



镁合金点燃及燃烧行为的研究进展

胡 波, 李德江, 韩嘉璇, 曾小勤, 丁文江

(上海交通大学 材料科学与工程学院, 轻合金精密成型国家工程研究中心, 上海 200240)

摘 要: 本文先从固体材料的点燃理论、燃烧扩展模型等方面详细阐述了镁合金点燃及燃烧机理, 然后对镁合金点燃和燃烧特性的评估方法进行了总结, 最后详细分析了环境气氛、测试方法、样品尺寸、材料热惯性、氧化膜以及合金元素等对镁合金点燃及燃烧特性的影响, 旨在系统地理解镁合金的点燃及燃烧行为, 为推动镁合金在航空航天领域的应用提供理论支撑。

关键词: 镁合金; 点燃机理; 点燃特性; 燃烧机理; 氧化膜

文章编号: 1004-0609(2022)-10-2857-19

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

引文格式: 胡 波, 李德江, 韩嘉璇, 等. 镁合金点燃及燃烧行为的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(10): 2857–2875. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-42940

HU Bo, LI De-jiang, HAN Jia-xuan, et al. Research progress on ignition and combustion behaviors of magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(10): 2857 – 2875. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-42940

镁的密度为 1.74 g/cm^3 , 约是铝密度的 $2/3$, 钛密度的 $2/5$, 钢密度的 $1/4$ ^[1]。镁合金作为目前已用的最轻的金属结构材料, 其在追求极致轻量化的航空航天领域有着广阔的应用前景。这是因为在“克克计较”的航空航天领域, 航天飞机每减轻 1 kg , 其发射成本可降低 1.5 万美元; 有效质量每减少 1 kg , 运载火箭的起飞质量可减轻 50 kg , 地面设备的结构质量就可减轻 100 kg ^[2]。在航空航天领域应用镁合金带来的巨大效益可以实现飞行器性能的明显提升以及油耗的显著降低^[3], 在商用飞机上应用镁合金带来的燃油节省是汽车领域应用同质量镁合金的 100 倍^[4]。研究表明, 飞行器质量每减轻 454 g 带来的经济效益, 在商用飞机上约为 300 美元, 而在战斗机上约为 3000 美元, 在航天器上

约为 30000 美元^[5]。

镁合金在航空航天领域应用有着许多优势, 比如可利用其高比强度特点制造飞机蒙皮、舱体等^[6], 可利用其高阻尼特点制造航空座椅^[7], 可利用其优良的铸造性能制造复杂的发动机附件机匣及变速箱等, 可利用耐热镁合金制造飞机发动机箱体和电源装置等^[8]。虽然镁合金有诸多优势, 但其在民用航空领域的实际应用仍然不够, 这主要受限于其耐蚀性差^[9]、变形能力弱^[10–11]及易燃^[12]等特点, 其中易燃性是极受关注的问题。2011年1月1日俄罗斯一架飞机在起飞滑行阶段出现着火事故, 造成 3 人死亡, 43 人受伤。该事故主要起火原因可能有两个: 一是飞机发动机故障, 二是镁合金轮子因高温引发火灾。早在1964年, 美国联邦航空管理局(FAA)就对部分镁合金的点燃及燃烧特性进行了研

基金项目: 国家科技重大专项(J2019-VIII-0003-0165)

收稿日期: 2022-02-07; 修订日期: 2022-03-08

通信作者: 李德江, 副研究员, 博士; 电话: 13918235110; E-mail: lidejiang@sjtu.edu.cn

曾小勤, 教授, 博士; 电话: 18602108870; E-mail: xqzeng@sjtu.edu.cn

究,而后认为镁合金用于航空座椅的制备存在极大风险而颁布禁令。随着阻燃镁合金的问世,虽然FAA取消了该禁令^[13],但是镁合金的安全性仍是不容忽视的问题,在其他航空航天零部件中应用镁合金的安全性也有待考证^[14]。为了消除人们对“镁火”的顾忌,扩大镁合金在航空航天领域的应用,全面认识其点燃和燃烧特性很有必要。

HAN等^[14]、CZERWINSKI^[15]和TEKUMALLA等^[16]都曾对镁合金的点燃及燃烧特性进行总结,分别从热动力学角度分析了镁合金的点燃机理,详细总结了镁合金点燃及燃烧的影响因素,着重阐述了合金元素对点燃温度的影响;但他们均未系统总结镁合金点燃及扩展相关的数学模型,他们总结的评估方法都仍有补充完善的机会。在前人工作的基础上,本文综述了固态镁合金的燃烧机理,重点总结了相关的数学模型;更为全面地比较了镁合金常用的可燃性和易燃性评估方法,总结了镁合金点燃及燃烧的影响因素;重点阐述了氧化膜的影响,并系统地总结比较了合金元素的影响。其中,镁合金点燃及燃烧机理部分主要着眼于固体材料点燃理论、表面火焰传播速度、燃烧速率 $k-n$ 经验模型等;评估方法部分主要分为连续加热和恒温加热的点燃特性研究,以及锥形量热仪测试、明火燃烧测试和全尺寸飞机火灾测试的燃烧特性研究;影响因素部分主要分为环境气氛、测试方法等外界因素,以及几何尺寸、热物性质、氧化膜性质、合金成分等内部因素。本文旨在深入了解镁合金点燃及燃烧特性,评估镁合金零部件中可能存在的风险,为新型镁合金的设计开发提供基础。

1 镁合金点燃及燃烧机理

燃料的存在形式通常有固、液、气三种,而实际着火的瞬间多为气态,故固体材料的着火涉及大量的热动力学过程,尤其是镁合金等金属材料。下面就以经典的固体材料点燃及燃烧理论来对镁合金点燃及燃烧过程进行简单分析。

1.1 固体材料点燃理论

在实际的大尺度火灾中,传热方式以辐射为主^[17]。固体材料辐射点燃过程较为复杂,经典理论^[18-19]根据固体材料的受热反应过程将辐射点燃过

程分为三个部分。

1) 热解。在外界热源持续加热下,固体材料表面温度急剧升高,当温度达到材料的热解温度时,固体材料表面开始热解并产生可燃性气体。对于镁合金而言,该热解温度对应于熔化之后开始形成Mg蒸气的温度。

2) 扩散。固体材料热解所产生的可燃性气体必须与空气混合,并扩散至点火源处。对于镁合金而言,该扩散过程主要对应于Mg蒸气穿过表面氧化膜,然后与空气混合并扩散至外界火源处。

3) 点燃。对于点燃过程,只要可燃性混合气体扩散至点火源处即会发生燃烧;而对于自燃过程,则需要将可燃性混合气体的温度继续升高到其自燃温度才会发生燃烧,该自燃温度远高于点燃温度。

经典模型理论将固体材料辐射点燃过程分为热解、扩散以及点燃三个部分,故相应的着火时间 t_{ig} 也可表述为三部分所需时间之和^[20]:

$$t_{ig} = t_{py} + t_{mix} + t_{chem} \quad (1)$$

式中: t_{py} 是将固体样品加热至热解温度 T_{py} 所需要的时间; t_{mix} 是可燃性气体与空气混合并扩散至点火源处所需要的时间; t_{chem} 是可燃性混合物通过火源点燃或者辐射升温自燃所需要的化学反应时间。一般情况下,对于火焰点燃普通镁合金的过程,其可燃性Mg蒸气与空气混合,扩散时间以及火焰点燃气体所需要的化学反应时间均远小于镁合金固体材料表面达到热解温度 T_{py} 所需要的时间^[21-22],故可将式(1)的点燃时间简化为:

$$t_{ig} = t_{py} \quad (2)$$

刘长城等^[22]研究发现,镁合金内部热解后并不能迅速发生可燃性镁蒸气的扩散,这是因为表面氧化膜对其有阻碍作用。而当扩散通道形成后,镁蒸气扩散加快并能快速达到点燃浓度。但相对热解而言,该过程仍然较快。

固体镁合金材料在被点燃之前大多伴随着明显的高温氧化过程,AYDIN等^[23]曾研究了Mg和O₂在较高表面温度下发生氧化反应的过程,由氧化引发的点燃机理如图1所示。如图1(a)所示,持续的表面氧化会使局部热量不断增加,从而导致表面温度的持续升高,进而导致表面局部固态镁的熔化。由图1(b)可知,随着氧化反应的进行,多余的热量导致局部的液态镁连接成片,形成液态镁层,而表面的氧化膜呈现褶皱状并依附在液态镁表面。当温度

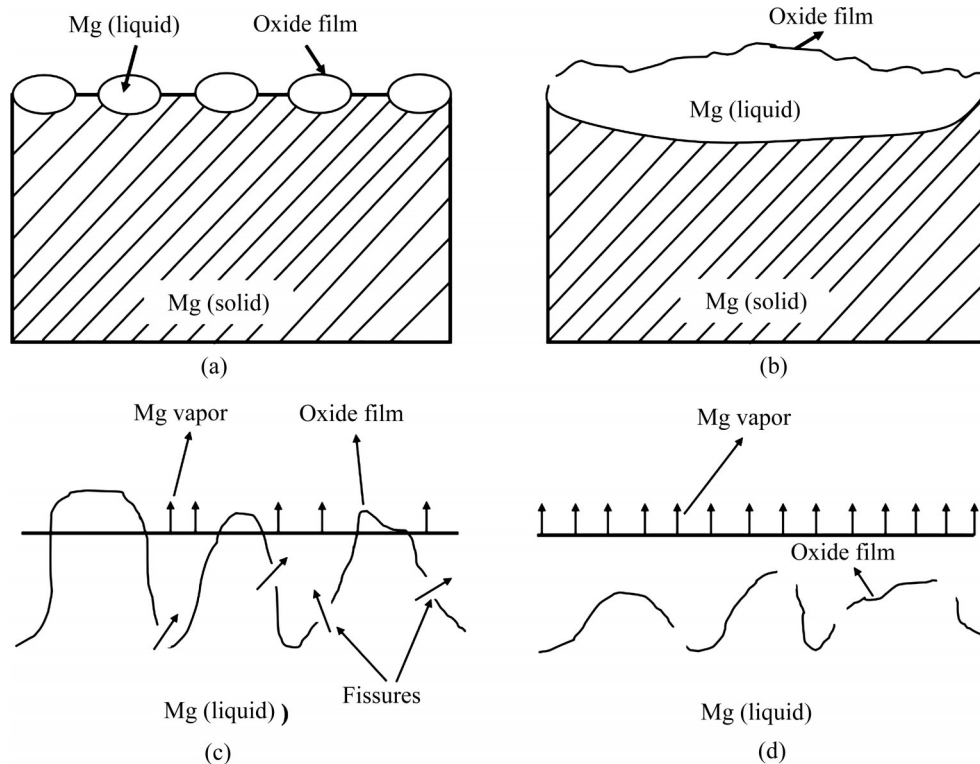


图 1 纯镁由氧化引发点燃的机理^[23]

Fig. 1 Ignition mechanism of Mg by oxidation^[23]: (a) Local melting; (b) Surface melting; (c) Small amount of Mg vapor breaking through oxide film; (d) Large amount of Mg vapor breaking through oxide film

达到镁的沸点时, 氧化膜下的液态镁汽化成镁蒸气并积聚, 从而使氧化膜内压强增大。当内部压强升高到某一临界值时将导致氧化膜破裂, 而镁蒸气便会沿裂缝逸出(见图 1(c))。随着氧化反应的进行, 逸出的镁蒸气越来越多(见图 1(d))。这些逸出的可燃性镁蒸气进一步与空气中的氧气反应引发燃烧。若有额外的点火源存在, 则该过程将进行得非常迅速。

1.1.1 毕渥数(B_i)

DELICHATSIOS 等^[24]发现, 针对点燃时间的分析模型需要根据辐射通量的大小进行调整, 根据材料不同可采用毕渥数 B_i 进行界定。毕渥数 B_i 是表征固体内部单位导热面积上的导热热阻与单位面积上的换热热阻(即外部热阻)之比^[24]:

$$B_i = \frac{h_c l}{k} \quad (3)$$

式中: h_c 是表面传热系数, 又称对流换热系数; k 是固体材料导热系数; l 是样品特征厚度。对于双侧加热的厚度为 d 的平板类材料, $l=d/2$; 对于单侧加热的厚度为 d 的平板类材料, $l=d$; 对于周向加热

的圆柱或者球体材料, $l=R$; 对于不规则形状的单侧加热材料, 其特征样品厚度可用体积除以换热面积表示, $l=V/A$ 。 B_i 越小, 表示内部热阻越小, 外部热阻越大。若 $B_i \leq 0.1$, 则固体材料为热薄型材料, 此时可采用集中热容法求解^[25-26]; 若 $B_i > 0.1$, 则固体材料为热厚型材料。一般情况下, 当材料的厚度超过 1 mm 时, 以热厚型材料进行处理。但刘长城^[22]的研究表明, 镁合金的导热系数较大, 即使有些时候镁合金厚度超过 1 mm, 仍然可以按照热薄型材料进行处理。

1.1.2 热薄型材料点燃模型

当样品厚度沿加热深度方向较小且内部传热较快时, 固体材料可近似看作没有厚度和内部温差的物体, 将这类固体材料称为热薄型固体。值得注意的是, 同一类固体材料可能为热薄型材料也可能为热厚型材料, 这主要取决于其样品沿加热方向上的厚度以及火焰的热通量。镁合金导热系数较高, 多数情况下可作为热薄型材料处理。一般镁合金点燃过程主要靠辐射加热, 而样品本身向外辐射能量较小^[27-28]。对于单侧加热厚度为 d 或者双侧加热厚度

为 $2d$ 的样品,当点燃时间较短时,可简化求得样品着火时间约为^[18]:

$$t_{ig} \approx \frac{\rho c_p d (T_{ig} - T_{\infty})}{\dot{q}_c''} \quad (4)$$

式中: ρ 是密度; c_p 是定压比热容; T_{ig} 是点燃温度; T_{∞} 是环境温度; $\dot{q}_c''$ 是入射辐射热通量。刘长城^[22]的研究表明,镁合金样品的点燃时间与相应的辐射热流强度成一次反比,这也正好验证了式(4)适合于热薄型材料的点燃模型。

1.1.3 热厚型材料点燃模型

当样品较厚时,可忽略样品背面边界对固体材料点燃过程的影响,即样品着火时的热穿透深度 δ_T 小于样品的特征厚度 l 。热厚型材料点燃模型中忽略了厚度的影响并采用能量守恒进行求解^[29],对于长时间点燃过程,其着火时间近似为^[18]:

$$t_{ig} \approx \frac{k \rho c_p}{\pi} \frac{(\dot{q}_c''/h_t)^2}{[\dot{q}_c'' - h_t (T_{ig} - T_{\infty})]^2} \quad (5)$$

式中: h_t 为总的换热系数。对于短时间点燃过程,当 $\dot{q}_c''$ 较大时可忽略热损失,其着火时间约为^[18]:

$$t_{ig} \approx \frac{\pi}{4} k \rho c_p \left(\frac{T_{ig} - T_{\infty}}{\dot{q}_c''} \right)^2 \quad (6)$$

目前多数研究者所采用的镁合金样品都薄而小,故很少会采用适合于热厚型材料的点燃模型。

1.2 燃烧扩展模型

目前,多数研究者都集中于研究镁合金的点燃问题,而由于镁合金燃烧扩展部分非常复杂,也很少有研究者对该过程进行数学化、模型化。而QUINTIERE^[18]总结的适合于固体燃料的扩展模型则可以为后续研究镁合金燃烧扩展的相关研究者提供思路。

1.2.1 热薄型材料表面火焰扩展

对于背面隔热的厚度为 d 的热薄型固体,在稳定状态下,火焰传播过程可以看作是初始温度为 T_s 的固体材料受火焰加热而被点燃的过程,而火焰传播速度是火焰扩展长度与受热材料着火所需时间之比。根据能量守恒可计算出火焰传播速度 v_p 约为^[18]:

$$v_p = \frac{\dot{q}_f'' \delta_f}{\rho c_p d (T_{ig} - T_s)} \quad (7)$$

式中: $\dot{q}_f''$ 为入射火焰对流和辐射的总热通量; δ_f 为

火焰有效加热长度。

1.2.2 热厚型材料表面火焰扩展

对于热厚型固体材料的表面火焰传播,假设该传播过程属于稳态传播,即传播速度为常数。选择控制体跨越了火焰加热长度 δ_f 并延伸至深度为 δ_T 处,认为温度在深度方向上的分布呈现二次抛物线关系,故根据能量守恒可计算出火焰传播速度约为^[18]:

$$v_p \approx \frac{4(\dot{q}_f'')^2 \delta_f}{\pi k \rho c_p (T_{ig} - T_s)^2} \quad (8)$$

1.2.3 燃烧速率 $k-n$ 经验模型

燃烧速率可以用固体材料的质量曲线进行研究,牛奕^[30]在研究纸箱燃烧时采用无量纲质量 W^* 来衡量燃烧的快慢,即质量变化分数,其研究结果表明无量纲质量满足以下关系:

$$W^* = \frac{(t - t_0)^n}{(t - t_0)^n + k^n} \quad (9)$$

式中: t 为时间; t_0 为点燃时间; n 表示释放热量的集中程度; k 表示样品烧到一半所对应的时间。对无量纲质量求一阶导(W^*)可得到样品的燃烧速率,而令二阶导(W^*)'=0则可求得燃烧速率的峰值时间 t_p 和峰值速率 $\dot{m}_p$ 。刘长城^[22]在研究AZ31、WE43和ZE10三种镁合金的燃烧扩展增重曲线时初步验证了该经验模型的准确性,但研究结果发现压力对 n 值的影响趋势不明显。这与低压下镁合金燃烧相对较缓的事实不相符,说明该模型在描述镁合金剧烈燃烧的情况时仍然有所欠缺。

2 镁合金点燃与燃烧特性评估方法

点燃和燃烧是两种不同的过程,点燃一般是指材料从缓慢氧化状态到剧烈氧化状态,并伴随着发光发热以及质量变化的过程^[31];而燃烧是指可燃物被点燃后发生持续性的发光发热的化学反应。在研究点燃特性时更加强调点燃温度的高低,而在研究燃烧特性时则更加强调燃烧时间或者是自熄时间^[15-16]。点燃是燃烧的必要条件但不是充分条件,即样品被点燃后可能持续燃烧也可能熄灭。对于一般镁合金而言,样品被点燃后大多数会持续燃烧;而对于阻燃镁合金而言,样品被点燃后若撤掉点火源,则火焰可能会熄灭,即停止燃烧。对于点燃特性试验来说,长时间的加热会降低点燃温度。如图

2所示,MEBARKI等^[32]通过连续加热的方式研究了AZ91D镁合金点燃温度和加热时间的关系,发现随着加热时间的延长,其点燃温度可从650℃降低至520℃。对于燃烧特性试验来说,热源温度的降低将导致点燃时间的延长。

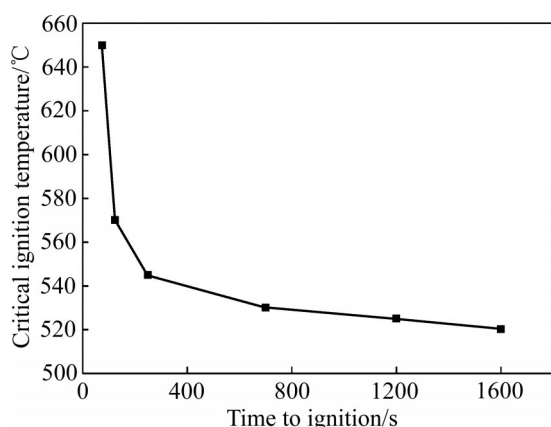


图2 温度对AZ91D合金在空气中点燃前孕育期的影响^[32]

Fig. 2 Effect of temperature on incubation time preceeding onset of ignition of AZ91D alloy in air^[32]

2.1 点燃特性评估

在研究镁合金的点燃特性时,一般采用无火源的连续加热法或恒温加热法,便于研究点燃前的高温氧化过程以及氧化膜形成过程,分析点燃过程中的热动力学行为。研究镁合金的点燃特性大多采用图3所示的加热炉作为热源,试样的加热要么以预先确定的速率连续进行,要么保持一个恒定的温度,直到着火。HARTMAN等^[33]在1943年首次使用该方法对镁条样品进行连续加热并测试其点燃温度。

2.1.1 连续加热测试

连续加热方法能给出最保守的点燃温度。图3所示为镁合金点燃温度的测试装置原理图^[15]。该方法采用DTA(差热分析仪)、TGA(热重分析仪)、感应炉等设备来控制加热速率进而测定点燃温度^[34-35],将样品按预定的速率加热,直到点燃,并记录点燃温度。连续加热过程中环境温度和样品温度都在升高,其中环境温度一直高于样品温度。样品升温速率发生明显改变时对应的温度即为样品的点燃温度。DTA和TGA设备精度更高,但是只适合小样品。值得注意的是,加热速率不同,得到的

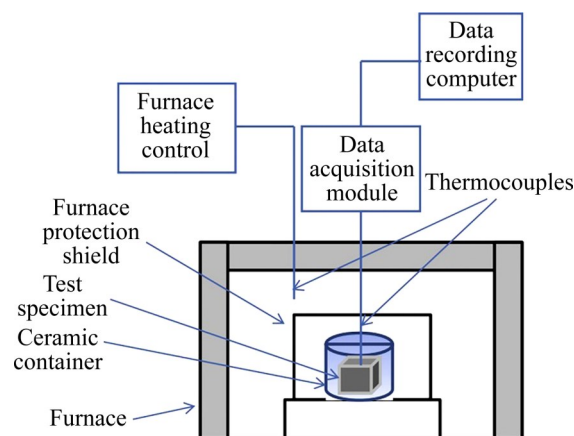


图3 镁合金点燃温度的测试装置原理图^[15]

Fig. 3 Schematic diagram of set-up to measure ignition temperature of magnesium alloys^[15]

点燃温度也会有所不同,故在进行点燃特性测试时,必须注明加热速率。此外,样品尺寸同样影响较大,LIU等^[36]采用感应加热炉连续加热测试WE43合金试样(15 mm×15 mm×15 mm)的点火温度时得到的结果为644℃,而20 mm×20 mm×20 mm的WE43合金试样在730℃的感应加热炉中加热却未被点燃^[37]。

2.1.2 恒温加热测试

恒温加热试验与连续加热试验所采用的设备装置一致,只是两者控制的变量不同。恒温加热控制环境温度不变,旨在确定合金样品点燃温度与点燃延迟时间的关系;而连续加热控制环境温度的升温速率不变,旨在确定合金样品的点燃温度。对于恒温加热而言,其环境温度越低,其点燃延迟时间越长。HAN等^[14]将恒温加热试验总结为两种典型情况:一是当环境温度低于合金样品点燃温度时,环境首先不断给样品加热,直到样品温度与环境温度一致,此时样品氧化放热和向环境中散热处于热平衡状态,故将在该温度下保持一段时间。而氧化速率增加终将产生更多的热量进而打破热平衡,导致样品温度的急剧升高从而点燃样品。二是当环境温度高于样品点燃温度时,环境会持续不断地给样品加热直至其被点燃。两者不同的是,在第一种情况中,相当大一部分的点燃能量来源于其自身的氧化放热;而第二种情况中,氧化放热的贡献则大多被环境给予的外界能量所掩盖。恒温加热测试得到的结果受到环境温度的影响,LEE等^[38]研究发现,在

900 ℃ 的炉温中测得的点燃温度比在 800 ℃ 的炉温中测得的高 100 ℃。

2.2 燃烧特性评估

2.2.1 锥形量热仪测试

锥形量热仪的原理如图 4 所示^[14]。它常被作为标准测试设备用来研究样品的火灾特性，可以用来测定与镁合金相关的一些燃烧特性参数，比如热释放速率、热释放速率峰值等^[39]。其中，火灾性能指数(FPI)定义为点燃时间除以热释放速率峰值，该值越小则材料发生轰燃的倾向越大；火灾增长指数(FGI)定义为热释放速率峰值除以到达该值所经历的时间，该值越大，火灾发展越迅猛^[40-41]。采用锥形量热仪测试镁合金时，镁合金样品受热体积膨胀明显。当样品量较多时，其燃烧释放的热量可能对装置有害^[41]。刘长城^[22]采用锥形量热仪测试了 AZ31 镁合金的火灾情况，结果表明，在 65 kW/m² 的辐射条件下，AZ31(50 mm×50 mm×10 mm)三次的平均热释放速率峰值为 532 kW/m²，平均点燃时间为 807 s。

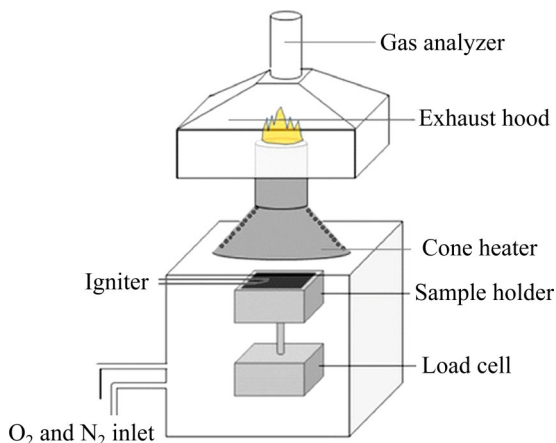


图 4 锥形量热仪示意图^[14]

Fig. 4 Schematic diagram of cone calorimeter test^[14]

2.2.2 明火燃烧测试

图 5 所示为采用明火加热测试镁合金燃烧特性的装置示意图。该装置可改变样品周围的空气流速。美国联邦航空局(FAA)曾采用丙烷气体作为 Fisher 燃烧器的燃料，该燃料燃烧时的温度可达 1100 ℃。FAA 研究发现：在点燃样品过程中，增加样品周围的空气流速可延迟点燃时间^[42]；但点燃样品后增加气流则会增加火灾严重程度。

MARKER^[43]根据美国联邦航空局(FAA)标准设计了如图 6 所示的燃油燃烧器来评估镁合金的燃烧特性，其中镁合金样品尺寸为 505 mm×38 mm×63 mm。标准规定：若样品的点燃时间超过 2 min，点燃后撤掉火源，其自身的燃烧在 3 min 内熄灭，并且测试前后质量损失不超过 10%，则表明该材料合格^[13]。MARKER^[43]的研究表明，当样品暴露于火焰喷射器下时，水平样品似乎比垂直样品燃烧得更快。此外，当镁合金样品被点燃后，随着点火源的移除，WE43 和 ZE10 镁合金样品的燃烧也可能随之熄灭^[13, 44]。

为了评估飞机上使用的不同材料的燃烧特性，美国联邦航空法规 FAR25.853 规定了图 7 所示^[45]用于评估的本生灯火源的详细规格以及测试设置。该装置包括测试柜、试样架、试样尺寸和测试程序等。本生灯能提供的热量相对有限，更适用于小尺寸镁合金样品的研究。若用于研究较大尺寸的样品可能出现无法点燃的情况，且难以体现合金材料之间的差别。

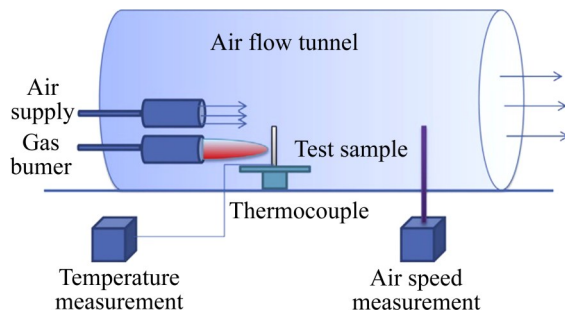


图 5 带有可控气流的镁合金燃烧特性测试的装置示意图^[15]

Fig. 5 Schematic diagram of flammability test of magnesium alloy with controlled air flow around sample^[15]

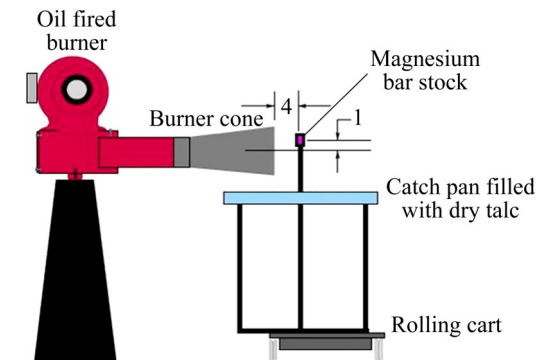


图 6 根据 FAA 标准设计的燃烧特性测试装置^[43]

Fig. 6 Schematic diagram of flammability test according to standard established by FAA^[43] (Unit: mm)

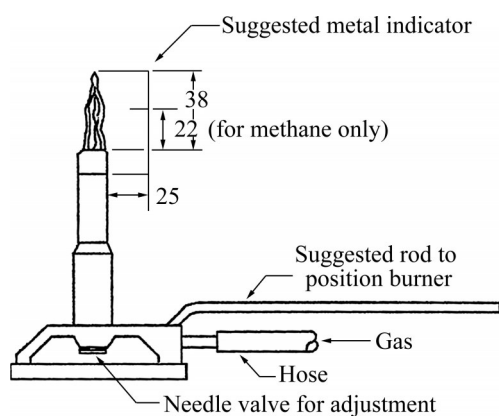


图 7 用于燃烧测试的本生灯和火焰的尺寸(联邦航空法规 FAR25.583)^[45]

Fig. 7 Dimensional characteristics of Bunsen burner and flame used in flammability testing according to Federal Aviation Regulation FAR 25.583^[45] (Unit: mm)

2.2.3 全规模飞机火灾测试

为了尽可能接近真实情况, 可将飞机机身的一部分纳入测试中。图 8 所示为全尺寸飞机火灾测试实验装置示意图^[13]。全规模飞机火灾测试可以模拟飞行过程中的电弧、外部火焰等潜在威胁。TIMOTHY^[13]将一个长 6.1 m 的钢气缸插入到波音 707 飞机机身的两半之间进行模拟测试, 其中, 测试对象包括座椅、地毯等机舱内所有部件, 机身上有相应仪器, 可以测量温度、烟雾水平以及对气体进行取样等。

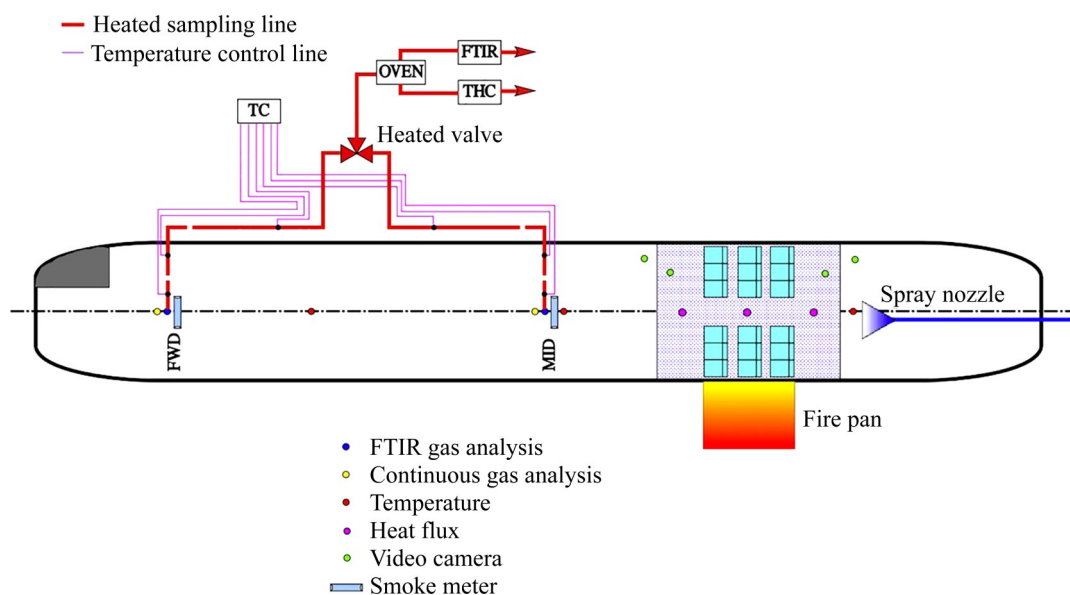


图 8 全尺寸飞机火灾测试实验装置示意图^[13]

Fig. 8 Schematic diagram of experimental set up of full scale aircraft fire test^[13]

3 镁合金点燃及燃烧特性的影响因素

影响镁合金点燃及燃烧特性的因素有两类: 第一类是外因, 即测试条件, 比如加热方式、气体环境、氧气分压等; 第二类是内因, 即镁合金材料本身的样品外观参数、热物性参数、氧化膜性质、化学成分等。镁合金的点燃及燃烧特性取决于多个因素, 该部分将分别进行讨论。

3.1 测试因素

3.1.1 环境气氛

环境气氛是控制镁合金样品点燃及燃烧特性的关键因素, Mg 可以与 O_2 、 N_2 等气体反应, 而不同气体和 Mg 反应所释放的热量不同, 这极大地影响着镁合金的点燃和燃烧过程^[46-48]。Mg 和 O_2 的反应倾向性明显高于 Mg 和 N_2 的反应倾向性, 故 Mg-Ca 合金在氮气环境中的点燃温度明显高于在空气中的点燃温度^[12, 49-50]。LI 等^[47]在比较 Ar、 N_2 、 CO_2 气氛中镁粉的最大爆炸压力和最大压力上升速率时发现, N_2 可以有效降低金属粉末的爆炸压力, 这得益于其与金属的低反应热^[51-52]。对于 Mg 与 O_2 的反应而言, O_2 的浓度以及氧分压同样控制着反应进程^[53-57]。一般反应速率与 O_2 浓度成正比^[55], 而氧

化反应产生的热流与氧分压的平方根成正比^[56]。

3.1.2 测试方法

镁合金材料的点燃温度与测试方法密切相关,不同测试手段的环境参数以及加热参数均不相同。如图9所示,LEE等^[38]采用不同测试手段研究AM60/AZ91+xCaO合金燃点时发现,火焰喷枪点燃样品得到的结果明显低于采用DTA测得的结果。当添加的CaO含量较高时,采用DTA方法测得的点燃温度比火焰喷枪测得的温度高了500℃左右。LIU等^[36]曾采用电阻炉对WE43、AZ31、AZ91三种镁合金的点燃温度进行测定,得到的结果也与LIU等^[39]采用锥形量热仪测得的结果有很大差别。在同一种测试类型中,加热速率也同样影响点燃温度^[39],加热速率较慢时其对应测得的点燃温度也较低。

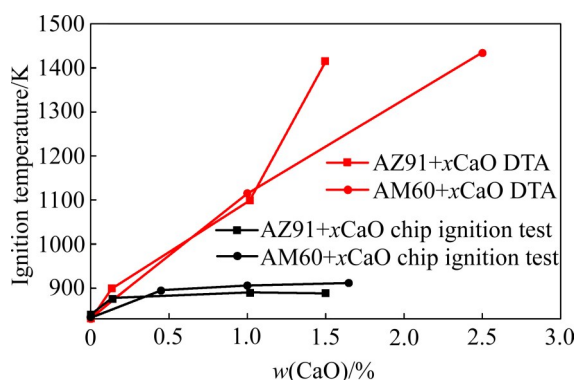


图9 不同点燃测试方法对AM60/AZ91+xCaO合金燃点的影响^[38]

Fig. 9 Effects of ignition test methods on ignition temperatures of AM60/AZ91+xCaO alloys^[38]

3.2 样品尺寸

镁合金的点燃及燃烧特性在很大程度上由样品外观和尺寸控制,比如镁粉和镁锭的点燃特性明显不同,粉末状态的镁合金燃烧时产生的温度较高,足以改变其环境温度并点燃周围区域。TEKUMALLA等^[58]测试纯镁点燃温度时发现2 mm×2 mm×2 mm样品的点燃温度比2 mm×2 mm×1 mm样品的高19℃。样品尺寸同样影响着熄灭时间,以WE43镁合金为例,当样品厚度为15 mm时,镁合金被点燃后若移除燃烧器,则燃烧立即自动熄灭;而当样品厚度为10 mm时,同样情况下燃烧持续90s后才熄灭^[43]。在实际应用过程中,薄的位置更容易发生热量集中并熔化。此外,

同一样品朝向不同其点燃时间也不尽相同。当样品宽的一面朝向燃烧器时,其点燃时间要比窄的一面朝向燃烧器时短很多,这是因为宽面会接收更多来自燃烧器的热量从而加速样品熔化和点燃。HAN等^[59]还研究了同体积的WE43镁合金的点燃情况,其中2.2 mm×38 mm×500 mm样品的点燃延迟时间比直径15 mm×200 mm样品的少22 s。

3.3 热惯性

由式(6)可知,材料的点燃时间与热惯性 $k\rho c$ 息息相关^[18,60]。热惯性是材料对温度变化的抵抗力,热惯性越大,固体材料升温越困难,故如式(6)所示,材料点燃时间与热惯性呈正比。热惯性与导热系数、密度以及比热容呈正比。材料的导热系数 k 越大,则在面对恒定热流的加热过程中,其表面接受的热量能更快速地传递到固体材料的各个部分,从而避免因局部积聚过多热量而被快速点燃。而密度 ρ 是影响传热的关键因素,材料的导热系数正比于材料密度,故材料密度越大,其固体样品在恒定受热过程中也能更快达到热平衡,而密度较小、导热系数较低的轻质泡沫塑料易被点燃。比热容 c 是单位质量材料每升高1 K所吸收的热量,故材料比热容越大,其在面对恒定热流加热时对温度变化的抵抗力就越强。表1中总结了常见金属的热惯性系数^[60-61],可以看到Cu的热惯性系数最大,这得益于其较高的密度、比热容以及极高的导热系数;而Al的导热系数虽高,但其密度较低,故其热惯性系数中等;Mg的导热系数中等,但其密度和比热容较低,故其热惯性系数较小。从表1还可以看出,Ti和Mg的热惯性系数都较低,故在航空航天领域有出现“钛火”和“镁火”的可能。不同镁合金的热惯性系数不尽相同,故不同镁合金的阻燃效果也不一样,但目前还没有关于镁合金热惯性系数的系统性研究报道。

表1 常见金属热惯性系数比较^[60-61]

Table 1 Thermal inertia comparison of common metals^[60-61] (Thermal inertia, $J^2/(cm^4 \cdot K^2 \cdot s^{-1})$)

Cu	Ni	Al	Fe	Ti	Mg
15.6	4.6	2.8	1.9	0.9	0.4

3.4 氧化膜

镁合金的点燃及燃烧特性与氧化膜性质相关, 疏松多孔的氧化膜无法有效保护基体, 而连续致密的氧化膜则可以阻碍镁蒸气逸出和 Mg^{2+} 的扩散, 从而延迟点燃时间。此外, 基体在持续受热过程中会不断熔化, 而只有力学性能良好的氧化膜才能包裹住熔融镁液, 延迟点燃。某些能快速形成的致密氧化膜可以阻碍镁合金的燃烧扩展, 从而缩短合金样品的熄灭时间。

3.4.1 氧化膜形成

镁合金的点燃过程与氧化膜息息相关, 点燃瞬间往往伴随着表面氧化膜的破裂^[62]。故阻燃镁合金的一大设计理念便是如何生长保护性更好的氧化膜, 这一结果的实现大多依赖于合金化。一般情况下, 被选择的合金元素需满足先于 Mg 基体氧化这一条件, 即在高温氧化过程中, 合金元素 M 与 MgO 反应的吉布斯自由能变化 $\Delta G < 0$ ^[63]:



式中: a 、 b 是化学计量数。此时 M_bO_a 在镁合金被点燃之前会先于 MgO 生成, 从而延迟氧化、阻碍点燃^[64]。

事实上合金元素并非一定要先于 Mg 元素氧化才具有保护性。研究初期在镁合金中加少量的 Be 是比较常见的做法, 尽管后面因 Be 有毒性而基本不再推广这一做法。HU 等^[65]的研究结果显示, 虽然 Be 与 MgO 反应(见式(11))的吉布斯自由能变化 $\Delta G > 0$ (见式(12)), 但其依然能辅助形成保护性良好的氧化层。



$$\Delta G(T) = \Delta G^\ominus(T) + RT \ln \left(\frac{a_{\text{BeO}} a_{\text{Mg}}}{a_{\text{Be}} a_{\text{MgO}}} \right) \quad (12)$$

式中: $\Delta G^\ominus$ 为标准状态下的吉布斯自由能变化。而 TAN 等^[66]和 CZERWINSKI^[67]均发现了相似的现象, CZERWINSKI^[67]认为痕量的活性元素不会形成致密的阻挡层, 而是迁移到局部氧化物 MgO 的晶界, 从而阻止了 Mg^{2+} 的进一步向外扩散。

INOUE 等^[68]、QIN 等^[69]和 WANG 等^[70]发现在镁合金中, Ce 和 Ca 等元素并不比 Mg 先与 O 反应, 即其对应方程式(10)的吉布斯自由能变化 $\Delta G > 0$, 但 Ce 和 Ca 的氧化膜仍对 Mg 基体具有保护性。当 Ce 和 Ca 的浓度低于平衡浓度时, MgO 先于 CaO 和 Ce_2O_3 形成。而外层 MgO 的生成将消耗大量的 Mg^{2+}

并在表面富集足够多的 Ca 和 Ce , 随后在内层生成的 CaO 和 Ce_2O_3 有利于保护 Mg 基体并起到阻燃作用。

3.4.2 氧化膜致密性

氧化膜致密性可用 PILLING 等^[71]提出的 P-B 比 (R_{PB}) 进行衡量, R_{PB} 是指金属与氧结合在金属表面生成的氧化膜中的氧化物体积与所消耗的金属体积之比:

$$R_{\text{PB}} = \frac{V_{\text{ox}}}{V_{\text{M}}} = \frac{M\rho_{\text{M}}}{m\rho_{\text{ox}}} \quad (13)$$

式中: V_{ox} 是金属氧化物的体积; V_{M} 是形成氧化物所消耗的金属体积; M 为金属氧化物的质量; m 为用于形成金属氧化物的金属质量。 ρ_{M} 和 ρ_{ox} 分别为金属和金属氧化物的密度。研究表明, 当氧化膜的 R_{PB} 大于 1 且小于 2 时具有很好的保护作用。当 R_{PB} 小于 1 时, 生成的氧化膜不足以覆盖基体, 氧气会穿过氧化膜继续与熔体反应。当 R_{PB} 大于 2 时, 生成的氧化膜虽然可以覆盖基体, 但是会产生较大的内应力, 导致膜层破裂, 进而无法起到保护作用。表 2 统计了常见金属氧化物的 R_{PB} ^[72-73], 其中 MgO 的 R_{PB} 为 0.81, 故其在高温下无法有效保护基体不被氧化。大多数稀土氧化物的 R_{PB} 都大于 1, 故一般稀土镁合金的阻燃效果都比较好。值得注意的是, CaO 的 R_{PB} 为 0.64 是相对于 Ca 来说的, 而在讨论其对镁合金的保护作用时, 需将之换算成 Mg 基体的。INOUE 等^[74]曾计算出 CaO/Mg-Al-Ca 的 R_{PB} 为 1.17, 这也正好解释了为什么加 Ca 对镁合金阻燃有积极作用^[75-76]。在镁合金中, 氧化膜并不是由单一的氧化物堆积而成, 而是众多氧化物形成的复合层。在阻燃镁合金中, 其表面氧化膜大多包括几层, 而关键的致密层往往是由多种氧化物组成的 R_{PB} 在 1~2 之间的复合层。此外, 当阻燃元素含量较低时, 也可能是其他 R_{PB} 较大的氧化物填充在 MgO 的空隙中, 从而形成保护性良好的氧化膜。

表 2 常见金属氧化物的 R_{PB} ^[72-73]

Table 2 R_{PB} values of some metal oxides^[72-73]

Oxide	R_{PB}	Oxide	R_{PB}
CaO	0.64	Al_2O_3	1.28
MgO	0.81	BeO	1.59
Y_2O_3	1.13	ZnO	1.62
Ce_2O_3	1.16	Cr_2O_3	2.02

3.4.3 氧化膜影响扩散

在一般的火焰加热情况下, 镁合金样品大多经历熔化过程, 而氧化膜的存在可能使点燃温度高于镁合金的液相线温度。一般镁合金的氧化膜在高温下会变得疏松多孔或发生开裂从而丧失保护性能^[77], 而阻燃镁合金的氧化层能够有效保护基体, 甚至在内部基体熔化的情况下依然能起到保护作用。但是, 随着温度的进一步升高, 保护性良好的氧化膜也会被内部镁蒸气撑破, 从而丧失保护性能。氧化膜由具有良好的保护性转变为无保护性所对应的温度称为过渡温度, 一般可采用高速摄像机与热电偶联用的方式测出该温度, 该温度值大多接近点燃温度^[78-79]。CZERWINSKI^[80]将 AZ91D 镁合金氧化过程进行了总结, 如图 10 所示, 主要包括几个阶段: 第一阶段镁合金表面在外加热源作用下持续氧化, 首先形成均匀致密的氧化层, 该氧化层可对基体起到保护作用; 第二阶段是均匀的氧化层在外加热源的作用下开始折叠并形成“山脊”状, 进而生长出肿瘤状氧化物; 第三阶段是样品内部的镁蒸气或者镁液等通过肿瘤内的通道输送到表面并继续氧化, 而此时的氧化层已变得疏松而不具有保护性。在镁合金点燃实验中, 致密氧化膜转变为疏松氧化膜后, 镁合金样品将很快着火, 故转变温度和点燃温度十分接近。

镁合金的点燃过程也是其不断氧化的过程, 而 Mg 与 O 的反应主要有两种形式: 一是 Mg^{2+} 沿氧化层晶格扩散至表面与 O 反应, 二是 Mg 蒸气沿多孔

氧化层向外释放并与 O 反应。在点燃之前, 镁合金经历的高温氧化过程主要包括初始缓慢氧化的孕育期和后期加热氧化阶段。在初始孕育期, 其氧化层具有保护作用, 此时主要是 Mg^{2+} 沿晶格扩散至外表面并与 O 反应^[81]。而在后期加速氧化阶段, 主要是 Mg 蒸气直接扩散至外表面与 O 反应。

CZERWINSKI^[82]曾在空气中测定了不同温度下 AZ91 的热重曲线, 其结果表明: 当温度较低时, 镁合金后期氧化并不明显, 这是因为前期氧化形成的氧化层能对基体起到很好的保护作用; 后期镁合金的氧化处于相对平衡的状态, 随时间的延长只会出现轻微的继续氧化。而当温度较高, 尤其是高于合金固相线时, 初期形成的氧化层并不能阻止基体的继续氧化, 一旦平衡被打破则会发生加速氧化现象。这是因为温度高于固相线后镁合金样品开始熔化, 而液态的镁比固态的镁更活泼且具有流动性, 这将对表层氧化膜造成冲击, 使得氧化膜更容易破裂, 从而加速氧化进程^[83-85]。此外, Mg 具有极高的饱和蒸气压^[86], 过高的温度也将使样品内产生大量的 Mg 蒸气, 这些 Mg 蒸气将对氧化层产生极大的压力, 极易加速氧化层的破裂从而增大点燃风险。总的来说, 对于静止状态, 具有 R_{PB} 为 1~2 之间的氧化膜具有较好的保护作用; 而对于动态情况, 则还要求氧化膜具有很好的力学性能^[87]。TAN 等^[88]发现在 AZ91D 镁合金中加入 Be 可以显著提高氧化层的力学性能, 使得 (Mg, Be)O 氧化层不容易开裂, 从而提高了 AZ91D 的点燃温度。

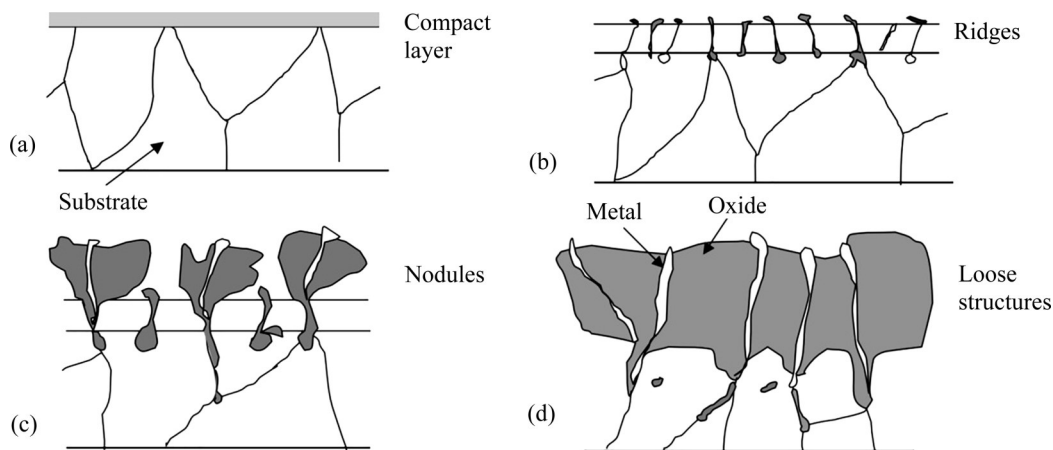


图 10 不同阶段 MgO 的形貌^[80]

Fig. 10 Schematic diagrams of MgO morphologies at various stages^[80]: (a) Compact layer; (b) Transient to oxide ridges; (c) Growth of oxide nodules; (d) Loose scale structures

CZERWINSKI 等^[89]认为氧化膜存在一定的临界厚度, 氧化膜越厚, 膜层内积累的内应力就越大, 氧化膜就越容易破裂, 从而降低了镁合金的点燃温度^[90]。

3.5 合金元素

合金化是提高镁合金点燃温度、改变镁合金点燃以及燃烧特性的常用方法, 合金化在阻燃镁合金设计过程中主要有几点影响^[16, 62]: 1) 形成金属间化合物, 但形成的低熔点相会降低点燃温度; 2) 活性元素形成高固溶度的镁合金, 一般可提高合金的点燃温度; 3) 改变氧化膜 R_{PB} 和氧化反应的吉布斯自由能 GFE, 这有助于将 R_{PB} 提高到 1~2 之间以及提高氧化反应 GFE 的元素可有效提高合金点燃温度; 4) 高熔点的合金能够在扩展燃烧过程中尽快熄灭, 缩短熄灭时间。

之前的研究者^[14-16]已经详细综述了合金元素对镁合金点燃温度的影响, 故在此只对常见元素的作用机理进行总结。表 3 总结了镁合金中常见合金元素对铸态镁合金点燃温度的影响, 主要分为以下几类。

第一类是 Al、Zn、Cu、Fe、Ni 等会降低合金点燃温度的元素^[15, 62, 91-96], 究其原因要么是形成低熔点相从而降低镁合金的熔化温度, 进而降低合金的点燃温度; 要么是易形成夹杂物或杂质从而破坏

镁合金表面氧化膜的连续性, 进而降低合金的点燃温度。但若采用热处理手段将含 Al、Zn 元素的低熔点第二相固溶到 Mg 基体, 则反而可能在点燃过程中形成 Al_2O_3 等 R_{PB} 大于 1 的氧化物, 有助于形成致密度高的氧化膜而提高点燃温度。比如铸态 AZ91^[32] 在 520 °C 恒温加热过程中点燃时间约为 1500 s, 而固溶热处理后其点燃时间增加了近一倍, 但 T6 时效处理后时间缩短为原来的二分之一。

第二类是 Be、Ca、Sr 等会提高镁合金点燃温度的元素^[97-111], 究其原因主要是该类元素具有较强的表面富集能力, 在氧化过程中可先于 Mg 与 O 反应或生成部分 MgO 后再与 O 反应并促进致密氧化膜的生成, 进而提高合金的阻燃能力。据报道, 5 $\mu\text{g/g}$ 的 Be 可以大大提高镁合金^[80] 的阻燃能力。在 AZ91 镁合金^[97-98] 中加入 0.3% (质量分数) Be 便可改善熔融镁合金表面氧化膜的性质。含 Be 镁合金表面氧化膜多为两层结构, 其中外层是 MgO, 而内层是 MgO 和 BeO 组成的复合层, 最终可以作为阻碍 Mg^{2+} 扩散的屏障。CHOI 等^[101] 报道称添加 0.27%~5.22% (质量分数) Ca 可以将 AZ91 镁合金的点燃温度提高到 650 °C。

第三类是 RE 元素^[34, 112-119], 根据稀土在镁中的极限固溶度大小, 可分为两组: 第一组由 La、Ce、Nd、Sm、Pr 和 Eu 等轻 RE 元素组成, 与 Mg 形成共晶, 具有低固溶度。例如, 对于这组的 Eu 和 La,

表 3 合金元素对铸态镁合金点燃温度的影响

Table 3 Effects of alloying elements on ignition temperatures of cast Mg alloys

Alloy element	Effect	Mechanism
Al ^[62, 91-94]	Reduce	The formation of low melting point $Mg_{17}Al_{12}$ phase
Zn ^[91, 95-96]	Reduce	Low melting point phase; increase in Zn-containing inclusions
Cu ^[15]	Reduce	Low melting point phase
Fe ^[15]	Reduce	Impurities
Ni ^[15]	Reduce	Impurities
Mn ^[91, 94]	Reduce; increase	No unified conclusion
Be ^[97-100]	Increase	Surface enrichment; BeO promotes the formation of dense oxide films
Ca ^[101-110]	Increase	Surface enrichment; CaO promotes the formation of dense oxide films
Sr ^[103, 111]	Increase	Surface enrichment; SrO promotes the formation of dense oxide films
RE ^[34, 112-119]	Increase first, then reduce	The solid solution formed at low RE content helps to form a dense oxide film and increases the T_{ig} ; while the formation of second phase at high RE content results in a local solute depletion zone and reduces the T_{ig} . The critical value is related to the solid solubility

固溶度几乎为零。第二组由Y、Gd、Tb、Ho、Dy、Er、Tm、Yb和Lu等重RE元素组成,虽然也与Mg形成共晶,但具有较大的固溶度。一般情况下,溶解度较高的元素会提高镁合金的点燃温度^[62]。该类元素绝大多数与Be、Ca等元素作用机理类似,生成的氧化物的 R_{PB} 大于1,易促进致密氧化膜的形成。该类元素以固溶元素存在时能显著提高合金的点燃温度,故在纯镁中添加少量以固溶原子形式存在的RE元素可以明显提高Mg的点燃温度。但若添加过多而形成金属间化合物则易造成局部溶质贫化,再加上形成的大多为高熔点的第二相,在高温氧化过程中较为稳定而不会反应,故第二相周围反而易成为快速氧化区,进而降低合金的点燃温度。李伟等^[119]在AZ91D和AM50镁合金中加入Ce和Y元素后发现,当添加的Ce和Y以固溶原子形式存在时,镁合金的点燃温度明显提高;而当Ce和Y开始形成第二相时,镁合金点燃温度虽然比未添加时高,但相比于只以固溶原子形式存在的情况,其点燃温度呈下降趋势。

Be、Ca、RE等活性元素(AE)提高镁合金阻燃能力的机制有两种:1)活性元素与氧反应形成致密的氧化膜,延缓 Mg^{2+} 和氧离子的扩散,从而限制氧化镁的生长;2)高固溶度的活性元素集中在氧化镁层的空隙或裂纹中,优先与氧反应,补偿氧化镁层形成的扩散路径。RAVI-KUMAR等^[37]就曾报道Y可以填补MgO层中的裂缝,在氧化物破裂时Y快速与O反应生成致密的 Y_2O_3 ,阻碍氧扩散和进一步剧烈氧化。而形成致密氧化膜的机制如图11所示。对于活性元素(AE)含量高的镁合金,如图11(a)所示,AE和Mg会同时与O反应,在最外层生成致密度高的MgO+AEO复合氧化层,从而对基体起到很好的保护作用。对于AE含量较低的镁合金,

如图11(b)所示,Mg元素首先与O反应在最外层生成MgO层。随着金属表面Mg的消耗,AE随之富集并达到能与O反应的浓度。之后AE将和Mg同时与O反应,从而生成具有保护性的氧化膜内层,提高镁合金的阻燃能力。

关于Mn元素对镁合金点燃温度的影响尚无定论^[91,94],现有实验结果并不统一。在Mg-Al合金中添加Mn元素,一方面会形成Al-Mn第二相,消耗Al固溶原子,不利于提高点燃温度;另一方面Mn可以除Fe等不利杂质元素,从而维护氧化膜的连续性,进而提高镁合金点燃温度。

镁合金组织中第二相^[92-93,119-121]的出现大多对阻燃不利,相比于无第二相的合金,低熔点第二相的出现降低了熔化温度,将显著降低镁合金点燃温度;而高熔点第二相的生成则易造成局部溶质贫化,亦会降低镁合金点燃温度。但是,通过合金化的方法使得低熔点相演变高熔点相后,镁合金的点燃温度会随之提高。值得注意的是,热处理可改变镁合金中的组织情况,比如将低熔点的第二相固溶到基体,改善由非平衡凝固造成的元素偏析等,故通过热处理可实现镁合金点燃温度的提高^[15]。外加纳米颗粒^[122-126]则大多可以提高镁合金的点燃温度,但目前其机理仍不清晰,可能跟纳米颗粒填补疏松氧化镁中的空隙进而促进致密氧化膜的形成有关。

目前很少有学者研究合金元素对镁合金燃烧扩展的影响,但总的来说,合金元素对燃烧特性的影响大多是通过改变合金燃点以及燃烧产物来实现的。比如MARKER^[43]发现AZ31镁合金样件被点燃后,即使移除点火源,燃烧依然不会停止;而WE43和ZE10镁合金样品被点燃后则会熄灭。这是因为WE43和ZE10的燃点都高于AZ31镁合金的,故被点燃后WE43和ZE10自身氧化燃烧提供

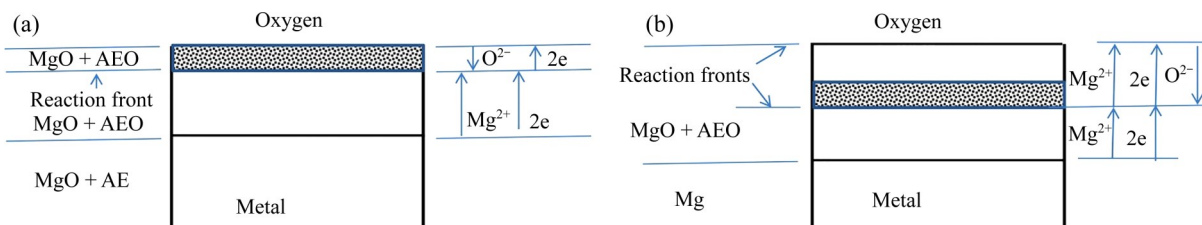


图11 添加具有阻燃效果的活性元素(AE)的镁合金氧化膜结构^[67]

Fig. 11 Two kinds of oxide film structures formed on Mg alloys with active element (AE) addition^[67]: (a) AEO located in outermost layer; (b) AEO located in inner layer of oxide film

的能量不足以点燃剩余的部分,而AZ31则可以。此外,WE43镁合金燃烧形成的 Y_2O_3 和 Nd_2O_3 等产物的 R_{PB} 大于1,有利于帮助燃烧尖端部分隔绝外界空气,降低继续燃烧的可能性。

4 总结与展望

镁合金有诸多优点,在航空航天领域有着广阔应用前景,而如何克服易燃性的短板是其在航空航天领域实现大规模应用的关键。诸多研究者已对镁合金的点燃和燃烧特性进行了详细研究,但目前仍有以下问题有待解决。

1) 镁合金燃烧相关的理论较为缺乏,更多的机理分析集中于点燃过程的热动力学。

2) 镁合金燃烧领域相关的标准较少,诸多研究都是在不同的评估设备和不同的测试参数下完成的,很难进行横向比较。

3) 大多数研究都是在常规条件下完成的,与航空航天领域实际的环境参数有差距;此外,缺乏镁合金在低压和高压等环境下的热动力学参数。

4) 镁合金本身熔点不高,要实现高温环境下阻燃,外加涂层是关键,而镁合金隔热涂层也仍待开发。

REFERENCES

- [1] 曾小勤,陈义文,王静雅,等. 高性能稀土镁合金研究新进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(11): 2963–2975.
ZENG Xiao-qin, CHEN Yi-wen, WANG Jing-ya, et al. Research progress of high-performance rare earth magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(11): 2963–2975.
- [2] 王军武,刘旭贺,王飞超,等. 航空航天用高性能超轻镁锂合金[J]. 军民两用技术与产品, 2013(6): 21–24.
WANG Jun-wu, LIU Xu-he, WANG Fei-chao, et al. High-performance ultra-light magnesium-lithium alloys for aerospace[J]. Dual Use Technologies and Products, 2013(6): 21–24.
- [3] LIU W C, ZHOU B P, WU G H, et al. High temperature mechanical behavior of low-pressure sand-cast Mg-Gd-Y-Zr magnesium alloy[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2019, 7(4): 597–604.
- [4] 丁文江. 镁合金科学与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 365–371.
DING Wen-jiang. Science and Technology of Magnesium Alloys[M]. Beijing: Science Press, 2007: 365–371.
- [5] 钟皓,刘培英,周铁涛. 镁及镁合金在航空航天中的应用及前景[J]. 航空工程与维修, 2002(4): 41–42.
ZHONG Hao, LIU Pei-ying, ZHOU Tie-tao. Applications and prospects of magnesium and its alloys in aerospace[J]. Aeronautical Engineering and Maintenance, 2002(4): 41–42.
- [6] 王哲,付彬国,王玉凤,等. 增材制造镁合金的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(11): 3093–3105.
WANG Zhe, FU Bin-guo, WANG Yu-feng, et al. Research progress of additive manufacturing of magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(11): 3093–3105.
- [7] 穆桐,石国梁,张奎,等. T6态ZM51变形镁合金的高周疲劳行为[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(8): 1770–1780.
MU Tong, SHI Guo-liang, ZHANG Kui, et al. High cycle fatigue behavior of T6-treated ZM51 alloy extrusion[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(8): 1770–1780.
- [8] 费有静. 镁合金在航空航天领域中的应用[J]. 新材料产业, 2018, 12: 15–17.
FEI You-jing. Applications of magnesium alloys in aerospace field[J]. Advanced Materials Industry, 2018, 12: 15–17.
- [9] 付晓雨,贾瑞灵,张贵龙,等. 稀土对AZ91镁合金腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(7): 1798–1808.
FU Xiao-yu, JIA Rui-ling, ZHANG Gui-long, et al. Effects of rare earths on corrosion behavior of AZ91 Mg alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(7): 1798–1808.
- [10] 陈洪胜,张媛琦,王文先,等. 异步错距旋压镁合金管材成形性能[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(12): 2820–2831.
CHEN Hong-sheng, ZHANG Yuan-qi, WANG Wen-xian, et al. Forming properties of magnesium alloy tubes by asynchronous stagger spinning[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(12): 2820–2831.
- [11] 车波,卢立伟,项瑶,等. AZ31镁合金膨胀-连续剪切变形的晶粒细化机理[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(12): 3531–3543.
CHE Bo, LU Li-wei, XIANG Yao, et al. Grain refinement mechanism of AZ31 magnesium alloy processed by expansion-continuous shear deformation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(12): 3531–3543.
- [12] 宋祥,王忠卫,曾荣昌. 镁合金: 成分、组织与阻燃[J]. 中

- 国有有色金属学报, 2021, 31(3): 598–622.
- SONG Xiang, WANG Zhong-wei, ZENG Rong-chang. Magnesium alloys: Composition, microstructure and ignition resistance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(3): 598–622.
- [13] TIMOTHY M. Evaluating the flammability of various magnesium alloys during laboratory and full-scale aircraft fire tests[R]. Atlantic City, New Jersey: Department of Transportation, Federal Aviation Administration, 2013.
- [14] HAN D, ZHANG J, HUANG J F, et al. A review on ignition mechanisms and characteristics of magnesium alloys[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 8(2): 329–344.
- [15] CZERWINSKI F. Controlling the ignition and flammability of magnesium for aerospace applications[J]. Corrosion Science, 2014, 86: 1–16.
- [16] TEKUMALLA S, GUPTA M. An insight into ignition factors and mechanisms of magnesium based materials: A review[J]. Materials Design, 2017, 113: 84–98.
- [17] 戴佳昆. 固体可燃物热解气化及热解气对冲流场点燃过程模型与实验研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2012.
- DAI Jia-kun. Modeling and experimental study of gasification process of solid fuels and piloted ignition in counter-flow of pyrolysis volatiles[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2012.
- [18] QUINTIERE J G. Fundamentals of fire phenomena[M]. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2006: 159–190.
- [19] 杜建科, 王平, 高亚萍. 火灾学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 116–140.
- DU Jian-ke, WANG Ping, GAO Ya-ping. Fundamentals of fire phenomena[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 116–140.
- [20] FERNANDEZ-PELLO A C. Combustion fundamentals of fire[M]. London: Academic Press, 1994.
- [21] 许磊. 聚苯乙烯外墙外保温系统在竖直条件下的辐射引燃过程研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
- XU Lei. The vertical ignition process of external thermal insulation system based on polystyrene foam under a radiation heater[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014.
- [22] 刘长城. 三种典型镁合金材料火灾行为及高温氧化/氮化研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- LIU Chang-cheng. Studies on fire behavior and oxidation/nitridation at high temperature of three typical magnesium alloys[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017.
- [23] AYDIN D S, BAYINDIR Z, HOSEINI M, et al. The high temperature oxidation and ignition behavior of Mg-Nd alloys part I: The oxidation of dilute alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 569: 35–44.
- [24] DELICHATSIOS M A. Ignition times for thermally thick and intermediate conditions in flat and cylindrical geometries[J]. Fire Safety Science, 2000, 6: 233–244.
- [25] KREITH F. Principles of heat transfer[M]. 3rd ed. New York: Intext Educational Pub, 1965: B100.
- [26] 吴桂红, 吴义强, 胡云楚, 等. 热薄型材料在均匀辐射场中的点燃模型[J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(1): 14–17.
- WU Gui-hong, WU Yi-qiang, HU Yun-chu, et al. Ignition models of thermal thin material in a constant heat flux[J]. Journal of Central South University of Forestry and Technology, 2012, 32(1): 14–17.
- [27] 周游, 姚颖悟, 吴坚扎西, 等. 镁合金化学抛光工艺[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(12): 38–41.
- ZHOU You, YAO Ying-wu, WU-JIAN Zha-xi, et al. Chemical polishing process of magnesium alloy[J]. Electroplating Finishing, 2012, 31(12): 38–41.
- [28] 樊天正. 电阻炉炉膛内的辐射换热分析[J]. 电炉, 1987, 16(1): 1–9.
- FAN Tian-zheng. Analysis of radiation heat transfer in the furnace of resistance furnace[J]. Electric Furnace, 1987, 16(1): 1–9.
- [29] CARSLAW H S, JAEGER J C. Conduction of heat in solids [M]. 2nd ed. London: Oxford University Press, 1959: 485.
- [30] 牛奕. 低压低氧环境下纸箱堆垛火的实验和数值模拟研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013.
- NIU Yi. Experimental and numerical study on the effects of low air pressure on the cardboard box fires[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2013.
- [31] BRITTON L G, CASHDOLLAR K L, FENLON W, et al. The role of ASTM E27 methods in hazard assessment part II: Flammability and ignitability[J]. Process Safety Progress, 2005, 24(1): 12–28.
- [32] MEBARKI N, KUMAR R, BLANDIN J, et al. Correlation between ignition and oxidation behaviors of AZ91 magnesium alloy[J]. Materials Science and Technology, 2005, 21(10): 1145–1151.
- [33] HARTMAN I, NAGY J B H. Inflammability and explosibility of metal powders[R]. [S. l.]: US Bureau of Mines RI, No 3722, 1943.
- [34] RAO J, LI H. Oxidation and ignition behavior of a

- magnesium alloy containing rare earth elements[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2010, 51: 225–231.
- [35] YU X, JIANG B, YANG H, et al. High temperature oxidation behavior of Mg-Y-Sn, Mg-Y, Mg-Sn alloys and its effect on corrosion property[J]. Applied Surface Science, 2015, 353: 1013–1022.
- [36] LIU M, SHIH D S, PARISH C, et al. The ignition temperature of Mg alloys WE43, AZ31 and AZ91[J]. Corrosion Science, 2012, 54: 139–142.
- [37] RAVI-KUMAR N V, BLANDIN J J, SUÉRY M, et al. Effect of alloying elements on the ignition resistance of magnesium alloys[J]. Scripta Materialia, 2003, 49: 225–230.
- [38] LEE J K, KIM S K. Effect of CaO addition on the ignition resistance of Mg-Al alloys[J]. Materials Transactions, 2011, 52(7): 1483–1488.
- [39] LIU C, LU S, FU Y, et al. Flammability and the oxidation kinetics of the magnesium alloys AZ31, WE43, and ZE10[J]. Corrosion Science, 2015, 100: 177–185.
- [40] FENG J, HAO J, DU J, et al. Using TGA/FTIR TGA/MS and cone calorimetry to understand thermal degradation and flame retardancy mechanism of polycarbonate filled with solid bisphenol A bis(diphenyl phosphate) and montmorillonite[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(4): 605–614.
- [41] AN W, JIANG L, SUN J, et al. Correlation analysis of sample thickness, heat flux, and cone calorimetry test data of polystyrene foam[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 119: 229–238.
- [42] BORIS P. A Study of the flammability of magnesium[R]. Washington: Federal Aviation Agency, 1964.
- [43] MARKER T. Evaluating the flammability of various magnesium alloys during laboratory- and full-scale aircraft fire tests[R]. Atlantic City, New Jersey: Department of Transportation, Federal Aviation Administration, 2013.
- [44] NEVE S L. Fire tests on components used in fire zones[C]// BLAKE D. The Sixth Triennial International Fire & Cabin Safety Research Conference. Atlantic City: [s. n.], 2010.
- [45] Federal Aviation Administration. Fire safety handbook[M]. Atlantic City: Federal Aviation Administration, 2013.
- [46] PETERSEN G, OVRELID E, TRANELL G, et al. Characterisation of the surface films formed on molten magnesium in different protective atmospheres[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 332: 285–294.
- [47] LI G, YUAN C M, FU Y, et al. Inerting of magnesium dust cloud with Ar, N₂ and CO₂[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170: 180–183.
- [48] WANG X F, XIONG S M. Oxidation behavior of molten magnesium in atmospheres containing SO₂[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 4050–4057.
- [49] TAN D, YANG X, ZHAN Y, et al. On ignition point of Mg-Ca alloy under nitrogen atmosphere[J]. China Foundry, 2011, 8(3): 282–285.
- [50] HUANG Y B, CHUNG I S, YOU B S, et al. Effect of be addition on the oxidation behavior of Mg-Ca alloys at elevated temperature[J]. Metals and Materials International, 2004, 10: 7–11.
- [51] MOHAN S, FURET L, DREIZIN E L. Aluminum particle ignition in different oxidizing environments[J]. Combustion and Flame, 2010, 157: 1356–1363.
- [52] BIDEAU D, DUFAUD O, GUYADEC F L, et al. Self ignition of layers of powder mixtures: Effect of solid inertants[J]. Powder Technology, 2011, 209: 81–91.
- [53] WARD N R, STEINBERG T A. A proposed qualitative framework for heterogeneous burning of metallic materials: The “melting rate triangle”[C]// Proceedings of the Flammable Sensitive Material Oxygen-Enriched Atmospheres. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 2009: 38–48.
- [54] CLARK A F, HUST J G. A review of the compatibility of structural materials with oxygen[J]. AIAA Journal, 1974, 12: 441–454.
- [55] TIAN W, WANG B. Induced synthesis of hydroxyapatite by chitosan for enamel remineralization[J]. Advanced Materials Research, 2012, 530: 40–45.
- [56] STOLTZFUS J, GALLUS T, KYLE S. Flow friction or spontaneous ignition[C]// Proceedings of the Flammable Sensitive Material Oxygen-Enriched Atmospheres. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 2012: 62–80.
- [57] JEURGENS L P H, VINODH M S, MITTEMEIJER E J. Initial oxide-film growth on Mg-based Mg-Al alloys at room temperature[J]. Acta Materialia, 2008, 56: 4621–4634.
- [58] TEKUMALLA S, GUPTA M, MIN K H. Using CaO nanoparticles to improve mechanical and ignition response of magnesium[J]. Current Nanomaterials, 2018, 3: 44–51.
- [59] HAN G, CHEN D, CHEN G, et al. Development of non-flammable high strength extruded Mg-Al-Ca-Mn alloys with high Ca/Al ratio[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34: 2063–2068.

- [60] WILSON D, STOLTZFUS J. Fundamentals of metals ignition in oxygen[C]// Proceedings of the Flammable Sensitive Material Oxygen-Enriched Atmospheres. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 1997: 272–282.
- [61] MONROE R, BATES C, PEARS C. Metal Combustion in high-pressure flowing oxygen[C]// Proceedings of the Flammable Sensitive Material Oxygen-Enriched Atmospheres. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 1983: 126–149.
- [62] KIM Y M, YIM C D, KIM H S, et al. Key factor influencing the ignition resistance of magnesium alloys at elevated temperatures[J]. Scripta Materialia, 2011, 65: 958–961.
- [63] TAN Q, ATRENS A, MO N, et al. Oxidation of magnesium alloys at elevated temperatures in air: A review[J]. Corrosion Science, 2016, 112: 734–759.
- [64] XU C, GAO W. Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys[J]. Material Research Innovations, 2000, 3: 231–235.
- [65] HU B, LI D J, YING T, et al. Oxidation mechanism of molten Al-5Mg-2Si-Mn alloy[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55: 12554–12567.
- [66] TAN Q Y, MO N, JIANG B, et al. Oxidation resistance of Mg-9Al-1Zn alloys micro-alloyed with Be[J]. Scripta Materialia, 2016, 115: 38–41.
- [67] CZERWINSKI F. The reactive element effect on high-temperature oxidation of magnesium[J]. International Materials Reviews, 2015, 60: 264–296.
- [68] INOUE S, YAMASAKI M, KAWAMURA Y. Oxidation behavior and incombustibility of molten Mg-Zn-Y alloys with Ca and Be addition[J]. Corrosion Science, 2019, 149: 133–143.
- [69] QIN L, DING J, FANG Z, et al. Effect of Ce addition on the ignition-proof properties and surface tension of AZ91D-2.5Ca(wt.%) magnesium alloy[C]// Proceedings of the Materials and Structures. [S. l.]: Materials Science Forum, 2014, 788: 82–87.
- [70] WANG W, WANG W, WANG Q, et al. Flame resistance and oxidation behavior of Mg-Y-Ce-Zr alloys[J]. Materials Research Express, 2018, 6: 016536.
- [71] PILLING N B, BEDWORTH R E. The oxidation of metals at high temperature[J]. The Journal of the Institute of Metals, 1923, 29: 529–591.
- [72] BREITER A L, MAL'TSEV V M, POPOV E I. Models of metal ignition[J]. Combustion, Explosion and Shock Waves, 1977, 13: 475–485.
- [73] 轻金属材料加工手册编写组. 轻金属加工手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1979.
- Editing Group of Handbook of Light Metal Processing. Handbook of light metal processing[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1979.
- [74] INOUE S, YAMASAKI M, KAWAMURA Y. Formation of an incombustible oxide film on a molten Mg-Al-Ca alloy[J]. Corrosion Science, 2017, 122: 118–122.
- [75] CHENG C, LAN Q, WANG A, et al. Effect of Ca additions on ignition temperature and multi-stage oxidation behavior of AZ80[J]. Metals (Basel), 2018, 8: 1–11.
- [76] KIM B H, HA S H, YOON Y O, et al. Effect of Ca addition on selective oxidation of Al_3Mg_2 phase in Al-5 mass% Mg alloy[J]. Materials Letters, 2018, 228: 108–111.
- [77] JALILVAND M M, AKBARIFAR M, DIVANDARI M, et al. On the dynamically formed oxide films in molten Mg[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 8: 219–230.
- [78] TAKENO T, YUASA S. Ignition of magnesium and magnesium-aluminum alloy by impinging hot-air stream[J]. Combustion Science and Technology, 1980, 21: 109–21.
- [79] ABBUD-MADRID A, BRANCH M C, DAILY J W. Ignition and combustion of bulk titanium and magnesium at normal and reduced gravity[J]. Symposium (International) on Combustion, 1996, 26: 1929–1936.
- [80] CZERWINSKI F. The early stage oxidation and evaporation of Mg-9%Al-1%Zn alloy[J]. Corrosion Science, 2004, 46: 377–386.
- [81] CZERWINSKI F. Oxidation characteristics of magnesium alloys[J]. JOM, 2012, 64: 1477–1483.
- [82] CZERWINSKI F. The oxidation behaviour of an AZ91D magnesium alloy at high temperatures[J]. Acta Materialia, 2002, 50: 2639–2654.
- [83] URBAN J L, ZAK C D, SONG J, et al. Smoldering spot ignition of natural fuels by a hot metal particle[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2017, 36: 3211–3218.
- [84] EZHOVSKII G K, OZEROV E S. Combustion of powdered magnesium[J]. Combustion, Explosion and Shock Waves, 1977, 13: 716–721.
- [85] EZHOVSKII G K, OZEROV E S, ROSHCENYA Y V. Critical conditions for the ignition of gas suspensions of magnesium and zirconium powders[J]. Combustion, Explosion and Shock Waves, 1979, 15: 194–199.
- [86] BRUNO T J, HAYNES W M, LIDE D R. CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical

- and physical data[M]. Florida: CRC Press, 2013.
- [87] TAN Q, MO N, LIN C L, et al. Generalisation of the oxide reinforcement model for the high oxidation resistance of some Mg alloys micro-alloyed with Be[J]. Corrosion Science, 2019, 147: 357–371.
- [88] TAN Q, MO N, LIN C L, et al. Improved oxidation resistance of Mg-9Al-1Zn alloy micro alloyed with 60 wtppm Be attributed to the formation of a more protective (Mg, Be)O surface oxide[J]. Corrosion Science, 2018, 132: 272–283.
- [89] CZERWINSKI F, KEDZIERSKI Z. On the mechanism of microcrack formation in nanocrystalline Fe-Ni electrodeposits[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32: 2957–2961.
- [90] 赵信毅. 树脂砂差压铸造过程的镁合金氧化行为与起燃机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- ZHAO Xin-yi. The oxidation and ignition mechanisms of magnesium alloys during resin-sand differential pressure casting[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [91] FASSELL W M, GULBRANSEN L B, LEWIS J R, et al. Ignition temperatures of magnesium and magnesium alloys[J]. JOM, 1951, 3: 522–528.
- [92] PRASAD A, SHI Z, ATRENS A. Influence of Al and Y on the ignition and flammability of Mg alloys[J]. Corrosion Science, 2012, 55: 153–163.
- [93] BAHMANI A, ARTHANARI S, SHIN K S. Corrosion behavior of Mg-Mn-Ca alloy: Influences of Al, Sn and Zn[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2019, 7: 38–46.
- [94] BOBRYSHEV B, ALEKSANDROVA Y. Ignition of magnesium and its alloys[J]. Metal Science and Heat Treatment, 1988, 3: 41–44.
- [95] BROOKS C. Heat treatment, structure and properties of non-ferrous alloys[M]. Metals Park, OH: ASM International, 1982.
- [96] AGNION E, BRONFIN B. Proceedings of the 3rd International Magnesium Conference[C]. London: The Institute of Materials, 1997: 313.
- [97] ZENG X Q, WANG Q D, LU Y Z, et al. Influence of beryllium and rare earth additions on ignition-proof magnesium alloys[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 112: 17–23.
- [98] ZENG X Q, WANG Q D, LÜ Y Z, et al. Behavior of surface oxidation on molten Mg-9Al-0.5Zn-0.3Be alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 301: 154–161.
- [99] ZHAO W M, SUN Y, LI H P, et al. The effects of some elements on the igniting temperature of magnesium alloys[J]. Materials Science and Engineering B, 2006, 127: 105–107.
- [100] 郭玉福, 李荣德, 刘贵立. Ca, Be在镁合金中的阻燃作用[J]. 物理学报, 2009, 58: 3315–3318.
- GUO Yu Fu, LI Rong-de, LIU Gui-li. The ignition-proof effect of Ca and Be in Mg alloys[J]. Acta Physica Sinica, 2009, 58: 3315–3318.
- [101] CHOI B, YOU B, PARK W, et al. Effect of Ca additions on the oxidation resistance of AZ91 magnesium alloys at elevated temperatures[J]. Metals and Materials International, 2003, 9: 395–398.
- [102] KIM S, LEE J, YOON Y, et al. Development of AZ31 Mg alloy wrought process route without protective gas[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 187: 757–760.
- [103] SAKAMOTO M, AKIYAMA S, OGI K. Suppression of ignition and burning of molten Mg alloys by Ca bearing stable oxide films[J]. Journal of Materials Science Letters, 1997, 16: 1048–1050.
- [104] LEE D B. High temperature oxidation of AZ31+0.3 wt.% Ca and AZ31+0.3 wt.% CaO magnesium alloys[J]. Corrosion Science, 2013, 70: 243–251.
- [105] KWAK T Y, LIM H K, KIM W J. The effect of 0.5 wt.% Ca addition on the hot compressive characteristics and processing maps of the cast and extruded Mg-3Al-1Zn alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 658: 157–169.
- [106] KIM Y H, KIM W J. Flame-resistant Ca-containing AZ31 magnesium alloy sheets with good mechanical properties fabricated by a combination of strip casting and high-ratio differential speed rolling methods[J]. Metals and Materials International, 2015, 21: 374–381.
- [107] SHIH T S, WANG J H, CHONG K Z. Combustion of magnesium alloys in air[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 85: 302–309.
- [108] LI F, PEH W Y, NAGARAJAN V, et al. Development of non-flammable high strength AZ91+Ca alloys via liquid forging and extrusion[J]. Materials Design, 2016, 99: 37–43.
- [109] DING J, ZHAO W M, QIN L, et al. Study of Ca and Ce additions on different ignition resistance behavior of magnesium alloy[J]. Materials Science Forum, 2014, 788: 7–11.
- [110] GENG H R, QIAN B G, TAO Z D, et al. Effect of Ca addition on microstructure and properties of AZ63 alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004,

- 14: 987–991.
- [111] AYDIN D S, BAYINDIR Z, PEKGULERYUZ M O. The effect of strontium (Sr) on the ignition temperature of magnesium (Mg): a look at the pre-ignition stage of Mg-6 wt% Sr[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48: 8117–8132.
- [112] LIN P, ZHOU H, LI W, et al. Interactive effect of cerium and aluminum on the ignition point and the oxidation resistance of magnesium alloys[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50: 2669–2675.
- [113] ZHAO H, ZHANG Y, KANG Y. Effect of cerium on ignition point of AZ91D magnesium alloy[J]. *China Foundry*, 2007, 5: 32–35.
- [114] ZHAO S, ZHOU H, ZHOU T, et al. The oxidation resistance and ignition temperature of AZ31 magnesium alloy with additions of La_2O_3 and La[J]. *Corrosion Science*, 2013, 67: 75–81.
- [115] AYDIN D, BAYINDIR Z, PEKGULERYUZ M. The high temperature oxidation behavior of Mg-Nd alloys. Part II: The effect of the two-phase microstructure on the on-set of oxidation and on oxide morphology[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 584: 558–565.
- [116] RAO J, LI H, XUE H. Ignition-proof mechanism of ZM5 magnesium alloy added with rare earth[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2010, 17: 28–33.
- [117] LI W, ZHOU H, ZHOU W, et al. Effect of cooling rate on ignition point of AZ91D-0.98 wt% Ce magnesium alloy[J]. *Materials Letter*, 2007, 61: 2772–2774.
- [118] PRASSAD A, SHI Z, ATRENS A. Flammability of Mg-X binary alloys[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2012, 14: 772–784.
- [119] 李 伟. 固态稀土镁合金燃烧性的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2007.
- LI Wei. Study on combustibility of solid rare earth magnesium alloys[D]. Changchun: Jilin University, 2007.
- [120] ZHOU M, MORISADA Y, FUJII H. Effect of Ca addition on the microstructure and the mechanical properties of asymmetric double-sided friction stir welded AZ61 magnesium alloy[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, 8: 91–102.
- [121] CZERWINSKI F. Factors affecting the oxidation nature of magnesium alloys[J]. *JOM*, 2004, 56: 29–31.
- [122] SANKARANARAYANAN S, PRANAV NAYAK U, SABAT R.K, et al. Nano-ZnO particle addition to monolithic magnesium for enhanced tensile and compressive response[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 615: 211–219.
- [123] TEKUMALLA S, GUPTA M. Enhancing tension-compression yield symmetry in magnesium by reinforcing with nano- La_2O_3 [D]. Vellore: VIT University, 2016.
- [124] KUJUR M S, MALLICK A, MANAKARI V, et al. Significantly enhancing the ignition/compression/damping response of monolithic magnesium by addition of Sm_2O_3 nanoparticles[J]. *Metals (Basel)*, 2017, 7: 357.
- [125] PARANDE G, MANAKARI V, MEENASHISUNDARAM G K, et al. Enhancing the tensile and ignition response of monolithic magnesium by reinforcing with silica nanoparticulates[J]. *Journal of Materials Research*, 2017, 32: 2169–2178.
- [126] MANAKARI V, PARANDE G, DODDAMANI M. Gupta M, Enhancing the ignition, hardness and compressive response of magnesium by reinforcing with hollow glass microballoons[J]. *Materials (Basel)*, 2017, 10: 997.

Research progress on ignition and combustion behaviors of magnesium alloys

HU Bo, LI De-jiang, HAN Jia-xuan, ZENG Xiao-qin, DING Wen-jiang

(National Engineering Research Center of Light Alloy Net Forming, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Magnesium alloys, the lightest metal structural materials, have broad application prospects in automotive, 3C and aerospace due to their high specific strength, high damping, and excellent casting performance. However, the characteristics of easy ignition and flammability have greatly restricted the application of magnesium alloys in the aerospace field. To overcome the existing barriers, a breakthrough must be made in understanding and regulating the ignition and flammability characteristics of magnesium alloys. This article elaborated the ignition and combustion mechanisms of magnesium alloys from the aspects of ignition theories and combustion expansion models; then summarized the evaluation methods of ignition characteristics and flammability characteristics of magnesium alloys; finally analyzed the effects of atmosphere, test methods, geometrical size, thermal inertia, oxide film and alloying elements on the ignition and flammability characteristics of magnesium alloys. It aims to systematically understand the ignition and combustion behaviors of magnesium alloys and provide theoretical support for the advancement of magnesium alloys in the aerospace field.

Key words: magnesium alloy; ignition mechanism; ignition characteristics; combustion mechanism; oxide film

Foundation item: Project(J2019- VIII -0003-0165) supported by the National Science and Technology Major Project of China

Received date: 2022-02-07; **Accepted date:** 2022-03-08

Corresponding author: LI De-jiang; Tel: +86-13918235110; E-mail: lidejiang@sjtu.edu.cn

ZENG Xiao-qin; Tel: +86-18602108870; E-mail: xqzeng@sjtu.edu.cn

(编辑 龙怀中)