中可观察到大量溅射火花。

#### 2.1.2 粉尘云最低着火温度 (MITC)

粉尘云最低着火温度采用 G-G 炉进行测试, 测试时预先设定好温度, 观察热电偶显示的实时温度; 当温度达到预设温度时进行喷粉操作。实验以 5 °C 为温度梯度, 观察每次喷粉后的粉尘状态, 记录每一次的着火情况。实验结果表明: 当温度达到 660 °C 时, 完成喷粉操作后, 能够观察到明显的火焰; 当温度降低至 655 °C 时, 10 次喷粉

操作,粉尘均未着火.因此,TC4 合金粉尘的粉尘云最低着火温度为 660 °C.

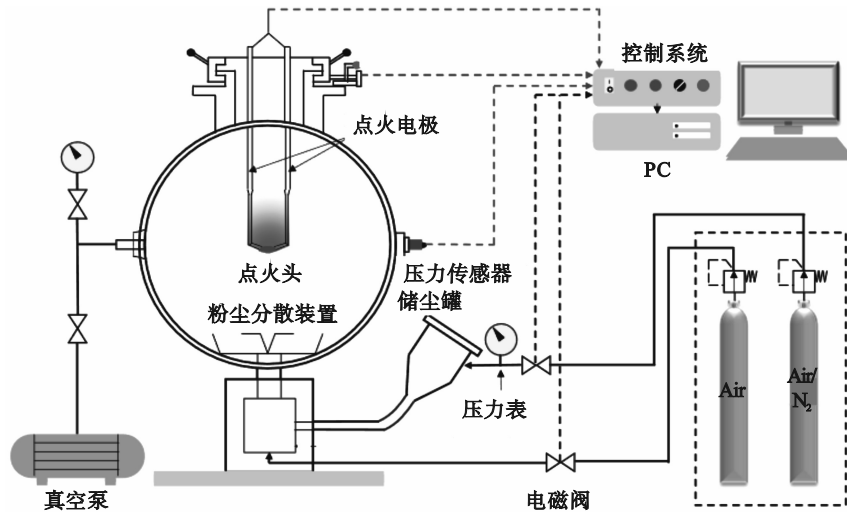


图 4 20 L 球形容器测试系统示意图

Fig. 4 Schematic diagram of 20 L spherical vessel test system

### 2. 1. 3 爆炸下限(MEC)

爆炸下限采用 20 L 球形爆炸装置进行测试.实验采用 2 kJ 点火头,以爆炸曲线的最大压力超过 0.05 MPa 作为爆炸判据.结果显示,当粉尘质量浓度为 50 g/m<sup>3</sup>时,爆炸最大压力为 0.065 MPa;当质量浓度降至 40 g/m<sup>3</sup>时,爆炸曲线的最大压力为 0.032 MPa.因此,TC4 合金粉尘的爆炸下限约为 50 g/m<sup>3</sup>.

### 2. 1. 4 极限氧浓度(LOC)

极限氧浓度通过 20 L 球形爆炸装置进行测试,开始测试前计算好需要测试的氧气浓度和相应的配气方式.本次实验采用氮气进行配气,并通过气体成分分析仪测得配气后罐体内的氧气浓度,作为实验数据进行记录.按照一般经验,气体的极限氧浓度可以通过爆炸下限所需的氧气进行估算,但是与气体不同的是,粉尘在燃烧过程中很难完全反应.因此,在测试 TC4 合金粉尘的极限氧浓度时,采用 100,200 g/m<sup>3</sup>的质量浓度进行测试,测试结果如图 5、图 6 所示.

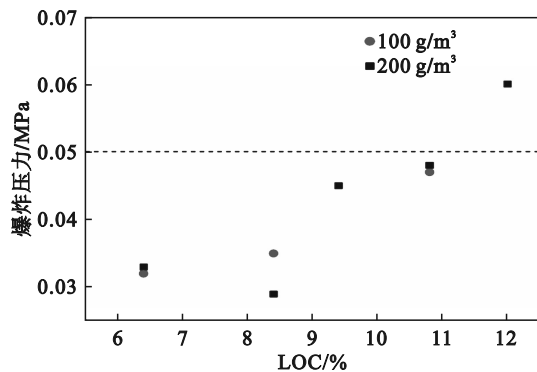


图 5 极限氧浓度测试结果

Fig. 5 Limiting oxygen concentration test results

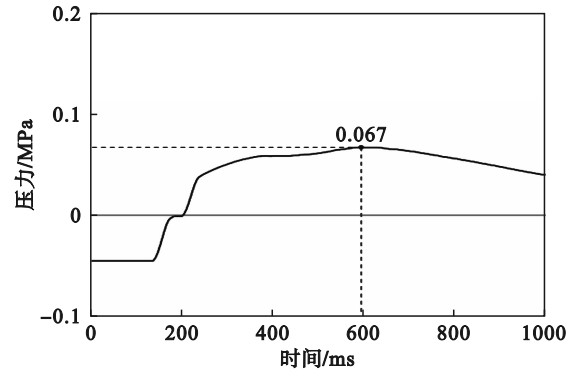


图 6 极限氧浓度下 TC4 合金粉尘的爆炸曲线

Fig. 6 Explosion curve of TC4 alloy dust at limiting oxygen concentration

本次实验以爆炸压力大于 0.05 MPa 作为爆炸判据,由图 5 可知,本次测试的 TC4 合金粉尘的极限氧浓度约为 12%.

### 2. 1. 5 TC4 爆炸参数

利用 20 L 球形爆炸装置,采用 10 kJ 点火头,测试了质量浓度在 300~1 500 g/m<sup>3</sup>范围内 6 个点的最大爆炸压力和最大爆炸指数,具体测试结果如图 7 所示.

由图 7 可知,最大爆炸压力和最大爆炸指数均随浓度的增大呈现先上升后下降的趋势,且均在 600 g/m<sup>3</sup>时达到最大值.

这是因为 20 L 球内参与反应的金属粉尘颗粒数量随着粉尘质量浓度的升高而增加,并且在容器内有足够氧气的情况下,金属粉尘发生充分而迅速的爆炸反应,导致最大爆炸压力和最大爆炸指数增大.当粉尘质量浓度增加到某一特定值时,容器内形成的金属粉尘云与氧气发生充分反应,此时爆炸压力以及爆炸指数均达到最大值.当粉尘质量

浓度继续增加时,20 L球内的氧含量不足以让所有粉尘颗粒都参与反应,同时粉尘颗粒之间的火焰传热过程消耗能量,从而降低了爆炸压力。

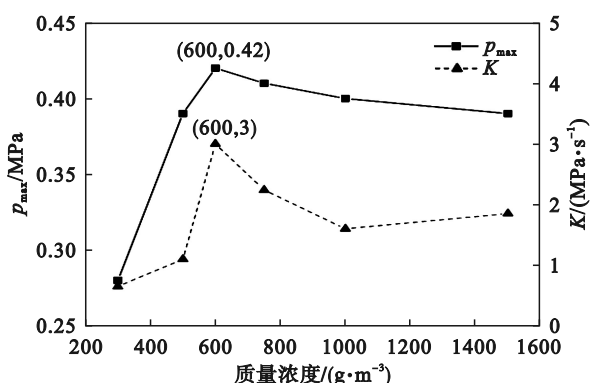


图7 不同质量浓度下的 $p_{\max}$ 和 $K$

Fig. 7  $p_{\max}$  and  $K$  at different mass concentrations

## 2.2 惰化实验

### 2.2.1 惰化剂对最小点火能的影响

实验开始前,将TC4合金粉尘分别与3种惰化剂均匀混合为惰化剂质量分数为10%,20%,30%,40%,50%的混合粉体.测试混合粉体的最小点火能,结果如图8所示.从图8中可以看出,碳酸钙和滑石粉对于TC4合金粉尘点火能的作用效果相差不大.在惰化剂质量分数小于等于40%时,3种惰化剂对TC4合金粉尘点火能的影响基本一致.而在惰化剂质量分数达到50%时,3种惰化剂对TC4合金粉尘的惰化效果出现明显差异,尤其是磷酸二氢铵,其惰化效果明显好于另外两种惰化剂.这是因为在低浓度时,需要的点火能较低,此时3种惰化剂都是依靠物理作用实现惰化,因此对点火能的作用相差不大.随着惰化剂浓度的提升,点燃混合粉体所需的能量也随之增大,在点火能下,惰化剂的化学作用开始凸显,因而出现明显差异。

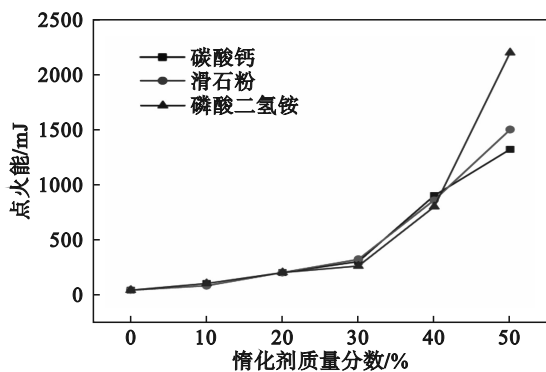


图8 不同含量的惰化剂对最小点火能的影响

Fig. 8 Effect of inerting agents with different contents on minimum ignition energy

### 2.2.2 惰化剂对爆炸压力的影响

从图8可知,在惰化剂质量分数达到50%时,3种惰化剂的效果才会显现出明显差异,因此在研究不同惰化剂对TC4爆炸压力的影响时,应以惰化剂质量分数为50%作为实验起点(TC4与惰化剂的质量比为1:1).在实验过程中不断增加惰化剂的配比,直至TC4粉尘被完全惰化.前文测试各个浓度下的爆炸压力时,发现600 g/m<sup>3</sup>是TC4的最佳爆炸质量浓度,因此本次惰化实验选择600 g/m<sup>3</sup>作为测试质量浓度.选择5 kJ能量的点火头进行实验,以爆炸压力曲线最大值达到0.08 MPa作为爆炸判据,实验结果如图9所示.由图9可知,使用碳酸钙和滑石粉作为惰化剂时,需要添加TC4合金粉尘3倍和2.5倍的质量才能使TC4合金粉尘完全惰化,而磷酸二氢铵则只需要添加1.5倍就能使TC4完全惰化.从惰化效果变化曲线趋势来看,3种惰化剂的惰化效果排序为:磷酸二氢铵>滑石粉>碳酸钙.滑石粉与碳酸钙的效果差别不大,但磷酸二氢铵的惰化效果明显优于其他两种。

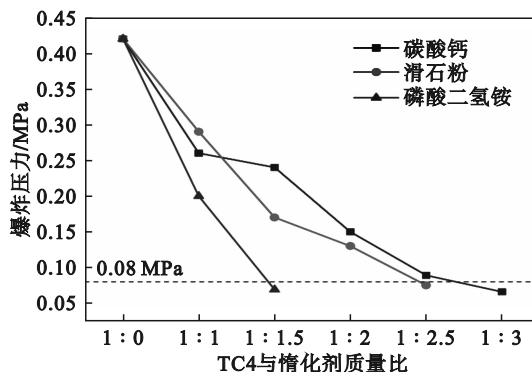


图9 不同含量的惰化剂对爆炸压力的影响

Fig. 9 Effect of inerting agent with different contents on explosion pressure

## 3 讨论与分析

### 3.1 TC4颗粒着火机理分析

TC4属于钛系合金,但与纯钛粉不同,TC4合金中添加了Al和V元素,因此其粉尘着火过程更为复杂.首先,在低温氧化阶段,合金颗粒表面会首先生成一层Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具有良好的致密性,因此这层Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>能够在一定程度上阻碍氧气向合金内部基体扩散.然而,合金中Al元素的质量分数很低,只占6%左右,所以颗粒表面所形成的氧化膜同时包含大量的TiO<sub>2</sub>和少量的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.随着温度升高到700℃时,这层氧化膜便会失去其保护作

用<sup>[9]</sup>.这是因为:一方面,由于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{TiO}_2$ 的热膨胀系数不同, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{TiO}_2$ 接触面容易产生应力从而形成裂隙;另一方面,在温度达到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时,生成的 $\text{V}_2\text{O}_5$ 在高温条件下容易挥发<sup>[16]</sup>,破坏氧化膜的完整性.此时氧气能够通过裂隙持续向内扩散,使氧化反应持续进行.当颗粒内部温度升高并开始熔化时,氧化膜便会脱落,此时颗粒进入高温熔融燃烧阶段,颗粒表面以液相状态开始燃烧.

由于颗粒表面没有了氧化膜的保护作用,氧气向液相反应区的扩散速率成为影响燃烧过程的关键因素.除此之外,合金内部元素的反应顺序和扩散能力对TC4颗粒的燃烧同样具有重要影响<sup>[17]</sup>.在表面液相燃烧区域,受化学活性和元素含量的共同影响,首先反应的是Al元素,其次是Ti元素,最后是V元素.这3种元素在合金基体熔融区的扩散能力可以通过斯托克斯-爱因斯坦公式求解<sup>[18]</sup>:

$$D = kT/(6\pi\eta r). \quad (3)$$

式中: $D$ 为金属熔体中原子扩散系数; $k$ 为玻尔兹曼常数( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ); $T$ 为热力学温度; $\eta$ 为熔体的动力黏度; $r$ 为原子半径.

通过式(3)可以看出,在相同基体和温度下,熔体的动力黏度为定值,因此元素的扩散系数只与其原子半径有关.Al的原子半径小于V,所以Al的扩散速度比V快.

Al的反应顺序和扩散速度均快于V,所以Al到达燃烧界面并参与燃烧反应的速度比V更快.而Ti作为基体元素,其消耗速度同样大于V,这将使得V在燃烧界面后方富集.在Shao等<sup>[19]</sup>的研究中,富集的V元素的含量是理论值的5倍左右,这层富集的V元素不仅提高了燃烧界面的温度,也能够一定程度上阻碍氧向内扩散.随着反应的继续进行,由于包晶反应的存在,当熔融液相合金中的气体达到饱和时,会使得颗粒发生微爆炸形成溅射火花<sup>[20]</sup>.TC4合金粉尘颗粒的整个着火过程如图10所示.

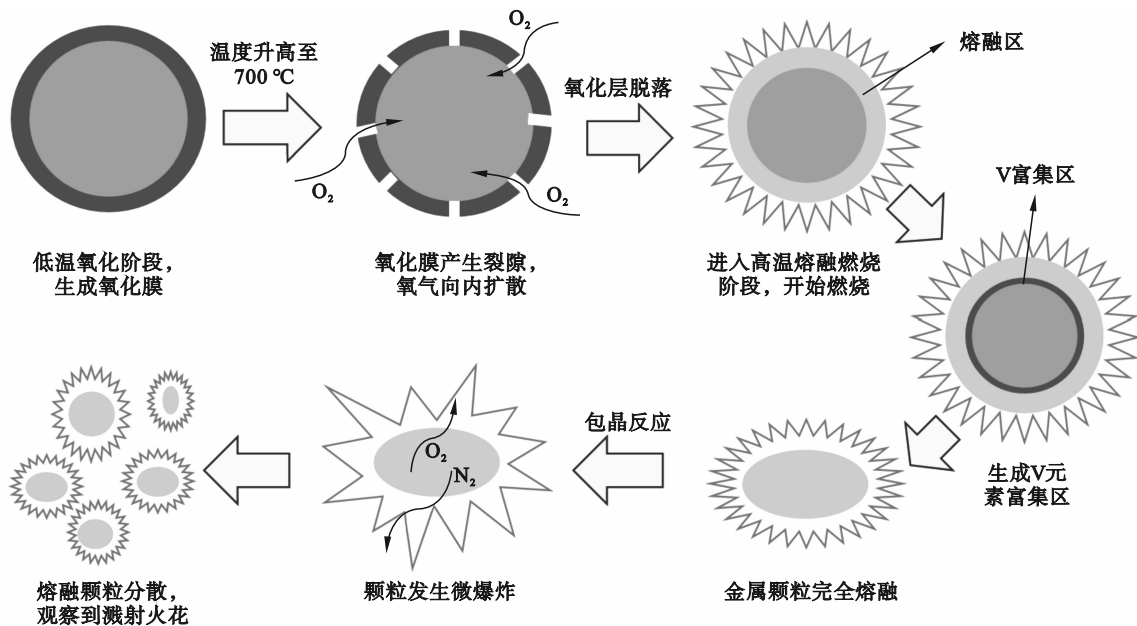


图10 TC4颗粒的燃烧过程示意图

Fig. 10 Schematic diagram of TC4 particle combustion process

### 3.2 惰化机理分析

碳酸钙是一种常见的惰化材料,广泛应用于各类粉尘的惰化,一般认为,碳酸钙的热分解温度约为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ .在TC4颗粒低温氧化阶段,由于氧化膜具有良好的保护作用,碳酸钙的主要作用是通过物理吸热降低TC4颗粒的升温速率.如果混合粉尘中碳酸钙的含量不能使TC4粉尘被完全惰化,则颗粒会进入高温燃烧阶段,此时温度会超过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ ,部分碳酸钙会发生分解生成二氧化

碳,从而降低爆炸压力以及爆炸时的压力上升速率.当加入的碳酸钙含量足够多时,点火头所提供的热量大多被混合粉尘中的碳酸钙所吸收,TC4颗粒的燃烧过程将被终止在低温氧化阶段,混合粉尘不会发生爆炸,即TC4被完全惰化.因此,在整个惰化过程中,碳酸钙主要是通过物理作用吸收热量达到惰化TC4粉尘的目的,虽然有一定的化学作用,但是由于爆炸反应的持续时间很短,能够参与分解反应的碳酸钙的量很少,所

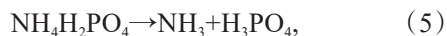
以惰化效果相对最差。

从实验结果来看,滑石粉与碳酸钙的惰化效果相差不大,但滑石粉略好一些。滑石粉的主要成分是含水硅酸镁,化学式为 $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ,受热也会发生分解,其分解方程式为



滑石粉的分解温度与碳酸钙的分解温度接近,大约在 $830 \sim 1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ 之间发生分解,且分解反应失去的是羟基水<sup>[21]</sup>。与碳酸钙相同的是,滑石粉在惰化过程中主要是通过吸收热量和分解产物来降低爆炸时的压力和压力上升速率。但是,相比于碳酸钙,滑石粉有着更好的吸热性、更大的分解热焓值以及更多的分解产物。更好的吸热性使得完全惰化 TC4 粉尘所需的滑石粉比碳酸钙更少。更大的分解热焓值和更多的分解产物使滑石粉在降低爆炸压力时效果比碳酸钙更好。值得一提的是,虽然滑石粉有着相对更好的惰化效果,但相比于碳酸钙,其惰化效果并没有很大的提升,而且滑石粉存在职业卫生健康危害,因此在工业上,应综合考虑选择合适的惰化剂。

磷酸二氢铵是本文选取的惰化剂中惰化效果最好的,且相比前两者,其惰化效果有明显的提升。磷酸二氢铵是干粉灭火器中的主要成分,其化学式为 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,磷酸二氢铵的热分解方程式为<sup>[22]</sup>



磷酸二氢铵的热分解温度相比于碳酸钙和滑石粉要低得多,在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 就开始分解<sup>[23]</sup>。因此,在 TC4 颗粒的低温氧化阶段,就有大量的磷酸二氢铵开始分解并带走大量热量。若带走的热量足够多,则 TC4 颗粒的燃烧反应就会在低温氧化阶段终止,TC4 粉尘被完全惰化。化学吸热的效果比物理吸热更好,所以磷酸二氢铵完全惰化 TC4 粉尘所需要的量要少很多。当然,若加入的磷酸二氢铵含量不足,当 TC4 颗粒的燃烧过程发展到高温熔融燃烧阶段时,磷酸二氢铵分解产生的大量气体则会在 TC4 颗粒周围形成一层新的气体“保护层”,阻碍氧气向合金内部基体扩散。在高温熔融燃烧阶段,氧气扩散是影响燃烧的关键因素,因此,在降低 TC4 粉尘爆炸压力方面,磷酸二氢铵的效果也好很多。

综上所述,碳酸钙主要通过物理吸热达到惰化目的,因此其惰化效果最差。虽然滑石粉同样

主要依靠物理吸热达到惰化目的,但由于滑石粉具有比碳酸钙更好的吸热性、更大的分解热焓值以及更多的分解产物,所以滑石粉的惰化效果优于碳酸钙。磷酸二氢铵除了具有比物理吸热更好的化学吸热特性外,其易分解并产生大量气体的化学特性也是其惰化效果最好的重要原因。

## 4 结 论

1) 测试使用的 TC4 合金粉尘的燃爆特性参数分别为:最小点火能 $40\text{ mJ}$ ,粉尘云最低着火温度 $660\text{ }^\circ\text{C}$ ,爆炸下限 $50\text{ g/m}^3$ ,极限氧浓度在 $12\%$ 左右,TC4 粉尘的 $p_{\text{max}}$ 和 $K$ 均在质量浓度为 $600\text{ g/m}^3$ 时达到,分别为 $0.42\text{ MPa}$ 和 $3\text{ MPa}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2) 3 种惰化剂的效果排序为:磷酸二氢铵>滑石粉>碳酸钙。惰化剂质量分数达到 $50\%$ 时,3 种惰化剂对 TC4 合金粉尘最小点火能的影响出现明显差异;要使 TC4 合金粉尘完全惰化,需要 3 倍质量的碳酸钙、2.5 倍的滑石粉以及 1.5 倍的磷酸二氢铵。

3) 温度低于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时为 TC4 颗粒的低温氧化阶段,此时氧化膜具有良好的保护作用;当温度高于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时,氧化膜失去其保护作用,氧气扩散成为影响 TC4 颗粒燃烧的关键因素。

4) 碳酸钙与滑石粉的惰化效果相差不大,但都明显弱于磷酸二氢铵。这是因为虽然碳酸钙与滑石粉在爆炸过程中有部分参与分解,但主要是依靠物理吸热,而磷酸二氢铵由于其较低的分解温度以及较高的产气量,其化学惰化效果更为明显。

## 参考文献:

- [1] Alabort E, Tang Y T, Barba D, et al. Alloys-by-design: a low-modulus titanium alloy for additively manufactured biomedical implants [J]. *Acta Materialia*, 2022, 229: 117749.
- [2] Kumar R R, Gupta R K, Sarkar A, et al. Vacuum diffusion bonding of  $\alpha$ -titanium alloy to stainless steel for aerospace applications: interfacial microstructure and mechanical characteristics [J]. *Materials Characterization*, 2022, 183: 111607.
- [3] Javadi M, Haleem A. Current status and applications of additive manufacturing in dentistry: a literature-based review [J]. *Journal of Oral Biology and Craniofacial Research*, 2019, 9(3): 179-185.
- [4] Wang B B, Zhou L L, Xu K L, et al. Fast prediction of minimum ignition energy from molecular structure using simple QSPR model [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2017, 50: 290-294.
- [5] Addai E K, Gabel D, Kamal M, et al. Minimum ignition energy of hybrid mixtures of combustible dusts and gases

- [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, 102: 503–512.
- [6] Addai E K, Gabel D, Krause U. Experimental investigations of the minimum ignition energy and the minimum ignition temperature of inert and combustible dust cloud mixtures[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 307: 302–311.
- [7] Cao W G, Cao W, Peng Y H, et al. Experimental study on the combustion sensitivity parameters and pre-combusted changes in functional groups of lignite coal dust[J]. *Powder Technology*, 2015, 283: 512–518.
- [8] Amyotte P R, Eckhoff R K. Dust explosion causation, prevention and mitigation: an overview [J]. *Journal of Chemical Health and Safety*, 2010, 17(1): 15–28.
- [9] 向午渊, 江海涛, 田世伟. 钛及钛合金高温氧化行为研究[J]. *金属功能材料*, 2020, 27(3): 33–39.  
(Xiang Wu-yuan, Jiang Hai-tao, Tian Shi-wei. High temperature oxidation behavior of titanium and titanium alloys [J]. *Metallic Functional Materials*, 2020, 27(3): 33–39.)
- [10] 王标, 钟燕, 董鹏, 等. 模拟环境下钛合金起燃温度与扩散燃烧研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2019, 48(12): 3948–3953.  
(Wang Biao, Zhong Yan, Dong Peng, et al. Ignition temperature and diffusion combustion conditions of titanium alloy under the simulated environment [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2019, 48(12): 3948–3953.)
- [11] Millogo M, Bernard S, Gillard P, et al. Combustion properties of titanium alloy powder in ALM processes:  $Ti_6Al_4V$  [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2018, 56: 254–261.
- [12] Sun S H, Xing C L, Ding J X, et al. Explosion risk of metal powder used in additive manufacturing [J]. *Processes*, 2023, 11(10): 2943.
- [13] Jin H W, Zheng L G, Wang J, et al. Effect of  $Al_2O_3$  particle size reduction on aluminium dust explosion [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2021, 70: 104402.
- [14] Meng F Y, Hou X C, Amyotte P, et al. Opposite effects of typical solid inertants on flame propagation in Mg dust clouds versus dust layers[J]. *Fuel*, 2022, 324: 124394.
- [15] Liu J Q, Meng X B, Yan K, et al. Study on the effect and mechanism of  $Ca(H_2PO_4)_2$  and  $CaCO_3$  powders on inhibiting the explosion of titanium powder [J]. *Powder Technology*, 2022, 395: 158–167.
- [16] 孙朝晖, 李明, 高官金, 等. 粗四氯化钛有机物精制除钒尾渣提钒技术[J]. *过程工程学报*, 2019, 19(sup1): 93–98.  
(Sun Zhao-hui, Li Ming, Gao Guan-jin, et al. Vanadium extraction from vanadium removal tailings of crude titanium tetrachloride organic refining [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2019, 19(sup1): 93–98.)
- [17] 邵磊. 航空领域用典型钛合金的燃烧行为与机理研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2022.  
(Shao Lei. Combustion behavior and mechanism of typical titanium alloys for aircraft [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2022.)
- [18] 欧阳佩旋, 陈航, 孙若晨, 等. 钛铝系合金的非等温氧化特性[J]. *材料工程*, 2024, 52(5): 26–33.  
(Ouyang Pei-xuan, Chen Hang, Sun Ruo-chen, et al. Non-isothermal oxidation characteristic of titanium-aluminium intermetallic alloys [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2024, 52(5): 26–33.)
- [19] Shao L, Xie G L, Liu X H, et al. Combustion behaviour and mechanism of TC4 and TC11 alloys [J]. *Corrosion Science*, 2020, 168: 108564.
- [20] Gao W, Zhang X Y, Zhang D W, et al. Flame propagation behaviours in nano-metal dust explosions [J]. *Powder Technology*, 2017, 321: 154–162.
- [21] 王艳, 王多君, 易丽. 空气气氛中滑石的热分解动力学实验研究[J]. *中国科学院大学学报*, 2015, 32(1): 70–73.  
(Wang Yan, Wang Duo-jun, Yi Li. Experimental study on thermal decomposition kinetics of talc under the condition of air atmosphere [J]. *Journal of University of Chinese Academy of Sciences*, 2015, 32(1): 70–73.)
- [22] Yang M, Chen X F, Yuan B H, et al. Inhibition effect of ammonium dihydrogen phosphate on the thermal decomposition characteristics and thermal sensitivity of ammonium nitrate [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 134: 195–201.
- [23] 马雪松, 孟祥豹, 肖琴, 等. 碳酸钙、磷酸二氢氨与二氧化硅对面粉爆炸的抑制作用[J]. *消防科学与技术*, 2020, 39(1): 31–35.  
(Ma Xue-song, Meng Xiang-bao, Xiao Qin, et al. Inhibiting effect of calcium carbonate dihydroammonia phosphate and silicon dioxide on explosion of flour [J]. *Fire Science and Technology*, 2020, 39(1): 31–35.)