

Al 含量对 AZ 系镁合金燃点的影响

程春龙, 乐启炽

(东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 为了考察 AZ 系镁合金中不同 Al 含量对其初始熔化温度、燃点以及热解起燃时所处状态的影响, 对镁合金初始熔化温度及燃点进行测试, 采用 FESEM 扫描电镜对实验镁合金组织及燃烧前合金表面形貌进行观察, 采用 XRD 对合金进行物相分析。结果表明, AZ 系镁合金中 Al 含量较低时对燃点的影响表现为, 随 Al 含量的增加低温熔点相 β -Mg₁₇Al₁₂ 生成并逐渐增多, 引起合金初始熔化温度的下降, 降低了合金的燃点。同时, 纯 Mg 及 AZ31 镁合金是在固态下起燃的; AZ61 和 AZ80 镁合金是在半固态下起燃的, 但 AZ80 的固相率更低。此外, Al 含量的增加有利于合金起燃前表面膜的连续性与完整性, 减缓合金燃点降低。

关 键 词: 燃点; AZ 系镁合金; 热解; 初始熔化温度; SEM(扫描电子显微镜)

中图分类号: TG 146.2

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2019)09-1263-05

Effect of Al Content on Ignition Temperature of AZ Series Mg Alloys

CHENG Chun-long, LE Qi-chi

(Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LE Qi-chi, E-mail: qichil@mail.neu.edu.cn)

Abstract: In this study, the effect of Al content on the onset melting temperature, ignition temperature and pyrolysis ignition state in AZ series Mg alloys were investigated. The onset melting and ignition temperatures of different AZ series Mg alloys were measured. The microstructure and surface morphology of the alloys before combustion were observed by field emission scanning electron microscopy (FESEM), and X-ray diffraction (XRD) was used for the phase identification. The results show that with Al addition, the β -Mg₁₇Al₁₂ phase with a low melting temperature appears and increases, which can decrease the onset melting and ignition temperatures of the Mg alloys. Moreover, pure Mg and AZ31 are ignited in solid state, while AZ61 can be ignited in semi-solid state and the AZ80 can also be ignited in semi-solid state with less solid fraction. Meanwhile, the increase of Al content can make the oxide layers generated by heating more continuous and perfect, which delays decreasing of ignition temperature.

Key words: ignition temperature; AZ series Mg alloys; pyrolysis; onset melting temperature; SEM(scanning electron microscopy)

镁合金具有优良的铸造性能、电磁屏蔽性能、高的阻尼性能、高的热导率以及较高的导电性, 且镁合金可回收利用, 应用前景广阔^[1-4]。但由于镁活泼的化学性质, 其易与空气中的 O₂ 在常温下发生化学反应, 与 CO₂、N₂ 等在高温下发生化学反应并放出大量热。因此, 镁及镁合金在高温空气环境下加工处理过程中(如: 铸造、焊接、锻造和

热处理等)表现出差的抗氧化性能以及易燃烧的特性^[5-8]。

燃烧是一种强烈的化学反应, 是流动、传热、传质和化学反应同时发生并相互作用的综合现象^[9]。从化学反应角度分析, 镁合金在空气中加热时首先与表面吸附 O₂ 发生化学反应并放出一定热量, 温度较低时反应速率慢、放热少, 温度较

高时反应速率快、放热多,反应速率快到一定程度放热的同时发出亮光,即产生了燃烧,此时 CO_2 、 N_2 等在高温下也参与化学反应并放出大量热加剧燃烧的发生. 从固体可燃物燃烧学角度分析,镁合金在加热时首先发生热解产生热解可燃燃气——镁蒸气(可将其类比为液体的蒸发过程),随着加热温度的提高,热解镁蒸气浓度越来越大. 当镁蒸气浓度达到可点燃的临界浓度时,在该临界温度下被点燃发生燃烧^[10]. 镁合金的燃烧问题涉及到化学反应动力学、流体力学、传热传质学、热力学等问题,是极其复杂的过程. 因此影响镁合金燃点的因素诸多,其中合金成分是最主要因素之一^[9,11]. 因此考察 AZ 系镁合金中不同 Al 含量对其初始熔化温度、燃点以及热解起燃时所处状态

的影响,并探究其中的规律对掌握 AZ 系镁合金的燃烧性特点及指导阻燃镁合金的开发具有重要意义. 由于现存已开发的 AZ 系镁合金中 Al 含量较低,因此本文主要考察低 Al 含量时对合金燃点的影响.

1 实验材料及方法

1.1 实验合金及制备

实验主要考察 Al 含量的差异对合金燃点的影响. 设计标准商用 AZ 系 AZ31, AZ61 和 AZ80 镁合金进行实验,并以纯镁作对比. 合金名义成分及实际成分如表 1 所示. 实验合金采用电阻炉熔炼,过程中出现燃烧立即撒入熔剂阻燃.

表 1 实验合金成分(质量分数)		
Table 1 Chemical compositions of the prepared Mg alloys(mass fraction)		
合金	名义成分	实际成分
纯 Mg	$w(\text{Mg}) \geq 99.9$	$w(\text{Mg}) \geq 99.8$
AZ31	$\text{Mg}-3\text{Al}-0.6\text{Zn}-0.3\text{Mn}$	$\text{Mg}-2.70\text{Al}-0.61\text{Zn}-0.25\text{Mn}$
AZ61	$\text{Mg}-6\text{Al}-0.6\text{Zn}-0.3\text{Mn}$	$\text{Mg}-5.54\text{Al}-0.57\text{Zn}-0.30\text{Mn}$
AZ80	$\text{Mg}-8\text{Al}-0.6\text{Zn}-0.3\text{Mn}$	$\text{Mg}-8.23\text{Al}-0.56\text{Zn}-0.33\text{Mn}$

1.2 实验装置及方法

本文所述镁合金初始熔化温度及燃点测试采用如图 1 所示的装置,包括三部分结构:数据记录装置、温度控制装置和燃点测试炉. 测试试样规格为 $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的方块,试样中心开小孔用于放置测温热电偶,监测试样中心温度(如图 1 所示),并对试样每条棱倒圆角以消除边角效应的影响,在进行初始熔化温度测定时为防止试样燃烧在隔绝空气的条件下进行. 测试采用随炉升温的方式,升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,测试结果取三次结果的平均值. 采用 FESEM 扫描电镜对实验镁合金组织及燃烧前合金表面形貌进行观察,采用 XRD 对合金进行物相分析.

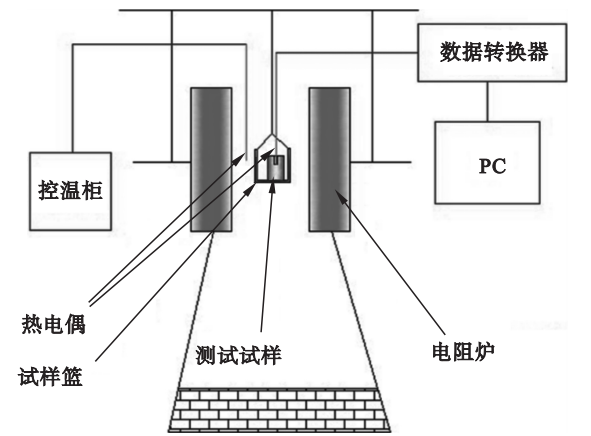


图 1 初始熔化温度及燃点测试装置
Fig. 1 Schematic of experimental device for onset melting temperature and ignition temperature test

2 实验结果及分析

2.1 Al 含量对合金组织的影响

图 2 和图 3 分别为合金铸态组织的 SEM 图和 XRD 图谱. 由图可以看出合金组织主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 基体相和 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 低温熔点相(熔点为 $437\text{ }^\circ\text{C}$)组成,而且由图 2a ~ 图 2c 可以看出组织中低温熔点相 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 含量随 Al 含量的增加逐渐增多,即 AZ31, AZ61 和 AZ80 镁合金中低温熔点相 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 含量逐渐增多. 合金中低

温熔点相的增多必然导致合金液相线温度及固相线温度降低,而合金一旦熔化将引起表面镁蒸气压增大几个数量级^[7],这严重影响合金的固态热解过程. 镁合金半固态或熔化时可导致其表面镁蒸气压急剧增加,影响镁合金正常热解,迫使镁蒸气浓度急剧升高进而影响合金燃点. 因此可以预测 AZ31, AZ61 和 AZ80 镁合金燃点逐渐降低,但不同 Al 含量的合金起燃时所处固、液状态难以预测,为此将对其进一步考察.

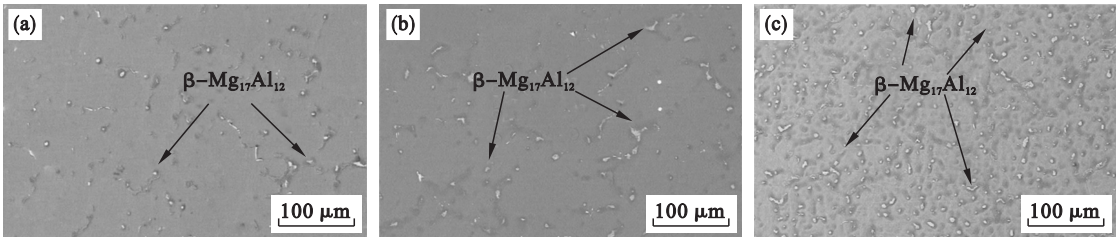


图 2 合金铸态组织 SEM 图
Fig. 2 SEM patterns of as-cast Mg alloys
(a)—AZ31; (b)—AZ61; (c)—AZ80.

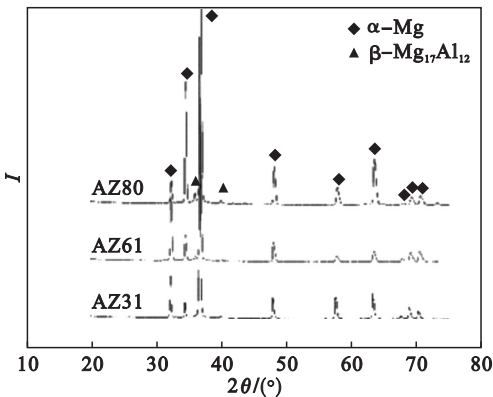


图 3 铸态合金 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of as-cast Mg alloys

2.2 Al 含量对合金初始熔化温度及燃点的影响

镁合金热解模型如图 4 所示,镁合金加热时表面产生镁蒸气,加热温度越高产生镁蒸气浓度越大,镁蒸气浓度达到可点燃的临界浓度时,镁合金在该临界温度下被点燃发生燃烧^[10].此外由图 5 所示 Mg-Al 二元相图可以看出随 Al 含量的增加合金的液相线及固相线温度降低且固相线温度下降更明显,呈近似线性下降.

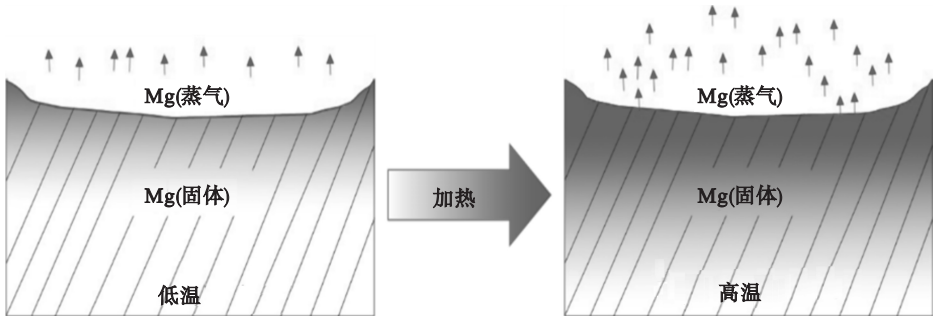


图 4 镁合金热解模型
Fig. 4 Schematic of a pyrolysis model for Mg alloys

界浓度时合金处于半固态,且此时 AZ80 的固相率更低,因为其燃点与初始熔化温度差值更大,达到了 48.9℃.以上结果也表明合金燃点的降低与其初始熔化温度的下降密切相关,因为合金一旦

图 6 给出了实验测得的纯 Mg, AZ31, AZ61 和 AZ80 在 5℃/min 升温速率下的初始熔化温度和燃点,同时给出了燃点与初始熔化温度相应差值,差值为负数表明其在熔化之前发生燃烧,差值为正表明其开始熔化时还未发生燃烧.结果表明纯 Mg, AZ31, AZ61 和 AZ80 初始熔化温度依次为 646.5, 615.8, 554.7 和 518℃.可以看出随 Al 含量增加,纯 Mg, AZ31, AZ61 和 AZ80 初始熔化温度逐渐降低.这是因为随 Al 含量增加,合金组织中形成更多的低温熔点相 β -Mg₁₇Al₁₂ (如图 2 所示)从而降低了合金的初始熔化温度.数据拟合结果表明材料初始熔化温度随 Al 含量的增加呈线性递减规律,拟合方程如图 6 所示;纯 Mg, AZ31, AZ61 和 AZ80 燃点依次为 627.7, 602.6, 573.3 和 567.6℃,随 Al 含量增加材料燃点也逐渐降低但降低幅度明显减缓.数据拟合结果表明材料燃点随 Al 含量的增加呈非线性递减规律,拟合方程如图 6 所示.此外还可以看出,纯 Mg 和 AZ31 发生热解并使热解镁蒸气达到可点燃的临界浓度过程中始终处于固态;AZ61 和 AZ80 发生热解时处于固态,但热解镁蒸气达到可点燃的临

熔化其表面镁蒸气压会立即增加几个数量级,达到可点燃的临界浓度,镁合金的熔化对其加热时热解过程有重要的影响.

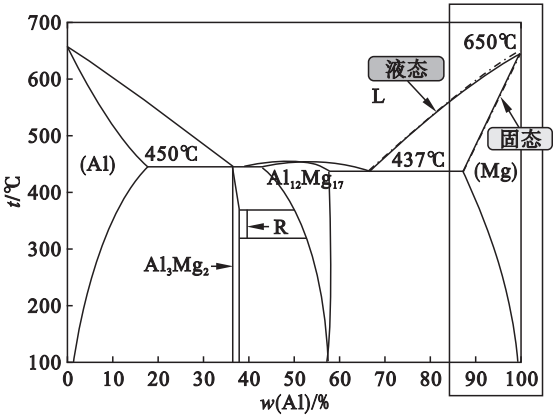


图 5 Mg - Al 二元相图

Fig. 5 Binary phase diagram of Mg-Al

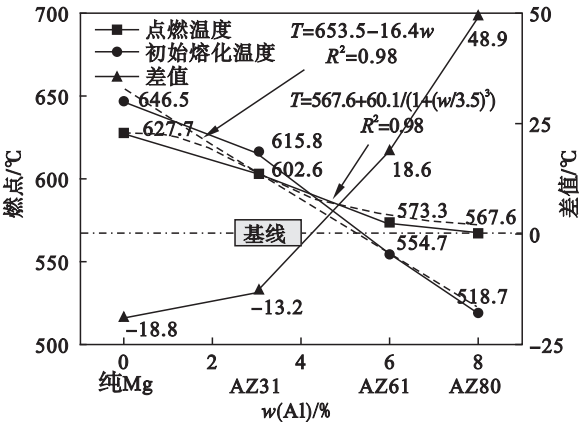


图 6 Al 含量对合金初始熔化温度及燃点的影响

Fig. 6 Effect of Al content on onset melting and ignition temperatures of Mg alloys

2.3 Al 含量对合金燃烧前表面形貌的影响

图 7 为材料燃烧前表面形貌,由图可知,当材料被加热到与对应燃点等比值温度时(纯Mg - 590 °C, AZ31 - 566 °C, AZ61 - 539 °C, AZ80 - 534 °C),材料燃烧前表面均发生不同程度氧化.其中纯 Mg 燃烧前表面出现较多且大的菜花状氧化胞如图 7a 所示,这是材料加热时形成的镁蒸气在输送通道口处与空气中的氧气接触氧化堆积的结果;AZ31 镁合金表面同样出现菜花状的氧化胞,但其数量较少且尺寸也相应变小;而 AZ61 和 AZ80 镁合金燃烧前表面膜连续性与完整性较好,表面无明显菜花状氧化胞出现.较完整的氧化表面有利于阻止镁蒸气的外渗,即使合金开始熔化其表面镁蒸气浓度也未立即达到可点燃的临界浓度.因此可以看出,随 Al 含量的增加合金燃烧前表面膜连续性与完整性的提高有利于延迟镁蒸气达到起燃临界浓度,从而延缓合金被点燃.但由于 Al 含量增加导致的合金初始熔化温度降低对合金燃点的影响占主导因素,因此 Al 含量的增加引起的合金燃烧前表面膜连续性与完整性的提高起到了减缓合金燃点降低的作用.

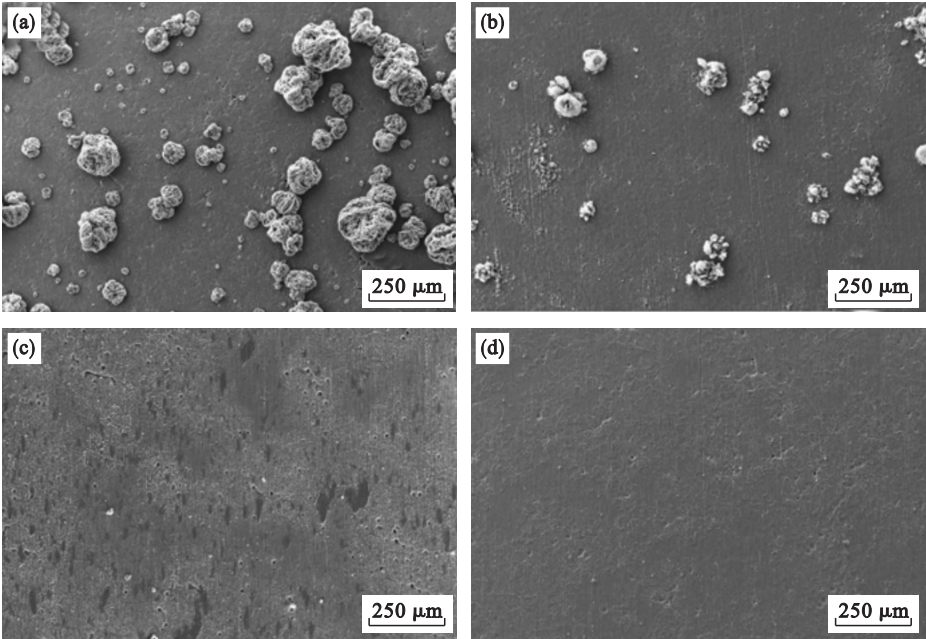


图 7 材料燃烧前表面形貌

Fig. 7 Surface morphology of Mg alloys before combustion

(a) — 纯 Mg; (b) — AZ31; (c) — AZ61; (d) — AZ80.

3 结 论

- 1) 随 Al 含量的增加 AZ 系镁合金组织中出
现较多的 $\beta - \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 低温熔点相, 导致合金初
始熔化温度逐渐降低. 合金熔化会破坏其固态热
解过程, 使镁蒸气浓度急剧增加到可点燃的临界
浓度从而降低合金燃点.
- 2) 测试结果表明随 Al 含量的增加, AZ 系镁
合金燃点逐渐降低. 纯 Mg 和 AZ31 是在固态下
起燃的, AZ61 和 AZ80 是在半固态下起燃的, 其
中 AZ80 起燃时的固相率更低, 因此 AZ80 燃烧
前表面形成的氧化膜更利于阻止镁蒸气的外渗,
延缓其熔化后的起燃.
- 3) AZ 系镁合金中 Al 含量的增加导致的合
金初始熔化温度降低对合金燃点降低起主导作
用, 但随 Al 含量的增加引起的合金燃烧前表面膜
连续性与完整性的提高起到了减缓合金燃点降低
的作用.

参考文献:

[1]

Jeon J, Lee S, Kim B, et al. Effect of Sb and Sr addition on corrosion properties of Mg-5Al-2Si alloy[J]. *Journal of the Korean Institute of Metals and Materials*, 2008, 46 (5) : 304 - 309.

[2]

Jun J H, Kim J M, Park B K, et al. Effects of rare earth elements on microstructure and high temperature mechanical

properties of ZC63 alloy[J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40(9/10) : 2659 - 2661.

[3]

Shin B S, Kim Y, Bae D H. Deformation behavior of a wrought Mg-Zn-RE alloy at the elevated temperatures[J]. *Journal of the Korean Institute of Metals and Materials*, 2008, 46(1) : 1 - 5.

[4]

Xu W Q, Birbilis N, Sha G, et al. A high-specific-strength and corrosion-resistant magnesium alloy [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(12) : 1229 - 1235.

[5]

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 (11) : 958 - 961.

[6]

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 Letters*, 2007, 61(13) : 2772 - 2774.

[7]

Czerwinski F. Controlling the ignition and flammability of magnesium for aerospace applications [J]. *Corrosion Science*, 2014, 86: 1 - 16.

[8]

Czerwinski F. Oxidation characteristics of magnesium alloys [J]. *Journal of Metals*, 2012, 64(12) : 1477 - 1483.

[9]

许立. 固体可燃物热解模型参数的实验及理论研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
(Xu Li. Experimental and theoretical study on pyrolysis model parameters of solid combustibles [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017.)

[10]

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.)

[11]

Tan Q Y, Atrens A, Mo N, et al. Oxidation of magnesium alloys at elevated temperature in air; a review[J]. *Corrosion Science*, 2016, 112: 734 - 759.