

DOI: 10.11883/bzycj-2024-0093

增材制造用铝及铝硅合金粉尘的爆炸特性*

赵江平, 张舒淇, 钟兴润, 于凯楠

(西安建筑科技大学资源工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 为探究常用增材制造用铝及铝硅合金粉尘的爆炸特性, 采用 20 L 球形爆炸装置, 对 Al、Al-12Si 和 Al-20Si 等 3 种样品进行密闭空间内的爆炸实验, 测试其在不同影响因素下爆炸参数的变化, 采用热重分析-差示扫描量热法分析样品的热氧化特性。结果表明: 随着合金中硅含量的增加, 爆炸下限升高, 最大爆炸压力及爆炸峰值温度下降, 氧化过程的放热量减少, 氧化速率减慢; Al、Al-12Si 和 Al-20Si 达到最大爆炸压力的质量浓度分别为 300、750 和 900 g/m³; 当点火能量增加时, 铝硅合金的最大爆炸压力上升速率的增幅低于铝粉; 环境温度变化对样品爆炸下限的影响小于粒径变化带来的影响。根据爆炸产物的 X 射线衍射测试分析铝硅合金的爆炸机理, 发现爆炸是由颗粒受热汽化形成的气态铝和气态硅组成的可燃气体与氧气混合燃烧所致。

关键词: 铝合金粉尘; 粉尘爆炸; 爆炸温度; 爆炸下限; 环境温度; 最大爆炸压力

中图分类号: O381; X932

国标学科代码: 13035

文献标志码: A

Explosion characteristics of additive manufacturing aluminum and aluminum-silicon alloy powders

ZHAO Jiangping, ZHANG Shuqi, ZHONG Xingrun, YU Kainan

(College of Resources and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China)

Abstract: Explosion experiments utilizing a 20 L spherical explosion apparatus were conducted to investigate the explosion characteristics of aluminum and aluminum-silicon alloy powders, prevalent in additive manufacturing. The tested samples included Al, Al-12Si, and Al-20Si. Various parameters were measured under different influencing factors, including the lower explosion limit, maximum explosion pressure, maximum pressure rise rate, explosion temperature, and time to reach peak temperature. Thermogravimetric analysis-differential scanning calorimetry was employed to analyze the thermal oxidation properties of the samples. The results indicated that an increase in the silicon content within the alloy corresponded with a lower explosion limit. Conversely, the maximum explosion pressure and peak temperature showed a downward trend. Meanwhile, a reduction in the maximum pressure rise rate was observed. The exothermic amount of the oxidation process reduced, and the oxidation rate slowed down. The concentrations at which the three samples reached the maximum explosion pressure and peak temperature were 300 g/m³ for Al, 750 g/m³ for Al-12Si, and 900 g/m³ for Al-20Si, respectively. When the ignition energy increased, the rate of increase in maximum explosion pressure for the aluminum-silicon alloys was lower than that for aluminum powder. The effect of environmental temperature changes on the lower explosive limit was less significant compared to that of particle size variations. As the environmental temperature increased, the explosion pressure did not show a significant change, while the pressure rise rate increased slightly. X-ray diffraction analysis of the explosion products revealed that, in addition to Al₂O₃ and Al, the explosion products of the aluminum-silicon alloys also contained SiO₂ and Si. This indicates that the Si element in the alloy participated in the explosion reaction. It confirms that the explosion of aluminum-

* 收稿日期: 2024-04-07; 修回日期: 2024-10-08

第一作者: 赵江平(1972—), 男, 硕士, 副教授, 348916294@qq.com

通信作者: 钟兴润(1985—), 女, 博士, 讲师, 283808185@qq.com

silicon alloy powder is caused by the heating and vaporization of the particles, leading to the formation of a combustible gas composed of gaseous aluminum and silicon, which then combusts with oxygen.

Keywords: aluminum alloy dust; dust explosion; explosion flame temperature; lower explosive limit; ambient temperature; maximum explosion pressure

3D 打印技术(又称增材制造技术)是以数字模型为基础的一种快速成型技术,其应用范围横跨众多行业^[1]。近年来,我国 3D 打印技术逐渐发展成熟。金属 3D 打印技术解决了传统制备方法存在的问题^[2],但在实际操作过程中易形成粉尘云,这些粉尘云在遇到点火源时可能引发爆炸事故,造成人员伤亡和财产损失。

铝及铝硅合金粉尘是常用的 3D 打印材料之一^[3],与普通合金粉尘相比,其具有更好的球形度、更高的纯净度和更小的粒径^[4-5],铝硅合金有多种硅含量的配比,其中常用于 3D 打印的铝硅合金粉尘有硅质量分数为 12% 的 Al-12Si 和硅质量分数为 20% 的 Al-20Si。粉尘的组分、种类及环境条件不同,需要制定不同的防爆设计^[6]。深入了解物料的爆炸特性,可避免由于忽略或错误估计粉尘爆炸的潜在风险和严重性导致无法采取有效的防爆设计。因此,有必要进一步探究不同粉尘的爆炸危险性,并对潜在的粉尘爆炸风险保持高度重视^[7]。

截至目前,学者们已经较全面地研究了铝粉爆炸燃烧参数以及各因素对燃爆参数的影响。不仅测试了铝粉在不同浓度、粒径、点火延迟时间等影响因素下爆炸参数的变化^[8-10],还在各种管道内测试了爆炸参数^[11-12],并观察了火焰结构^[13]。在探究不同因素对燃爆参数的影响时,除常见的影响因素外,环境温度也是一个显著因素^[14-15],但目前环境温度对铝及其合金粉尘爆炸参数的影响尚不明晰。

对于铝合金粉尘的研究常以铝镁合金粉尘为研究对象。王秋红等^[16]采用粉尘云最低着火温度测试装置及 20 L 球形爆炸装置,研究了微米级镁铝合金粉爆炸特性参数。Luo 等^[17]分析了 105~420 μm 之间的粒度对镁铝合金热特性的影响,测试了样品的极限氧浓度和表观活化能。以铝硅合金粉尘为对象的研究相对较少,马万太等^[18]选取硅质量分数为 25% 的高硅铝合金粉尘进行研究,测试了其最小点火能、最低着火温度、爆炸下限和最高爆炸压力,证明了高硅铝合金粉尘的可爆性,并发现高硅铝合金粉尘爆炸所需要的质量浓度远高于铝粉。Vaz 等^[19]对比研究了 Al 和 Al-Si 粉尘在惰性气体环境和氧气环境中的热氧化特性。Millogo 等^[20]研究了增材制造用铝及部分铝合金 AlSi7Mg0.6、AlSi10Mg 和 AlMg5 在粉尘条件下的爆炸和燃烧特性。Bernard 等^[21]对比研究了增材制造中使用的铝合金的着火性能和爆炸性能,选用 AlSi10Mg 为研究对象,测试得到其最大爆炸压力和爆炸指数。孙思衡等^[22]对 8 种增材制造粉尘的爆炸敏感程度进行了测试并排序,发现 TA15 的敏感度最高。

综上所述,国内外研究人员对铝粉及其合金粉尘的爆炸特性已经进行了较全面的研究。通过对部分增材制造用金属合金粉尘开展燃烧、爆炸特性测试,证明其具有较高的危险性。但对增材制造过程中常用到的不同硅含量铝硅合金粉尘的爆炸参数的测试以及存在的差异,仍需要更加深入的研究。鉴于此,本文中,选取增材制造中常用的 Al、Al-12Si、Al-20Si 等 3 种粉尘,采用 20 L 球形爆炸装置,通过改变粉尘质量浓度、点火能量和环境温度,分析 3 种样品在不同状态下的爆炸下限及爆炸压力、温度参数。并通过热重分析-差示扫描量热法(thermogravimetric analysis-differential scanning calorimetry, TG-DSC)和 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)对铝及铝硅合金粉尘爆炸机理进行测试,为预防增材制造用铝及铝硅合金粉尘爆炸提供数据参考。

1 实验材料与装置

1.1 实验材料

实验采用兴荣源公司加工制造的增材制造铝硅合金粉 Al、Al-12Si、Al-20Si,选购粒径为 15~

53 μm 的样品。实验开始前, 铝及铝合金粉尘样品均经过 8 h 以上干燥处理。

利用马尔文粒度分析仪 (Mastersizer 2000) 及扫描电子显微镜 (Gemini360) 分别对铝及铝合金粉尘样品的粒度分布 (particle size distribution, PSD) 及表面形貌进行表征, 结果如图 1 所示。观察样品扫描电镜图片可以发现, 增材制造用的铝及铝合金粉尘样品均呈现球形及卫星形。铝及铝合金粉尘样品的中位粒径 (D_{50}) 分别为 25.96、28.36 和 32.41 μm 。由于索特平均直径 ($D_{[3,2]}$) 能够更准确地衡量粉尘爆炸特性参数^[23], 本实验中, 3 种样品的 $D_{[3,2]}$ 分别为 10.906、11.435 和 13.884 μm , 均非常接近, 因此, 3 种样品可进行对比实验。

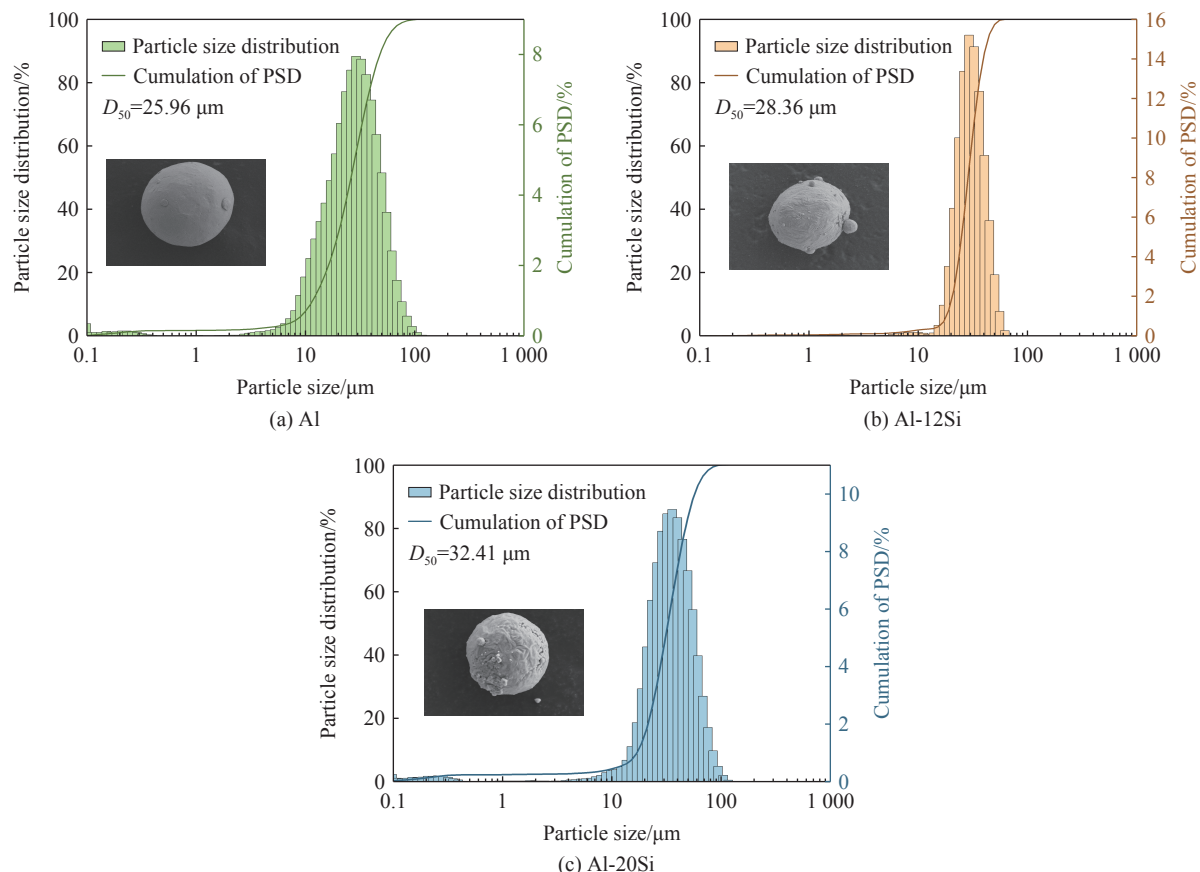


图 1 样品的 SEM 电镜图片及粒径分布

Fig. 1 SEM electron micrographs of samples and particle size distribution

1.2 实验装置

实验装置由 20 L 球形爆炸容器、喷粉系统、点火系统和测试数据采集系统组成, 如图 2 所示。首先, 点火头由锆粉、过氧化钡和硝酸钡按照质量比为 4 : 3 : 3 的比例混合而成, 通过导体连接在爆炸容器内的 2 个电极上。然后, 将粉尘装入储存室中, 0.6 L 储气罐通过高压气缸增压至 2 MPa, 用真空泵将爆炸容器抽真空至 -0.06 MPa, 以保证粉尘点燃时容器处于恒压状态。最后, 由自动控制系统开启电磁阀。粉尘通过半球形扩散器由高压空气均匀分散到 20 L 球形爆炸容器中, 形成均匀的粉尘云。延迟 60 ms 的点火时间后, 点火系统自动点火, 导致球形容器内的粉尘云爆炸。使用控制系统的软件处理采集得到的爆炸压力和爆炸温度随时间变化的曲线, 可确定该实验条件下的最大爆炸压力 (p_{\max})、最大爆炸压力上升速率 ($(dp/dt)_{\max}$) 和爆炸峰值温度 (T_p)。为保证实验结果的可靠性, 每次测试均重复 3 次以上。

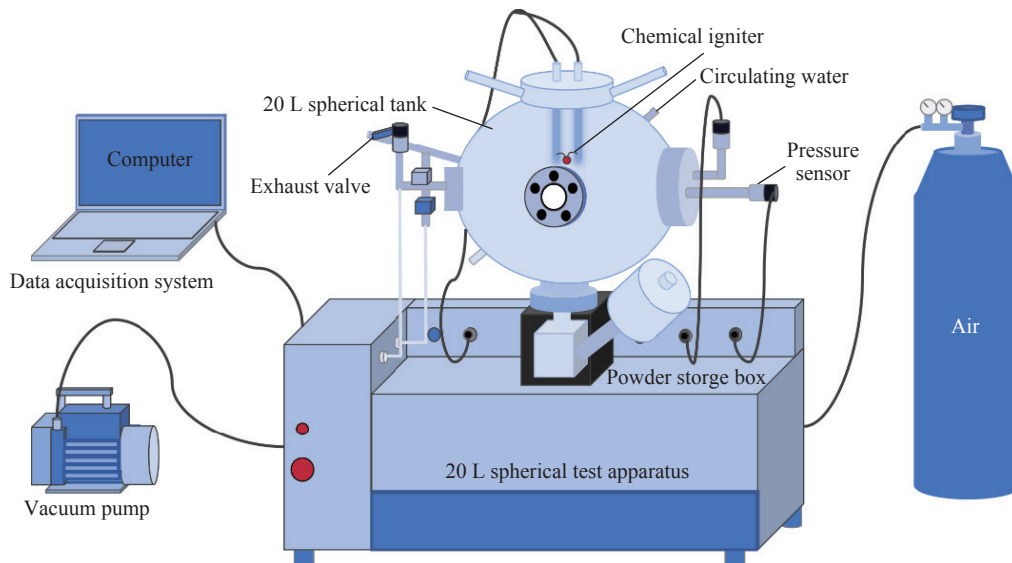


图 2 20 L 球形爆炸实验装置

Fig. 2 20 L spherical experimental apparatus

2 实验结果与讨论

2.1 爆炸特性

2.1.1 爆炸下限

为避免过驱效应,测试爆炸下限时采用 2 kJ 能量点火头^[24],当爆炸超压低于 0.15 MPa 时,即认为爆炸未发生。选取粒径和环境温度 2 个影响因素作为变量,对 Al、Al-12Si、Al-20Si 等 3 种样品的爆炸下限进行测试。在环境温度为 15 °C 时,选取 3 种样品的粒径为 22、30 和 45 μm 的筛下物进行测试;当粒径为 30 μm 时,选取环境温度为 15、30、50 °C 进行测试。

粒径和环境温度对爆炸下限的影响分别如图 3 和 4 所示,其中 ρ 为粉尘云质量浓度。由图 3~4 可知,3 种样品的爆炸下限由高到低依次为 Al-20Si、Al-12Si、Al,且随着粒径的减小和环境温度的升高,爆炸下限均呈降低趋势,粒径对爆炸下限的影响大于环境温度。当 Al-12Si 粉尘的粒度从 45 μm 降低到 22 μm 时,爆炸下限降低了 41.7%;当环境温度从 15 °C 上升到 50 °C 时,爆炸下限降低了 20.0%。

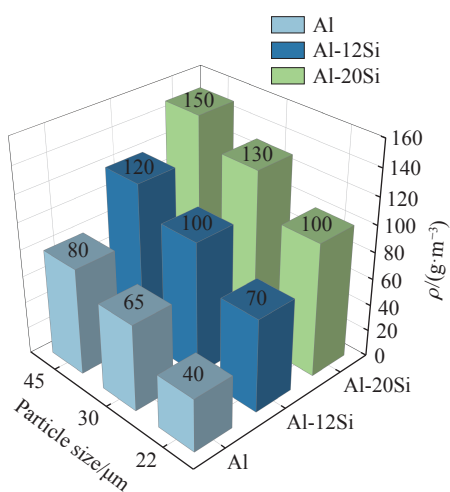


图 3 粒径对爆炸下限的影响

Fig. 3 Effect of particle size on the lower explosive limit

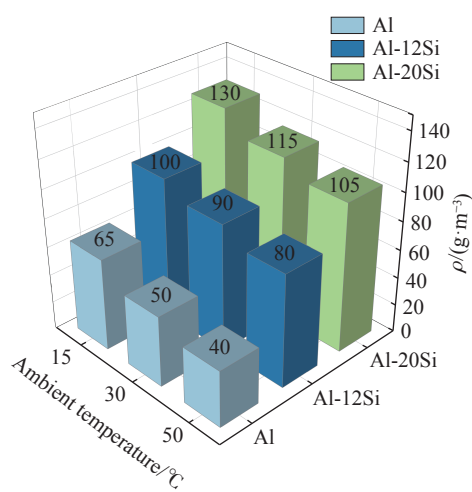


图 4 环境温度对爆炸下限的影响

Fig. 4 Effect of ambient temperature on the lower explosive limit

对上述结果的分析认为: 粒径小的粒子具有更大的比表面积, 使得更多颗粒能够与氧气接触, 从而促进燃烧反应进行; 燃烧反应速率加快, 释放的热量相对更多, 粒子能够更有效地参与反应, 提高可燃混合物的温度, 有助于引发并维持燃烧反应; 此外, 小的粒子更易在空气中扩散, 使得颗粒分布更均匀, 形成更易燃的混合物。因此, 爆炸下限随粒径的变小而降低。

根据热爆炸理论对粉尘爆炸机理的分析^[25], 高温会使得反应速率常数 k ($k = Ae^{-E/RT_a}$, 其中 A 为频率因子, e^{-E/RT_a} 为指数因子, E 为反应的活化能, R 为气体常数, T_a 为环境温度) 增大, 指数因子 e^{-E/RT_a} 变大, 热反应速率提高, 则达到热爆炸状态所需的最小反应物浓度即爆炸下限会降低。热爆炸判据表示为:

$$\frac{\pi AC_d d^3 QC_g E \exp(-E/RT_a)}{D_p \rho_s X S R T_a} = e^{-1} \quad (1)$$

式中: C_d 为粉尘爆炸下限, d 为以点火源为中心的均温系统半径, Q 为消耗每摩尔物质产生的热量, C_g 为氧气的质量浓度, D_p 为颗粒粒径, ρ_s 为粉尘密度, X 为传热系数, S 为反应器与周围环境相接触的表面积。

根据式 (1) 可知, 当环境温度升高时, 爆炸下限会降低。该理论假设的环境与实验环境基本一致, 可为分析本实验结果提供依据。

2.1.2 粉尘浓度对最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率的影响

利用 5 kJ 能量点火头^[26], 分别选取粉尘云质量浓度为 150、300、450、600、750、900 和 1 050 g/m^3 对 3 种样品的爆炸特性进行研究。粉尘云质量浓度对 3 种样品爆炸特性的影响如图 5~6 所示。

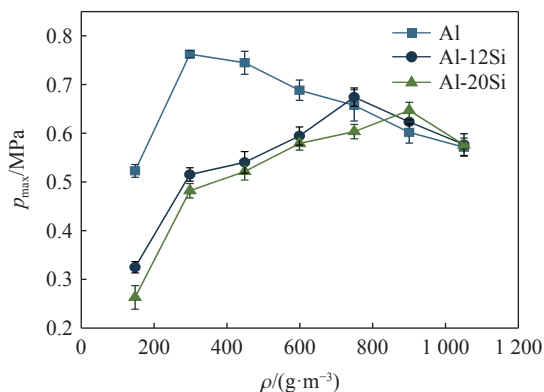


图 5 最大爆炸压力随粉尘浓度的变化

Fig. 5 Maximum explosion pressure versus dust concentration

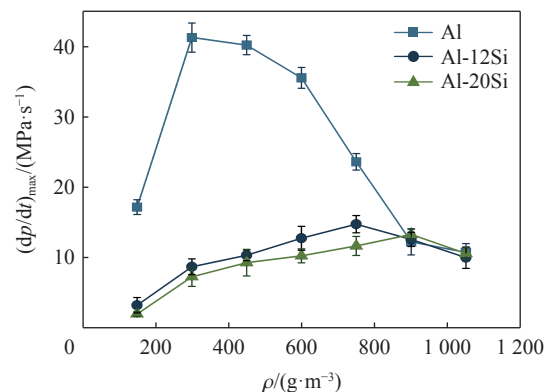


图 6 最大爆炸压力上升速率随粉尘浓度的变化

Fig. 6 Maximum explosion pressure rise rate versus dust concentration

从图 5~6 可以看出, 随着质量浓度的增加, 3 种样品的最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率均呈现先增大后减小的趋势; Al、Al-12Si 和 Al-20Si 达到最大爆炸压力峰值时的质量浓度分别为 300、750 和 900 g/m^3 , 对应的最大爆炸压力分别为 0.758、0.678 和 0.644 MPa; Al 的最大爆炸压力上升速率变化最大, 且远大于铝硅合金。图 7 显示了 3 种样品在 $\rho=300 g/m^3$ 、粒径为 30 μm 时的压力-时间变化曲线。其中 Al 的最大爆炸压力最大, 随着硅含量的增加, 合金粉尘达到最大爆炸压力所需的时间变长, 最大爆炸压力上升速率随之变小。

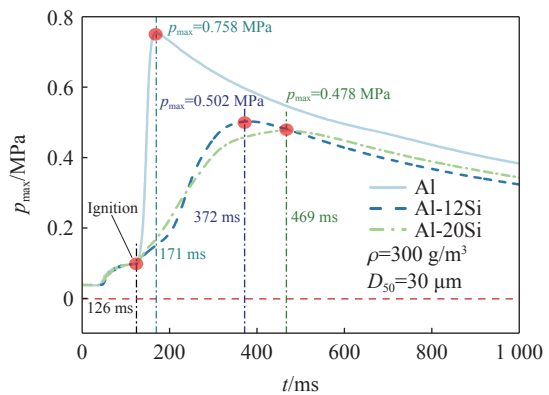


图 7 3 种样品的爆炸压力曲线

Fig. 7 Explosive pressure curves for three samples

对上述观察的分析如下: 当粉尘云质量浓度低于最大爆炸压力峰值对应的质量浓度时, 处于富氧环境;

随着粉尘云质量浓度的增加, 由于球罐为密闭的有限空间, 单位空间内有效颗粒数随之增多, 导致最大爆炸压力增大; 当粉尘云质量浓度达到最大爆炸压力峰值对应的质量浓度时, 粉尘与氧气的质量浓度比达到最优, 反应最充分完全, 最大爆炸压力达到最大值; 当粉尘云质量浓度继续升高超过该质量浓度后, 环境中的氧气开始不足, 过多未参与反应的粉尘会吸收反应热, 导致反应速率下降, 最大爆炸压力开始下降, 呈负相关。

从耗氧量角度分析, 根据反应式($2\text{Al}+1.5\text{O}_2\rightarrow\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Si}+\text{O}_2\rightarrow\text{SiO}_2$)与摩尔质量比得出, 同等质量下硅粉的耗氧量(每 1 g 硅消耗 1.14 g 氧气)较高, 而铝粉的耗氧量仅为硅粉耗氧量的 78%。因此, 在同一容器内, 相同质量浓度的铝粉比铝硅合金粉尘的可燃粒子多, 反应物增多, 随着硅含量的增加, 可燃粒子的数量减少, 反应物数量减少, 最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率也随之减小。

值得注意的是, 由于 20 L 球罐的容积有限, 罐中的氧气约为 5.9 g, 理论上可以维持 6.6 g 铝粉完全燃烧, 即质量浓度为 330 g/m^3 的铝粉, 与实验结果吻合。当硅的质量分数为 12% 时, 铝硅合金处于共晶状态, 是形成金属键连接的一种均匀混合物, 保留部分原有的金属性质。按照反应式与摩尔质量比计算得出, 5.9 g 氧气可维持 6.8 g 合金粉尘完全燃烧, 即质量浓度为 340 g/m^3 的 Al-12Si; 在硅的质量分数为 20% 时, 铝硅合金处于过共晶状态, 合金中除铝硅共晶外还有硅初晶^[27]。按照反应式与摩尔质量比计算得出, 5.9 g 氧气可维持 7.0 g 铝硅合金粉尘完全燃烧, 即质量浓度为 350 g/m^3 的 Al-20Si, 均高于铝粉的质量浓度, 与实验结果趋势相同, 但数值不符。这是由于铝被加热时的热膨胀系数大于其氧化物, 铝颗粒在受热过程中很容易出现裂纹^[28], 因此, 表面氧化膜更容易发生破裂, 导致核心更早熔化致使被点燃。当硅含量增加时, 需要吸收更多热量才能使其表面的氧化膜破裂, 从而被点燃并引发爆炸。此外, 铝是一种非常活泼的金属, 在燃烧过程中, 铝粉与氧气迅速反应生成氧化铝, 放出的热量超过铝硅合金粉与氧气反应放出的热量^[19], 当硅含量增加时, 整体反应的剧烈程度降低, 导致压力峰值和最大压力上升速率下降。且硅与氧气的反应速率相对较慢^[29], 即使有相同的氧气供给, 硅的燃烧过程需要更长的时间来完成, 使得体系内压力上升较缓慢。因此, 随着硅含量的增加, 铝硅合金粉尘达到最大爆炸压力所需要的质量浓度也会增加, 同时也导致铝硅合金的最大爆炸压力上升速率远小于纯铝粉。

2.1.3 点火能量对最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率的影响

鉴于 3 种样品达到最大爆炸压力的峰值质量浓度不同, 为确保实验结果更具代表性, 并准确反映 Al、Al-12Si 和 Al-20Si 粉尘的相对危险性, 选择 $\rho=600\text{ g/m}^3$ 进行实验。利用 1~10 kJ 能量的点火头对 3 种粉尘进行测试, 以探究点火能量对 3 种样品的爆炸特性的影响, 分别如图 8 和 9 所示。可以看出, 3 种样品的最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率均随点火能量的升高而增大。其中, 铝硅合金粉最大爆炸压力的增幅大于纯铝粉, Al、Al-12Si 和 Al-20Si 样品的最大爆炸压力分别增加了 86.8%、166.9% 和 206.8%。3 种样品的最大爆炸压力在点火能量为 10 kJ 时达到最大, 分别为 0.848 MPa(Al)、0.750 MPa(Al-12Si) 和 0.721 MPa(Al-20Si)。点火能量为 1 kJ 时, Al-20Si 未发生爆炸。

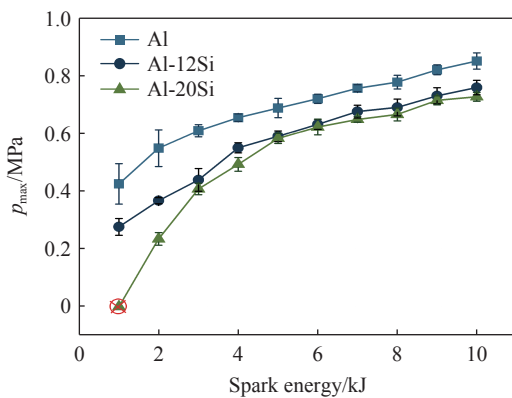


图 8 最大爆炸压力随点火能量的变化

Fig. 8 Maximum explosion pressure versus spark energy

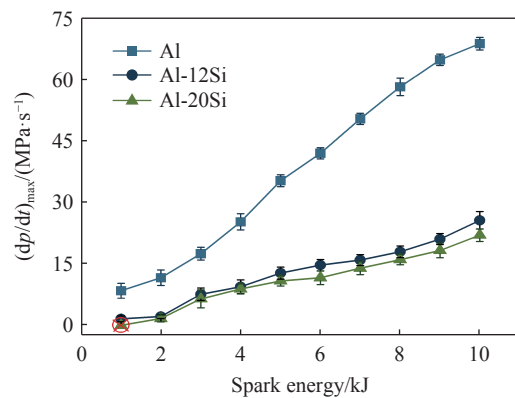


图 9 最大爆炸压力上升速率随点火能量的变化

Fig. 9 Maximum explosion pressure rise rate versus spark energy

在较高的点火能量下,影响爆炸压力的主要因素是增大的点火能量。较高的点火能量扩大了有效点火区域,使更多铝硅合金粉尘颗粒被点燃,并提高了反应体系的温度。同时,这也缩短了颗粒的着火弛豫时间,促使更多颗粒在更短的时间内燃烧^[30],进而加速了反应过程。由于反应速率大大加快,通过罐壁热传导和热辐射方式损失的热量减少,使更多的热量用于提高反应温度,维持爆炸反应。此外,高点火能量诱发的湍流进一步提高了整个体系内铝硅合金粉尘的燃烧速率,使得更多粉尘参与燃烧反应,最终导致最大爆炸压力增大。

随着硅含量的增加,合金粉尘颗粒外包覆的氧化层更不易发生破裂,在相同点火能量和质量浓度下,未参与反应的颗粒基数更大。因此,当点火能量增加时,铝硅合金粉尘的被点燃颗粒数增加,反应物总量增加导致爆炸后气体膨胀产生的压力升高,致使铝硅合金粉最大爆炸压力的增幅大于纯铝粉。

2.1.4 环境温度对最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率的影响

利用 5 kJ 能量点火头^[26],在 $\rho=600 \text{ g/m}^3$ 的条件下,利用恒温水浴控制系统,对 3 种样品在环境温度分别为 15、25、35、45 和 55 °C 进行测试,以探究环境温度对 3 种样品最大爆炸压力和最大压力上升速率的影响,结果分别如图 10 和 11 所示。可以看出, $\rho=600 \text{ g/m}^3$ 、点火能量为 5 kJ 时,环境温度对 3 种样品的最大爆炸压力无明显影响,但 3 种样品的最大爆炸压力上升速率随环境温度的升高而逐渐增大,在环境温度为 55 °C 时达到最大,分别为 35.345 MPa/s (Al)、12.700 MPa/s (Al-12Si) 和 10.600 MPa/s (Al-20Si)。

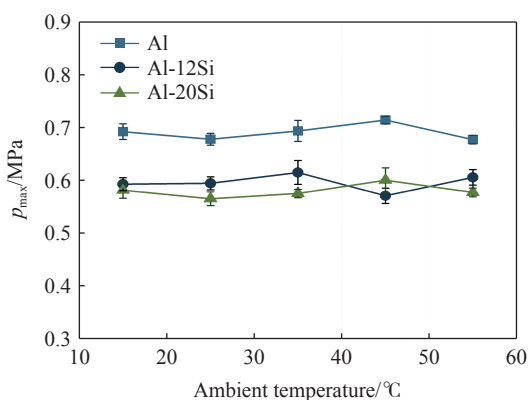


图 10 环境温度对最大爆炸压力的影响
Fig. 10 Effect of ambient temperature on the maximum explosion pressure

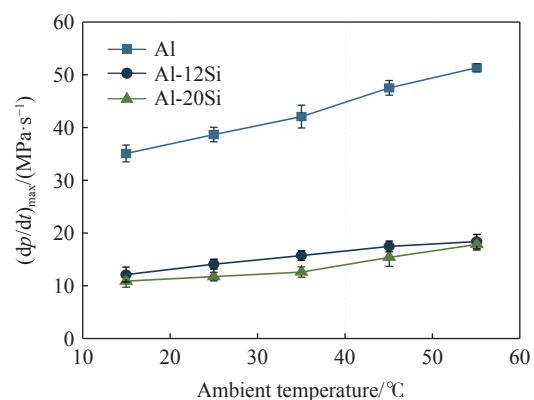


图 11 环境温度对最大压力上升速率的影响
Fig. 11 Effect of ambient temperature on the maximum explosion pressure rise rate

根据热爆炸理论和粉尘爆炸热爆炸判据公式^[25],环境温度升高导致壳体表面的热流量减少,影响热传递,并造成壳体内部温度升高,爆炸的反应速率和热量产生速率增加。尽管爆炸压力上升速率增大,但由于反应物总量不增加,生成的热量也不会有所增加。因此,爆炸后气体膨胀产生的压力大小不会改变,从而导致最大爆炸压力变化不大。

2.1.5 不同硅含量对爆炸温度的影响

爆炸温度是评价爆炸反应强度的重要参数。使用精密热电偶(温度范围为室温至 1 600 °C)测量爆炸过程中的温度演变,并利用温度补偿公式对测量数据进行校准,以消除热惯性的影响^[31]。利用 5 kJ 能量点火头^[26]测试粉尘云质量浓度对 3 种样品爆炸温度的影响。

图 12 展示了 3 种样品在不同质量浓度下的爆炸峰值温度(T_p)和达到爆炸峰值温度的时间(t_m)。对实验结果进行非线性拟合,所有公式的决定系数 R^2 均大于 0.99,表明数据和回归曲线之间具有很强的拟合度。3 种样品达到最大爆炸峰值温度的质量浓度与达到其最大爆炸压力的质量浓度相同,最大值分别为 867 °C (Al)、702 °C (Al-12Si) 和 694 °C (Al-20Si)。由于精密热电偶的响应速度不足,测得的爆炸温度实际为爆炸产物温度,因此,低于实际火焰温度。达到爆炸峰值温度的时间与爆炸峰值温度的变化呈负相关,当爆炸峰值温度随质量浓度的增大而上升时,达到爆炸峰值温度的时间随之下降。

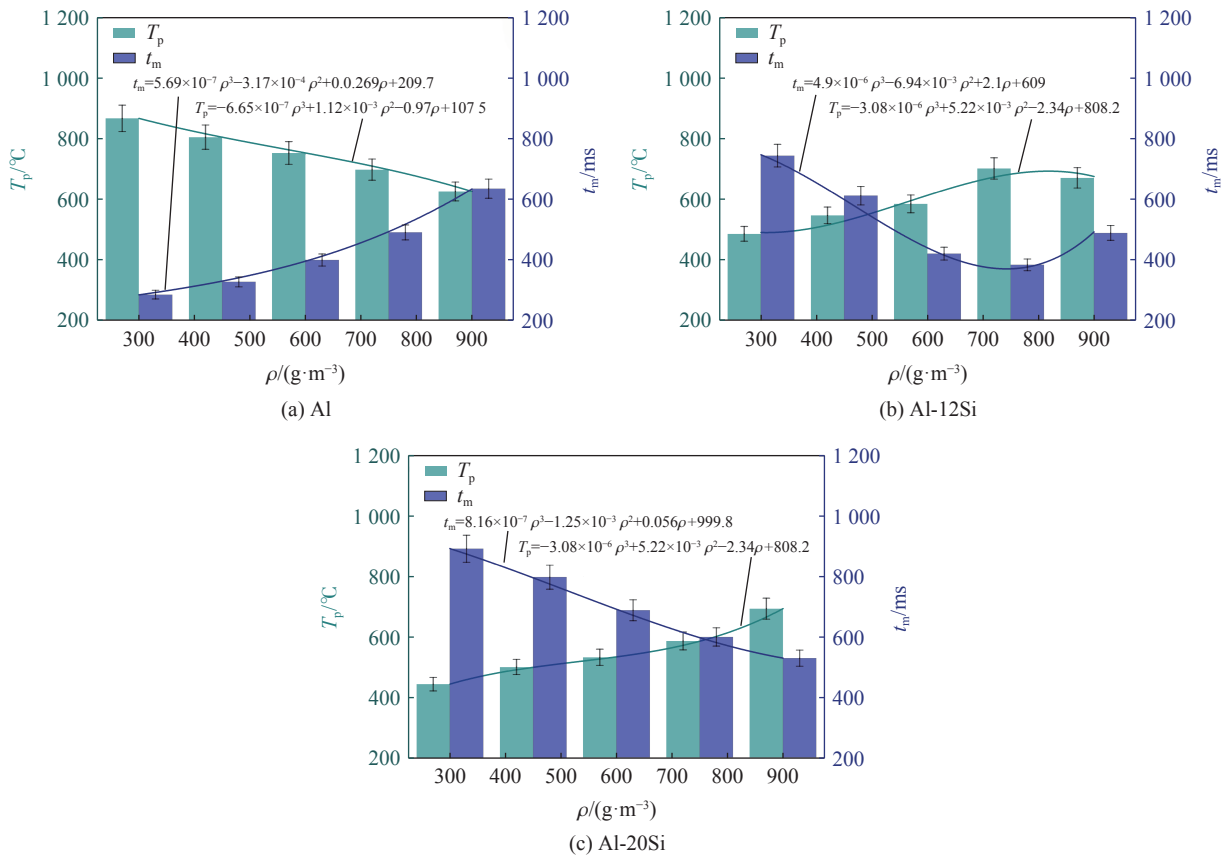


图 12 质量浓度对爆炸峰值温度及到达峰值温度时间的影响

Fig. 12 Effect of mass concentration on the peak explosion flame temperature and time to reach the peak flame temperature

2.2 爆炸机理分析

利用同步热分析仪测试的数据绘制热重-导热热重-差示扫描量热法 (TG-DTG-DSC) 曲线, 分析 3 种样品在空气氛围下的氧化行为, 温度范围为 30~1 200 °C, 升温速率为 20 °C/min, 结果如图 13 所示。结果表明, 3 种样品的氧化可分为 3 个阶段。第 1 阶段在 540 °C 之前, 为缓慢氧化阶段, 样品质量增长不明显。这是因为, 在常规存放的铝合金表面都有天然的无定型氧化铝保护层, 可防止其继续氧化; 第 2 阶段在 580 °C 左右, 为快速氧化阶段, 在此阶段出现了一个吸热峰, 这是由于铝及铝硅合金核心熔化, 吸收大量热量, 氧化速率也随之增大; 第 3 阶段为熔融氧化阶段, 温度位于 640~1 100 °C 之间, 该阶段样品剧烈燃烧, 放出大量热, 质量也急剧增加。由图 13 可知, 随着硅含量的增加, 第 3 阶段的起始温度小幅降低, 但放热量明显减少, DTG 峰值减小, 说明样品的氧化速率减小, 燃烧剧烈程度降低, 进而影响了爆炸剧烈程度, 与爆炸实验结果相符。

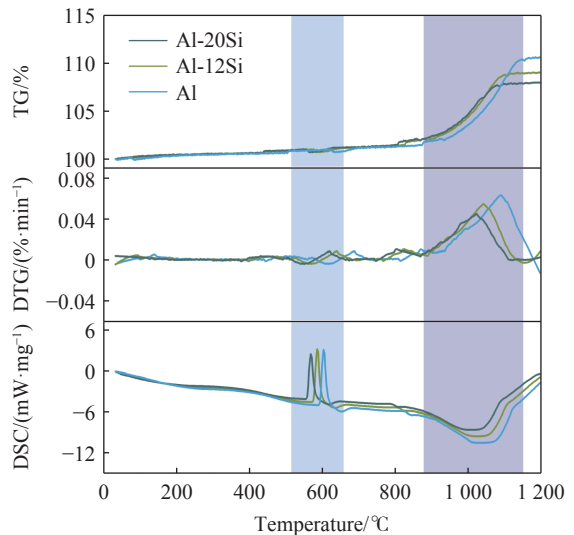


图 13 3 种样品的 TG-DTG-DSC 曲线

Fig. 13 TG-DTG-DSC curves of three samples

对铝及铝硅合金的爆炸残留物进行 XRD 分析, 图谱如图 14 所示。结果表明, 铝硅合金的爆炸残留物中, 除与铝粉爆炸残留物相同的 Al_2O_3 、Al 外, 还有 SiO_2 和 Si, 证明合金中的硅元素也参与了反应。随着硅含量的增加, 爆炸残留物中 SiO_2 的含量也随之增加, Al_2O_3 的含量小幅减少, 说明合金中硅含量的变化会显著影响爆炸反应的产物组成和反应机制。通过爆炸产物表征与爆炸实验结果推断出铝硅合金粉爆炸反应的过程, 如图 15 所示。反应开始前, 样品粉尘通过负压从储粉仓喷入球形容器形成粉尘云; 化学点火头被引燃后, 反应区释放的热量为颗粒加热, 合金粉尘所含的水分开始蒸发, 表面开始氧化反应, 如图 15(b) 所示。到达一定温度后, 氧化铝和氧化硅组成的氧化膜熔化。此时部分悬浮的铝硅合金颗粒受热汽化, 形成由气态铝和气态硅组成的可燃气体^[32]。这些可燃气体加热到一定限度后冲破氧化膜, 然后与空气中的氧气混合燃烧, 放出热量, 热量以热传导和火焰辐射的形式传递给悬浮的铝硅合金颗粒, 使燃烧循环继续进行, 如图 15(c) 所示。随着每个循环的进行, 反应速度加快, 通过剧烈燃烧导致爆炸; 反应结束后, 氧化铝及氧化硅堆积在颗粒表面, 氧化层有明显破裂痕迹^[33]。

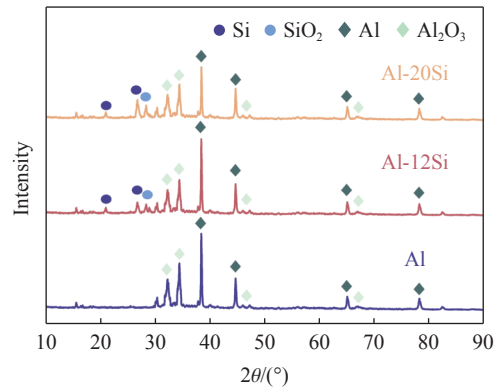


图 14 爆炸产物的 XRD 分析

Fig. 14 XRD analysis of explosion products

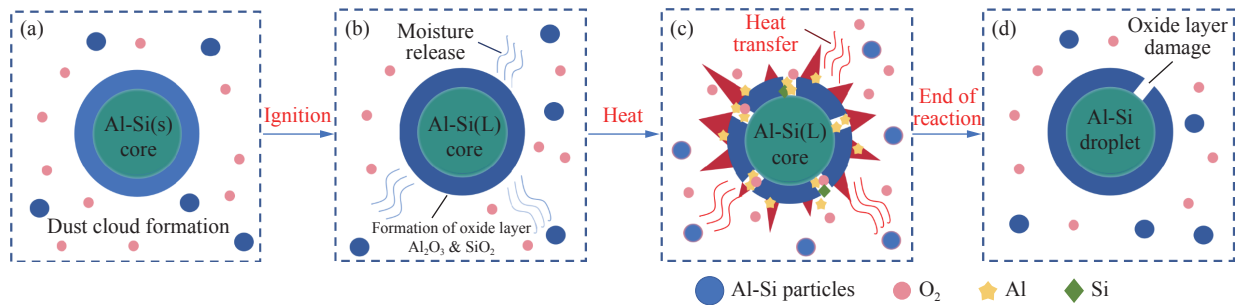


图 15 铝硅合金粉尘的爆炸反应过程

Fig. 15 Explosive reaction process of aluminum-silicon alloy dust

3 结论

采用 20 L 球形爆炸装置, 通过实验研究了封闭空间内的增材制造用 Al、Al-12Si、Al-20Si 等 3 种样品的爆炸特性, 结合热氧化特性测试, 并对爆炸产物进行了 XRD 测试, 得到如下主要结论。

(1) 随着硅含量的增加, 铝硅合金粉尘的最大爆炸压力、最大爆炸压力上升速率及爆炸温度下降, 爆炸敏感质量浓度及爆炸下限升高, 爆炸危险等级降低, 但仍具有爆炸危险。

(2) 当点火能量增加时, 铝硅合金的最大爆炸压力上升速率的增幅低于铝粉。环境温度变化对样品爆炸下限的影响小于粒径变化带来的影响。当环境温度上升时, 爆炸压力未显示出显著变化, 爆炸压力上升速率小幅增加。3 种样品的爆炸峰值温度和最大压力与质量浓度呈正相关, 到达峰值温度的时间随粉尘云质量浓度的升高先减小后增大。

(3) 随着硅含量的增加, 铝硅合金热氧化过程的熔融氧化阶段的起始温度小幅降低, 但放热量明显减少, DTG 的减小说明氧化速率减小, 燃烧剧烈程度降低, 进而影响了爆炸剧烈程度。

(4) 铝硅合金的爆炸产物中除 Al_2O_3 、Al 外, 还有 SiO_2 和 Si, 证明合金中的硅元素也参与了爆炸反应。铝硅合金爆炸是由颗粒受热汽化形成的气态铝和气态硅组成的可燃气体与氧气混合燃烧导致。

参考文献:

- [1] ALAMI A H, OLABI A G, ALASHKAR A, et al. Additive manufacturing in the aerospace and automotive industries: recent trends and role in achieving sustainable development goals [J]. *Ain Shams Engineering Journal*, 2023, 14(11): 102516. DOI: 10.1016/j.asej.2023.102516.
- [2] 马如龙, 彭超群, 王日初, 等. 选区激光熔化铝合金的研究进展 [J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(12): 2773–2788. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-37780.
MA R L, PENG C Q, WANG R C, et al. Progress in selective laser melted aluminum alloy [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(12): 2773–2788. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-37780.
- [3] ABOULKHAIR N T, SIMONELLI M, PARRY L, et al. 3D printing of Aluminium alloys: additive Manufacturing of Aluminium alloys using selective laser melting [J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 106: 100578. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2019.100578.
- [4] CASTELLANOS D, CARRETO-VAZQUEZ V H, MASHUGA C V, et al. The effect of particle size polydispersity on the explosibility characteristics of aluminum dust [J]. *Powder Technology*, 2014, 254: 331–337. DOI: 10.1016/j.powtec.2013.11.028.
- [5] 张阳军, 陈英. 金属材料增材制造技术的应用研究进展 [J]. *粉末冶金工业*, 2018, 28(1): 63–67. DOI: 10.13228/j.boyuan.issn1006-6543.20170027.
ZHANG Y J, CHEN Y. Research on the application of metal additive manufacturing technology [J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2018, 28(1): 63–67. DOI: 10.13228/j.boyuan.issn1006-6543.20170027.
- [6] JIANG H P, BI M S, LI B, et al. Inhibition evaluation of ABC powder in aluminum dust explosion [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 361: 273–282. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.07.045.
- [7] LIN S, LIU Z T, QIAN J F, et al. Comparison on the explosivity of coal dust and of its explosion solid residues to assess the severity of re-explosion [J]. *Fuel*, 2019, 251: 438–446. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.04.080.
- [8] 陈晓坤, 张自军, 王秋红, 等. 20L 近球形容器中微米级铝粉的爆炸特性 [J]. *爆炸与冲击*, 2018, 38(5): 1130–1136. DOI: 10.11883/bzycj-2017-0101.
CHEN X K, ZHANG Z J, WANG Q H, et al. Explosion characteristics of micro-sized aluminum dust in 20 L spherical vessel [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2018, 38(5): 1130–1136. DOI: 10.11883/bzycj-2017-0101.
- [9] REN X F, ZHANG J S. Correlation between particle size distribution and explosion intensity of aluminum powder [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2022, 80: 104896. DOI: 10.1016/j.jlp.2022.104896.
- [10] KIM W, SAEKI R, UENO Y, et al. Effect of particle size on the minimum ignition energy of aluminum powders [J]. *Powder Technology*, 2023, 415: 118190. DOI: 10.1016/j.powtec.2022.118190.
- [11] 文虎, 杨玉峰, 王秋红, 等. 矩形管道中微米级铝粉爆炸实验 [J]. *爆炸与冲击*, 2018, 38(5): 993–998. DOI: 10.11883/bzycj-2016-0003.
WEN H, YANG Y F, WANG Q H, et al. Experimental study on micron-sized aluminum dust explosion in a rectangular pipe [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2018, 38(5): 993–998. DOI: 10.11883/bzycj-2016-0003.
- [12] ZHANG S L, BI M S, YANG M R, et al. Flame propagation characteristics and explosion behaviors of aluminum dust explosions in a horizontal pipeline [J]. *Powder Technology*, 2020, 359: 172–180. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.10.009.
- [13] CHANG P J, MOGI T, DOBASHI R. An investigation on the dust explosion of micron and nano scale aluminium particles [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2021, 70: 104437. DOI: 10.1016/j.jlp.2021.104437.
- [14] 吴建星, 龚友成, 金湘. 环境温度对粉尘爆炸参数的影响 [J]. *工业安全与环保*, 2007, 33(11): 32–33. DOI: 10.3969/j.issn.1001-425X.2007.11.014.
WU J X, GONG Y C, JIN X. Influences of the environment temperature on dust explosion parameters [J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2007, 33(11): 32–33. DOI: 10.3969/j.issn.1001-425X.2007.11.014.
- [15] FENG Y C, XIA Z X, HUANG L Y, et al. Effect of ambient temperature on the ignition and combustion process of single aluminium particles [J]. *Energy*, 2018, 162: 618–629. DOI: 10.1016/j.energy.2018.08.066.
- [16] 王秋红, 闵锐, 孙艺林, 等. 抛光工艺中镁铝合金粉燃爆参数分析 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2020, 51(5): 1211–1220. DOI: 10.11817/j.issn.1672-7207.2020.05.005.
WANG Q H, MIN R, SUN Y L, et al. Analysis of magnesium-aluminum alloy powder burning explosion parameters in the

- polishing process [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2020, 51(5): 1211–1220. DOI: 10.11817/j.issn.1672-7207.2020.05.005.
- [17] LUO J W, WANG Q H, CHUNG Y H, et al. Hazard evaluation, explosion risk, and thermal behaviour of magnesium-aluminium alloys during the polishing process by using a 20-L apparatus, MIEA, and TGA [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 153: 268–277. DOI: 10.1016/j.psep.2021.07.014.
- [18] 马万太, 蒋云泽, 史志翔, 等. 高硅铝合金粉尘云燃爆特性研究 [J]. *工业安全与环保*, 2023, 49(3): 76–80. DOI: 10.3969/j.issn.1001-425X.2023.03.018.
- MA W T, JIANG Y Z, SHI Z X, et al. Study on the dust clouds ignition and explosion characteristics of aluminum alloy with higher silicon contents [J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2023, 49(3): 76–80. DOI: 10.3969/j.issn.1001-425X.2023.03.018.
- [19] VAZ N G, SHANCITA I, PANTOYA M L. Thermal oxidation analysis of aerosol synthesized fuel particles composed of Al versus Al-Si [J]. *Powder Technology*, 2021, 382: 532–540. DOI: 10.1016/j.powtec.2021.01.018.
- [20] MILLOGO M, BERNARD S, GILLARD P. Combustion characteristics of pure aluminum and aluminum alloys powders [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2020, 68: 104270. DOI: 10.1016/j.jlp.2020.104270.
- [21] BERNARD S, GILLARD P, FRASCATI F. Ignition and explosibility of aluminium alloys used in additive layer manufacturing [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2017, 49: 888–895. DOI: 10.1016/j.jlp.2017.04.014.
- [22] 孙思衡, 孙艳, 贾存锋, 等. 增材制造用金属粉末爆炸敏感性研究 [J]. *粉末冶金技术*, 2020, 38(4): 249–256. DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2020010009.
- SUN S H, SUN Y, JIA C F, et al. Study on the explosion sensitivity of metal powders used in additive manufacturing [J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2020, 38(4): 249–256. DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2020010009.
- [23] CASTELLANOS D, BAGARIA P, MASHUGA V C. Effect of particle size polydispersity on dust cloud minimum ignition energy [J]. *Powder Technology*, 2020, 367: 782–787. DOI: 10.1016/j.powtec.2020.04.037.
- [24] ASTM International. ASTM E1515-14 Standard test method for minimum explosible concentration of combustible dusts[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2014: 1–6. DOI: 10.1520/E1515-14.
- [25] 赵江平, 王振成. 热爆炸理论在粉尘爆炸机理研究中的应用 [J]. *中国安全科学学报*, 2004, 14(5): 80–83. DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2004.05.020.
- ZHAO J P, WANG Z C. Application of heat explosion theory to dust explosion mechanism research [J]. *China Safety Science Journal*, 2004, 14(5): 80–83. DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2004.05.020.
- [26] KUAI N S, HUANG W X, DU B, et al. Experiment-based investigations on the effect of ignition energy on dust explosion behaviors [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2013, 26(4): 869–877. DOI: 10.1016/j.jlp.2013.03.005.
- [27] KIM T S, LEE B T, LEE C R, et al. Microstructure of rapidly solidified Al–20Si alloy powders [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 304/305/306: 617–620. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01546-X.
- [28] ZHOU Z Q, CHAI L J, ZHANG Y L, et al. Experimental study on oxidation and shell-breaking characteristics of individual aluminum particles at high temperature [J]. *Powder Technology*, 2024, 431: 119087. DOI: 10.1016/j.powtec.2023.119087.
- [29] DEAL B E, GROVE A S. General relationship for the thermal oxidation of silicon [J]. *Journal of Applied Physics*, 1965, 36(12): 3770–3778. DOI: 10.1063/1.1713945.
- [30] 曹卫国. 褐煤粉尘爆炸特性实验及机理研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2016. DOI: 10.7666/d.Y3192770.
- CAO W G. Experimental and mechanism study on explosion characteristic of lignite coal dust [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016. DOI: 10.7666/d.Y3192770.
- [31] BALLANTYNE A, MOSS J B. Fine wire thermocouple measurements of fluctuating temperature [J]. *Combustion Science and Technology*, 1977, 17(1/2): 63–72. DOI: 10.1080/00102209708946813.
- [32] MA X S, MENG X B, LI Z Y, et al. Study of the influence of melamine polyphosphate and aluminum hydroxide on the flame propagation and explosion overpressure of aluminum magnesium alloy dust [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2020, 68: 104291. DOI: 10.1016/j.jlp.2020.104291.
- [33] ZHANG T J, ZHANG Z L, ZHU C C, et al. Inhibition effects of aluminum dust explosions by various kinds of ammonium polyphosphate [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2023, 83: 105083. DOI: 10.1016/j.jlp.2023.105083.

(责任编辑 蔡国艳)