DOI: 10.12442/j.issn.1002-185X.20250014

低温热熔 ZrTiNi 含能结构材料组织性能研究

伍泽宸,赵孔勋*,刘桂涛,刘凯,段炼,杨洪泰,刘奕彤,梁栋

(中国兵器科学研究院宁波分院,浙江 宁波 315103)

摘 要: ZrTiNi 体系具有独特的低温热熔特性以及较高的化学反应潜能,在战斗部含能壳体中具备潜在应用前景。本文基于 三元相图计算对 ZrTiNi 的低温液相区进行了初步探索,采用真空烧结工艺制备了不同 Zr 含量(70wt%、80wt%、90wt%)的 ZrTiNi 合金块体,并对材料的微观组织、物相组成、准静态力学特性以及冲击引发反应特性进行了研究。根据三元相图计算 结果,ZrTiNi 体系在 900℃、950℃以及 1000℃下均具有广阔的液相区,展现出显著的低温热熔特性。致密度及金相检测结 果显示,950℃烧结得到的 Zr70Ti15Ni15、Zr80Ti10Ni10 合金样品基本实现完全致密,而 Zr80Ti5Ni5 合金样品致密度仅 81.7%,合 金截面仍存在大量孔洞缺陷,这表明随 Zr 含量增高,合金整体熔点上升。XRD 及 SEM 分析结果显示,ZrTiNi 合金均由 Zr(Ti) 固溶体主相以及 Ni-Zr(Ti)金属间化合物组成,并且,Zr 含量的增加促进了富 Zr 固溶体相的形成,对金属间化合物的形成起 到一定抑制作用。准静态压缩实验结果表明,致密的 Zr70Ti15Ni15、Zr80Ti10Ni10 合金样品抗压强度均超过 1200MPa,为抗爆轰 加载及侵彻穿甲提供了基础条件。在弹道枪实验中,Zr80Ti10Ni10 合金弹丸以 1029m/s 的速度成功击穿前置钢板,并实现航空 煤油的持续引燃,表明其具备优异的冲击引发纵火性能。

关键词: ZrTiNi 合金; 低温热熔; 含能结构材料; 冲击释能特性

中图法分类号: TG146.4+14 文献标识码: A 文章编号: 10.12442/j.issn.1002-185X.20250014

含能结构材料(ESMs)是一类集结构强度与释能特性于一体的高效毁伤材料,其在常态下性能稳定,可以 作为结构件使用,在冲击载荷作用下会达到自身稳定性 极限并破碎为细小毁伤元,这些毁伤元不仅具有动能侵 彻能力,同时还会发生高放热化学反应,带来高温、超 压、纵火等后效毁伤增益^[14]。目前,ESMs 作为破片以 及药型罩已经得到广泛应用,实战化效果得到充分验证。

以半穿甲战斗部壳体为代表的壳体部件对于含能化 升级同样有着切实需求。长期以来,反舰导弹战斗部多 采用高强钢(如 G50 钢)或钛合金作为弹体材料^[5-6],但 高强钢属于惰性材料,当战斗部侵入舰船内部并爆炸时, 高强钢破碎形成的破片仅能起到动能杀伤,无法带来额 外的后效毁伤增益^[7-8]。随着舰船主被动防护能力的升 级,战斗部准确击中目标的难度大大增加,这也迫使战 斗部必须具备"命中即摧毁"的打击能力。采用 ESMs 制备半穿甲等侵彻战斗部壳体,可实现壳体破碎后的动 能加化学能的耦合毁伤,有效提升打击效果。

ESMs 的能量释放主要来源于组分与空气接触后的 氧化反应,破碎越充分,氧化反应越剧烈,毁伤增益效 应也就越发显著^[9]。因此,为追求高效毁伤特性,目前 较为成熟的 ESMs 体系,比如 W-Zr 类^[10-11]、Al-Ni 类^[12-13] 等,均为脆性材料,难以满足侵彻类战斗部壳体的强韧 性需求。近年,含能高熵合金概念火热,代表体系如 WMoNiFe^[14]、HfZrTiTa^[15]等,这类材料兼具高强韧特性 与后效释能特性,符合战斗部壳体的性能需求。但是, 由于自身的难熔特性以及铸造缺陷问题,目前含能高熵 的大尺寸构件制备仍是需要突破的技术瓶颈^[16]。

在此背景下,通过结构复合的方式整合不同功能特 点的材料可能是实现壳体含能化的可行技术方案。以半 穿甲战斗部壳体材料 G50 钢为例,软化温度约为 1577℃^[7], TB17、TC4-DT 等高强韧钛合金材料的熔点 超过 1600℃,相变及软化温度约 950°C^[8],若能开发一 类熔点低于或接近壳体软化温度, 且与钢、钛合金等材 料有良好冶金结合能力的热熔烧结材料,则可能通过粉 末冶金工艺制备得到一种异质叠层含能壳体,既可以发 挥外部钢壳(或钛合金壳)的强韧特性进行侵彻穿甲, 又可以利用内部的含能材料进行反应释能。ZrTiNi 是一 种具有低熔点特性的三元合金体系[17],其不仅具有较低 的共晶温度,并且共晶点位于富 Zr 区域,使得该材料具 备高活性潜能^[18]。此外,根据二元平衡相图,Zr、Ti、 Ni 与钢、钛合金的主要元素之间展现出良好的扩散和固 溶特性[19],借助常规的粉末冶金工艺,如真空烧结[20], 可以获得具有热熔状态甚至流动填充特征的 ZrTiNi 合 金材料,实现与外部壳体的高强结合。

基于此,本文通过三元相图计算及热反应特性分析 开展低温热熔 ZrTiNi 体系的成分设计,采用真空烧结工 艺制备合金块体,并对其组织结构演变规律、力学性能 特点及冲击反应特性展开系统研究,开发一种兼具低熔

收到初稿日期:

基金项目:冲击环境材料技术重点实验室基金(WDZC2024-2)

作者简介: 伍泽宸, 男, 1999年生, 硕士研究生, 中国兵器科学研究院宁波分院, 浙江 宁波 315103, E-mail:1137164429@qq.com

点、高强度、高活性的含能材料体系,为新一代结构含 能一体侵彻战斗部壳体部件提供关键技术及理论支撑。

1 实验方法

利用 Pandat 软件计算 ZrTiNi 三元合金相图。基于 CALPHAD 热力学模型,选择 900℃、950℃、1000℃作 为目标温度,以三种组元 0~100%摩尔百分比为成分范 围,分析 ZrTiNi 三元合金的相组成及对应温度下的液相 区,以此为依据进行低温热熔 ZrTiNi 体系的成分设计。 随后,采用同步热分析仪(TG-DSC)探究各成分混合 粉末在升温过程中的热反应特性,进而指导合金烧结致 密工艺,测量范围为室温至 1100℃,升温速率为 10℃/min,吹扫气氛为氩气。 采用粉末冶金真空烧结工艺制备 ZrTiNi 含能材料 块体,实验所用原材料为Zr粉(粒度7~8µm,纯度99.9%, 株洲润峰新材料有限公司),Ti粉(粒度9~11µm,纯度 99.9%,株洲润峰新材料有限公司),Ni粉(粒度3~4µm, 纯度99.9%,南京冠华贸易有限公司),其原始形貌如图 1 所示。以上原料经球磨混合均匀,球磨工艺参数为: 转速100rpm,球料比1:4,球磨时间6h,球磨过程采 用氩气气氛保护以避免粉末氧化。球磨结束后,将混合 均匀的ZrTiNi粉末置于刚玉坩埚中并振实,随后放入真 空度≤10⁻¹Pa,保温时间1h,随炉冷却得到ZrTiNi合金 块体。



图 1 原始金属粉末形貌 Fig.1 SEM morphologies of raw powders: (a) Ni, (b) Zr, and (c) Ti

采用 X 射线衍射仪对合金试样进行物相检测。利用 金相显微镜与扫描电子显微镜分析样品的微观组织,同 时用扫描电镜自带能谱仪(EDS)对合金的元素分布情 况进行表征。通过电子万能试验机测试样品的准静态抗 压强度,试样尺寸为 Φ8×8mm 的圆柱体,加载速度 0.48mm/min,对应的应变速率为 10⁻³s⁻¹。通过弹道枪试 验研究合金在高速冲击下对航空煤油油箱的引燃效应。 图 2 为弹道枪实验装置示意图,弹丸尺寸为 Φ8×8mm 的 圆柱体,在 14.5mm 弹道枪驱动下,高速合金弹丸击穿 前靶板射入油箱,采用红外光幕靶对合金弹丸进行测速, 采用高速相机记录合金的反应过程,以此对合金的释能 特性进行评价。



图 2 弹道枪实验装置

Fig.2 Ballistic gun experimental device

2 结果与讨论

2.1 ZrTiNi 三元合金相图

图 3 为基于 Pandat 软件计算得到的 ZrTiNi 三元合金 相图。可以看到,尽管 Zr、Ti、Ni 均为熔点高于 1400℃ 的难熔金属,但 ZrTiNi 合金体系在 900℃、950℃、1000℃ 下均有液相区存在,并且随温度升高,液相区范围也相 应扩大,展现出优异的低温热熔烧结潜力。

表 1	成分配比表
14	成刀乱比浓

Table 2	l Ingredient	ratio of	ZrTiNi
---------	--------------	----------	--------

12/33	Theoretical	Content			
Alloy system	$(g \cdot cm^{-3})$	Zr	Ti	Ni	
Zr70Ti15Ni15	6.36g·cm ⁻³	57.41at%	23.43at%	19.16at%	
		70wt%	15wt%	15wt%	
$Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$	6.41g·cm ⁻³	69.83at%	16.64at%	13.53at%	
		80wt%	10wt%	10wt%	
Zr90Ti5Ni5	6.46g·cm ⁻³	83.92at%	8.84at%	7.24at%	
		90wt%	5wt%	5wt%	

此外需要指出,相较于 Ti、Zr 组元,Ni 元素对于 液相区的影响尤为明显。由图 3 可知,ZrTiNi 低温液相

区(1000℃以下)所对应 Ni 含量成分范围基本为 20 at%~60 at%,而对应 Ti、Zr 的成分范围为 0~80 at%。一 方面,这与元素自身熔点相关,Ni 的熔点(1455℃)显 著低于 Zr(1855℃)和 Ti(1668℃),因此高 Ni 含量的 合金体系中,液相线温度随 Ni 比例增加而降低,从而扩 大了液相区的温度范围;另一方面,Ni 与 Zr、Ti 组元 间的金属间化合反应为放热反应,对于合金低温热熔同 样有促进作用。虽然 Ni 含量保持在较高水平有助于提升 合金的低温烧结特性,然而对于战斗部用含能毁伤材料, Ni 含量过高会显著降低材料的后效释能威力,所以通常 情况下,Ni 含量需要被控制在 20 at%以下。同时,高活 性的 Zr 元素是含能材料能量释放特性的主要来源,其添 加量一般在 50 at%以上。综合低温热熔特性以及后效毁 伤威力,本文在液相区临界点位置选择首个成分点 Zr₇₀Ti₁₅Ni₁₅(图 3a 点),在固相区范围内设置两个高 Zr 含量成分点,Zr₈₀Ti₁₀Ni₁₀(图 3b 点)以及 Zr₉₀Ti₅Ni₅(图 3c 点),上述材料的具体成分配比见表 1。







2.2 ZrTiNi 混合粉末热反应特性分析

采用球磨工艺制备了三种不同成分的 ZrTiNi 混合 粉末,并对其热反应特性进行研究,结果如图 4 所示。 由图可知,三种成分混合粉末在升温至 560°C时,均出 现了一个吸热反应峰 P1。根据 Zr-Ti 二元平衡相图,在 该温度下可能发生固溶反应形成 hcp 结构的 Zr(Ti)固溶 体,固溶扩散为吸热过程,因此该峰对应为 Zr(Ti)固溶 体的形成。随着温度继续升高,Zr 含量相对较低的 Zr₇₀Ti₁₅Ni₁₅ 体系率先发生显著放热反应,反应温度约 860℃,标志着该体系合金致密化过程开始。Zr 含量更 高的 Zr₈₀Ti₁₀Ni₁₀ 及 Zr₉₀Ti₅Ni₅ 体系的放热反应均出现了 不同程度的滞后,其中,Zr₈₀Ti₁₀Ni₁₀ 混合粉末的合金化 反应温度约 920℃,Zr₉₀Ti₅Ni₅ 混合粉末则在 800~1000℃ 温度段未出现明显放热峰,其首个放热反应峰位置延后 至近 1100℃,说明随着 Zr 含量的增加,ZrTiNi 体系的 低温熔融特性也会受到影响,这一演变规律与三元相图 计算结果相一致。

2.3 ZrTiNi 合金的组织结构分析

三元合金相图显示,950℃下成分点 a 位于固液相临 界点位置,同时在 DSC 测试结果中,Zr₇₀Ti₁₅Ni₁₅ 及 Zr₈₀Ti₁₀Ni₁₀两种成分的放热反应温度点(P2 与 P2')均 不超过 950℃,结合战斗部钛合金壳体的软化温度,选 定 950℃作为烧结温度进行粉末冶金真空烧结,保温时 间设为 lh,所得样品的宏观形貌如图 5 所示。可以看到, 合金样品均出现不同程度的收缩,说明在烧结过程中粉 末发生合金化反应并逐渐熔融,在自身重力作用下,液 相向底部沉积,逐步形成柱状块体。对于图 5b 所示 Zr₈₀Ti₁₀Ni₁₀样品的顶部蘑菇头形貌,可能是由于烧结过 程中低熔点液相向底部流动,残留骨架成分熔点较高,

图 4 ZiTiNi 混合粉末的 DSC 曲线 Fig.4 DSC curves of ZrTiNi mixed powders

直接固结形成。同时需要指出,原始混合粉末中的空气 逸散导致样品顶部及边缘出现了部分深灰色氧化区。

在致密度方面,Zr₇₀Ti₁₅Ni₁₅体系收缩程度最大,其 次为Zr₈₀Ti₁₀Ni₁₀样品,相比之下,Zr₉₀Ti₅Ni₅样品仅发生 轻微收缩,说明合金致密化程度较低。根据排水法测量 结果,Zr₇₀Ti₁₅Ni₁₅、Zr₈₀Ti₁₀Ni₁₀样品的致密度分别达到 99.9%、99.2%,基本实现完全致密,而Zr₉₀Ti₅Ni₅样品 的致密度仅为 81.7%。随后对烧结样品进行金相观察, 在介观尺度上,三种合金均呈现出均匀的组织结构状态, 由浅灰色及深灰色两相组成,同时,Zr90Ti5Ni5(图 5f) 样品截面存在大量孔洞缺陷,这一情况与致密度测量结 果相符,也进一步证实了随着 Zr 含量的增高,合金整体 熔点呈上升趋势。



图 5 烧结样品的宏观形貌及金相图片

Fig.5 Macroscopic morphology photos of (a) $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$, (b) $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ and (c) $Zr_{90}Ti_5Ni_5$; Metallographic iamges of (d) $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$, (e) $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ and (f) $Zr_{90}Ti_5Ni_5$

进一步对样品微观组织的观察结果如图 6 所示。其 中,图 6a 为 Zr₇₀Ti₁₅Ni₁₅体系的 SEM-BSE 照片,图 6b 为局部放大图,由图可知,Zr70Ti15Ni15合金截面已无肉 眼可见孔洞缺陷,在 950℃的烧结温度下实现了低温完 全致密。基于衍射衬度差异,推测 Zr70Ti15Ni15 合金主要 包含四种物相,分别为浅灰色相I、深灰色相II、黑色相 III以及亮色相IV,标注于图 6b 中。为判定物相成分,对 各相分别进行 EDS 检测,结果见表 2。根据能谱数据, 浅灰色相I的 Zr 组元占比为 67.05 at%, Ti 含量约 30.75 at%,结合 DSC 分析结果,推测该相为 hcp 结构的 Zr(Ti) 固溶体相;深灰色相II及黑色相III均由 Zr、Ti、Ni 三元 组成, 且 Ni 含量均在 29 at%左右, 不同点在于深灰色 相II中 Ti 含量为 22.6 at%, 而黑色相III中 Ti 含量为 37.8 at%, 推测两相为 Zr(Ti)固溶体与 Ni 发生合金化熔融后 共晶反应形成的 Ni-Zr(Ti)2; 亮色相IV主要包含 Zr、Ni 两相,该相同样为 NimZrn 金属间化合物。

图 6c 为 Zr₈₀Ti₁₀Ni₁₀体系的 SEM-BSE 照片,可以看

到,合金内部仍存在少量细微孔洞,且孔洞主要集中在 深色相V中。此外,在局部放大图(图 6d)中可以观察 到深色相内部析出了少量灰色物相VI,这两种物相的元 素组成与物相II和III接近,推测同样为 Zr(Ti)固溶体与 Ni 合金化形成的 Ni-Zr(Ti)₂;浅灰色相VII则为 Zr(Ti)固 溶体,并且随 Zr 含量的增加,Zr(Ti)固溶体相在合金中 的体积占比显著提升,逐渐演变为了合金基体相。由于 hcp 结构的 Zr 为韧性元素,该相体积占比的提升可能有 助于改善合金的塑性变形能力。

图 6e 及图 6f 为 Zr₉₀Ti₅Ni₅体系的 SEM-BSE 照片, 图中可以清晰观察到合金内部的孔洞缺陷,且缺陷尺寸 在数十微米级别,将对合金力学性能产生较大影响。整 体来看,Zr₉₀Ti₅Ni₅体系与 Zr₈₀Ti₁₀Ni₁₀体系的微观组织形 貌接近,主要由浅灰色基体相和深色相IX构成,不同点 在于,第一,Zr₉₀Ti₅Ni₅合金中的 Zr(Ti)固溶体相(VIII) 体积占比进一步提升,这也意味着合金的塑性变形能力 可能进一步改善;第二,深色相IX内部并未形成低 Ti 含量的 Ni-Zr(Ti)₂,可能由于合金中的 Ti 元素占比较低, 大部分以 Zr(Ti)的形式存在。

hle	2	EDS	datas	of	ZrTiNi	aully
Die	4	EDS	uatas	UI	LITIN	aony

Table 2 EDS datas of Zr Tini aonys						
Desien	С	Content(wt%) / (at%)				
Region	Zr	Ti	Ni			
Ι	80.03 / 67.05	19.05 / 30.75	0.92 / 0.8			
II	60.73 / 48.1	15.42 / 22.6	24.85 / 29.3			
III	45.76 / 32.4	27.35 / 37.8	26.74 / 29.8			
IV	68.84 / 56.8	5.39 / 6.8	25.77 / 36.4			
V	66.58 / 55.5	10.17 / 16.0	23.25 / 28.5			
VI	71.14 / 60.6	4.16 / 6.7	24.7 / 32.7			
VII	89.24 / 81.0	9.84 / 18.5	0.92 / 0.5			
VIII	69.41 / 60.6	5.29 / 6.7	25.30 / 32.7			
IX	95.14 / 91.7	4.35 / 8.3	0.51 / 0.7			
	a		b Eutectic zone II +HI			





图 7 展示了三种成分 ZrTiNi 合金的 XRD 衍射图谱。 根据 PDF 卡片标定结果, 三种合金的主要物相均为 Zr(Ti) 固溶体,并且,伴随着 Zr 含量增加,Zr(Ti)固溶体的衍 射峰逐渐向低角度偏移,说明固溶体相的晶格常数变大。 根据表 2 中的 EDS 数据,Zr₇₀Ti₁₅Ni₁₅、Zr₈₀Ti₁₀Ni₁₀、 Zr₉₀Ti₅Ni₅ 样品中 Zr(Ti)固溶体相的 Zr 元素占比分别为 67.05 at%、81.0 at%、91.7 at%,由于 Zr 的原子半径 (206pm)显著大于 Ti 的原子半径(176pm),当大原子 半径的 Zr 占比增加时,势必导致晶胞"膨胀",从而促 使衍射峰向低角度偏移。另外一个显著趋势则是随着 Zr 含量增加,Zr(Ti)固溶体的衍射峰相对峰强也在逐渐增 加,反映出合金中固溶体相的占比越来越高,Ni-Zr(Ti)2 相的占比越来越少,这与扫描电镜中的形貌演变规律相 一致。图 8 展示了 HSC 热力学软件计算得到的 Ni 与 Zr 反应形成 NiZr₂ 的混合焓及吉布斯自由能差,由图可知, Ni 与 Zr 在 900°C以上反应形成 NiZr₂ 的混合焓小于 -50kcal,说明在高温条件下,Zr(Ti)固溶体更倾向于与 Ni 反应形成 NiZr 金属间化合物,当合金中的 Ni 全部反 应完毕后,剩余的 Zr(Ti)固溶体才得以保留,这就解释 了 ZrTiNi 体系中物相演变与组元含量间的关联关系。



图 8 Ni-Zr 生成 NiZr₂ 的混合焓 (Δ H) 及吉布斯自由能 (Δ G) 差 Fig.8 The difference in mixing enthalpy (Δ H) and Gibbs free energy (Δ G)of Ni-Zr to NiZr₂

2.4 ZrTiNi 合金的力学性能分析

力学强度是含能结构材料在爆轰加载及飞行过程中 保持结构完整性的关键因素。图 9 展示了三种成分 ZrTiNi 合金的准静态压缩应力-应变曲线。可以看到, Zr₇₀Ti₁₅Ni₁₅样品的抗压强度较高,约为1259MPa,但在 压缩变形的弹性阶段直接破碎,表现出强而脆的特点。 Zr₈₀Ti₁₀Ni₁₀样品则展现出一定的塑性变形能力,屈服强 度接近 1000MPa,随后发生应变硬化,最终极限抗压强 度为 1239MPa。Zr₉₀Ti₅Ni₅样品的塑性变形能力有了进一 步的提升,但由于内部存在大量的孔洞缺陷,致使合金 整体强度仅 454MPa,屈服强度约 300MPa。





Fig.9 Quasi-static compressive stress-strain curves of ZrTiNi alloys

从强度表现来看,Zr含量为70 wt%和80 wt%时, 合金的抗压强度接近,说明Zr含量对ZrTiNi合金的强 度影响并不显著。Zr含量的影响主要体现在塑性方面, Zr含量增加,Zr(Ti)固溶体基体相占比越高,合金的塑 性变形能力得到提升。需要指出的是,塑性提升有助于 保持含能结构部件在击发及飞行过程中的完整性,但同 时也会影响合金的后效破碎释能。因此,上述Zr含量对 塑性的影响规律可作为ZrTiNi体系的韧性调控策略,根 据不同的需求场景,匹配合理的力学性能。

2.5 ZrTiNi 合金的冲击反应特性

含能材料的服役场景要求其具有一定的侵彻及后效 毁伤能力,因此,本文通过弹道枪实验研究了 ZrTiNi 合金的侵彻穿靶及冲击反应特性。图 10 为 ZrsoTi10Ni10 合金以1029 m/s 的速度对钢板屏蔽航空煤油油箱的引燃 过程高速摄像照片,由图可见,合金弹丸在击穿前置钢 板后发生了剧烈的释能反应,并成功实现了航空煤油的 持续引燃。

引燃过程总体可分为三个阶段:击穿前靶板并破碎 反应、热交换引燃油气层、航空煤油持续引燃。图 10a 为合金弹丸击中前靶板的瞬时照片(0ms),伴随着明显 的燃烧火光;随后弹丸顺利穿透 6mm 钢板并发生破碎, 以团簇能量体的形式射入航空煤油油箱,如图 10b 所示。 一方面, 这表明 ZrTiNi 合金的力学特性可满足破片的侵 彻穿甲需求,具备打击有防护靶标的能力,另一方面, 也体现出 ZrTiNi 合金在撞击加载下优异的反应活性;其 后,少量碎片云击穿油箱从背部射出,造成了油箱前后 的贯穿通道(图 10 c-d),与此同时,更多的碎片云留在 油箱内部,碎片云剧烈燃烧释放的化学能实现了油箱内 油气层的瞬时爆燃,燃烧火焰在油箱内部压力作用下从 贯穿通道以及破孔喷出,形成前后及上部的燃烧火焰, 如图 10e 所示;当油箱内部油气被点燃后,在油气燃烧 加热以及 ZrTiNi 破片持续反应释能的协同作用下, 航空 煤油整体达到较高温度,实现了航空煤油的持续稳定燃 烧,燃烧火焰喷出较远距离并导致油箱发生结构变形(图 10f)。整体来看,ZrTiNi 合金在高速撞击下,具备良好 的侵彻穿甲能力以及优异的反应纵火特性,并且该体系 的反应阈值极限值低于 1000m/s,进一步提升了 ZrTiNi 体系的实际应用潜力。



图 10 ZrTiNi 合金引燃航空煤油油箱的高速摄像照片 Fig.10 High-speed camera photos of ZrTiNi alloy igniting jet fuel tank

3 结论

1) 基于 Pandat 软件计算得到了 ZrTiNi 体系在 900℃、950℃以及 1000℃下的三元合金相图, 证实 ZrTiNi 三元合金在 1000℃以下存在低温液相区。在液相 区临界点区域设计了 Zr₇₀Ti₁₅Ni₁₅、Zr₈₀Ti₁₀Ni₁₀、Zr₉₀Ti₅Ni₅ 三种配比的混合粉末,依据热反应特性分析结果,ZrTiNi 体系在升温至 520℃时首先发生固溶反应,随后在 800~1100℃区间内发生合金化致密反应,Zr 含量成为影 响 Zr、Ni 合金化反应温度的关键因素,Zr 含量越高, 合金化致密温度越高。

2)利用粉末冶金技术,在 950℃的烧结温度下制备 得到了不同成分的 ZrTiNi 合金块体,致密度测试结果显 示,Zr₇₀Ti₁₅Ni₁₅、Zr₈₀Ti₁₀Ni₁₀ 体系近乎达成完全致密状 态,而高 Zr 含量的 Zr₉₀Ti₅Ni₅体系致密度仅为 81.7%, 证实随 Zr 含量增加,合金整体致密温度上升。

参考文献 References

- Wang Rui(王睿),Liu Zeren(刘泽人) et al.Journal of Materials Engineering(材料工程)[J],2023,51(08):190-198.
- [2] Lijun Wu,Xinyue Yang,Tianxin Li et al.Intermetallics[J],2023, 161:107991.
- [3] Liu Zeren(刘泽人), Zhao Kongxun(赵孔勋) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(06): 2296-2301.
- [4] Wang Haifu(王海福), Xiang Jingan(向镜安). Scientia Sinica Technologica(中国科学:技术科学)[J],2023,53(09):1434-1448.
- [5] Yao Jiangtao(姚江涛),Guo Huan(郭奂),Li Ying(李营) et al.Ship Science and Technology(舰船科学技术)[J],2022,44(15):6-11.
- [6] Zhou Zhongbin(周忠彬),Ma Tian(马田),Zhao Yungang(赵永刚) et al.Chinese Journal of High Pressure Physics(高压物理学 报)[J],2020,34(02):102-109.
- [7] Hu Peng, Wang Shuoqian et al. Frontiers in Materials [J], 2021, 11(01):618771.
- [8] Chang Bo(畅博), Zhang Fan(张帆), Peng Jun(彭军) et al. Journal of Ordnance Equipment Engineering(兵器装备工程学报)[J], 2024, 45(06): 81-86.
- [9] Wang Cunhong(王存洪), Cao Yujin(曹玉武), Chen Jin(陈进) et al. Explosion and Shock Waves(爆炸与冲击)[J], 2023, 43(07): 3-24.

3)组织结构分析显示,ZrTiNi 合金主要由 Zr(Ti) 固溶体及ZrTiNi 金属间化合物组成,且Zr(Ti)固溶体相 占比与Zr含量呈正相关关系。根据力学测试结果,Zr 含量对ZrTiNi 体系的强度影响并不明显,Zr₇₀Ti₁₅Ni₁₅与 Zr₈₀Ti₁₀Ni₁₀体系抗压强度均在1200 MPa 以上,但Zr含 量通过影响Zr(Ti)基体相与金属间化合物相的体积占 比,对合金的塑性变形能力有着显著影响,后续可通过 改变Zr 组元含量调控合金韧性表现,以满足不同的服役 性能需求。

4) 弹道枪实验环节, ZrTiNi 合金弹丸在 1029 m/s 的速度下顺利击穿 6mm 前置钢板并成功引发航空煤油 油箱的持续燃烧,证明 ZrTiNi 体系是一类兼具侵彻穿甲 能力与优异纵火能力的含能结构材料。未来,可通过其 与现有战斗部壳体材料的结构复合,推动实现半穿甲战 斗部壳体在侵彻突防与后效毁伤的功能兼容。

- [10] Shang Cheng, Ren Tianfei et al. Materials & Design[J], 2022, 216: 110564.
- [11] Zhao Kongxun(赵孔勋),Liu Zeren(刘泽人) et al.Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J],2023, 52(03):999-1006.
- [12] Hu Qiwen, Rui Liu et al. Materials Science and Engineering[J], 2022,849:143332.
- [13] Zhou Qiang, Hu Qiwen et al. Journal of Alloys and Compounds [J], 2020, 832:154894.
- [14] Kai Guo, Fangying Shi et al. Journal of Materials Engineering and Performance[J], 2024, 1-14.
- [15] Zhouran Zhang, Hong Zhang et al. Materials & Design[J], 2017, 199(11):435-443.
- [16] Tang Yu(唐字), Wang Ruixin(王睿鑫), Li Sun(李顺) et al. Chinese Journal of Energetic Materials(含能材料)[J], 2021, 29(10): 1008-1018.
- [17] K.P. Gupta. Journal of Phase Equilibria [J], 1999, 20(4): 441-448.
- [18] A. Coverdill, C. Delaney, A. Jennrich *et al. <u>Journal of Energetic</u>* <u>Materials</u>[J],2014,32(3):135-145.
- [19] G.E.Monastyrsky, J.Van Humbeeck *et al.Intermetallics*[J],2002, 10(6): 613-624.
- [20] Jiang Xuan(姜萱), Chen Lin(陈林) et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)[J], 2022, 50(3):33-42.

Microstructure and properties of low-temperature hot-melt

ZrTiNi energetic structural materials

Zechen Wu, Kongxun Zhao*, Guitao Liu, Kai Liu, Lian Duan, Hongtai Yang, Yitong Liu, Dong Liang

(China Ordnance Science Research Institute Ningbo Branch, Ningbo 315103, China)

Abstract: The ZrTiNi system exhibits unique low-temperature melting characteristics and high chemical reactivity potential, offering promising applications in energetic warhead casings. This paper presents a preliminary exploration of the low-temperature liquid phase region of ZrTiNi based on ternary phase diagram calculations. ZrTiNi alloy bulk samples with varying Zr contents (70wt%, 80wt%, and 90wt%) were prepared using a vacuum sintering process, and the materials' microstructure, phase composition, quasi-static mechanical properties, and impact-induced reaction characteristics were studied. According to the phase diagram calculations, the ZrTiNi system has a wide liquid phase region at 900°C, 950°C, and 1000°C, demonstrating significant low-temperature melting characteristics. Relative density and metallographic analysis results show that the Zr₇₀Ti₁₅Ni₁₅ and Zr₈₀Ti₁₀Ni₁₀ alloy samples sintered at 950°C achieved near-full densification, while the Zr₉₀Ti₅Ni₅ alloy sample had a relative density of only 81.7%, with numerous pore defects remaining in the cross-section. This indicates that as the Zr content increases, the overall melting point of the alloy rises. XRD and SEM analysis results show that the ZrTiNi alloys consist mainly of Zr(Ti) solid solution as the primary phase and Ni-Zr(Ti) intermetallic compounds. Additionally, increasing Zr content promotes the formation of Zr-rich solid solution phases, which inhibits the formation of intermetallic compounds to some extent. Quasi-static compression tests reveal that the densified Zr₇₀Ti₁₅Ni₁₅ and Zr₈₀Ti₁₀Ni₁₀ alloy samples sitengths exceeding 1200MPa, providing a solid foundation for blast loading resistance and armor-piercing penetration. In ballistic gun tests, the Zr₈₀Ti₁₀Ni₁₀ alloy projectile successfully penetrated the front steel plate at a velocity of 1029m/s and sustained the ignition of jet fuel, demonstrating excellent impact-induced ignition properties.

Key words: ZrTiNi alloy; low-temperature melting; energetic structural materials; impact energy release characteristics

Corresponding author: Zhao Kongxun, Post-doctoral, China Ordnance Science Research Institute Ningbo Branch, Ningbo 315103, P. R. China, E-mail: zhaokongxun19@nudt.edu.cn