

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。本实验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 °C 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 °C 烧结得到的 $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 、 $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 合金样品基本实现完全致密, 而 $Zr_{90}Ti_{5}Ni_{5}$ 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 $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 、 $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 合金样品抗压强度均超过 1200 MPa, 为抗爆轰加载及侵入穿甲提供了基础条件。在弹道枪试验中, $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 合金弹丸以 1029 m/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: 1002-185X(2026)06-1543-07

1 引言

含能结构材料(energetic structural materials, 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^[1-4]。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 °C^[7], TB17、TC4-DT 等高强韧钛合金材料的熔点超过 1600 °C, 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的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

收稿日期: 2025-06-11

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, 硕士生, 中国兵器科学研究院宁波分院, 浙江 宁波 315103, E-mail: 1137164429@qq.com

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,本实验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。

2 实验

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 °C 作为目标温度,以 3 种组元 0~100% 摩尔分数为成分范围,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 25~1100 °C,升温速率为 10 °C/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 7~8 μm,纯度 99.9%,株洲润峰新材料有限公司),Ti 粉(粒度 9~11 μm,纯度 99.9%,株洲润峰新材料有限公司),Ni 粉(粒度 3~4 μm,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 100 r/min,球料比 1:4,球磨时间 6 h,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,随后放入真空烧结炉中进行烧结致密处理,烧结温度为 950 °C,真空度 10^{-1} Pa,保温时间 1 h,随炉冷却得到 ZrTiNi 合金块体。

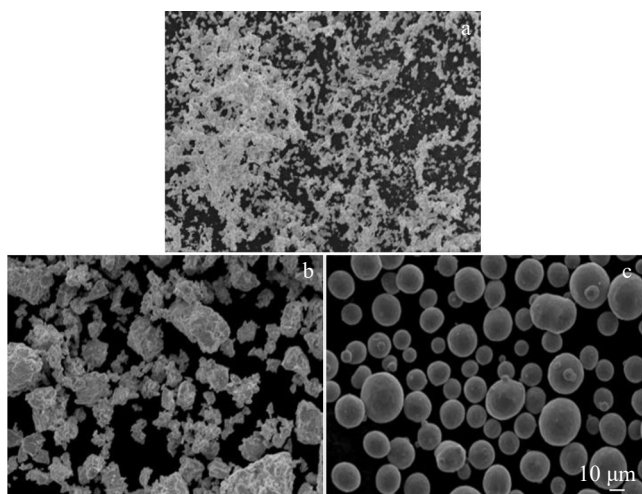


图1 原始金属粉末形貌

Fig.1 SEM images 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 $\Phi 8$ mm×8 mm 的圆柱体,加载速度 0.48 mm/min,对应的应变速率为 10^{-3} s⁻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 为弹道枪试验装置示意图,弹丸尺寸为 $\Phi 8$ mm×8 mm 的圆柱体,在 14.5 mm 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。

3 结果与讨论

3.1 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 °C 的难熔金属,但 ZrTiNi 合金体系在 900、950、1000 °C 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。

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 °C 以下)所对应 Ni 含量成分范围基本为 20at%~60at%,而对应 Ti、Zr 的成分范围为 0~80at%。一方面,这与元素自身熔点相关,Ni 的熔点(1455 °C)显著低于 Zr(1855 °C)和 Ti(1668 °C),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 20at% 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 50at% 以上。综合低温热熔特性以及后效毁伤威力,本研究在液相区临界点位置选择首个成分点 $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$

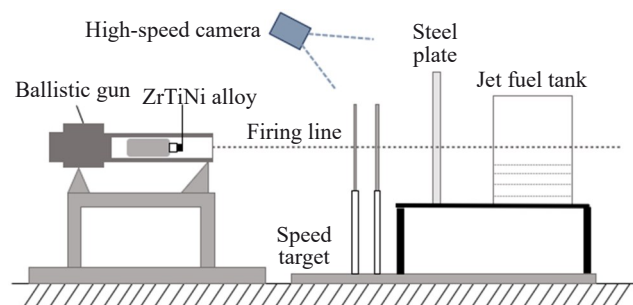


图2 弹道枪试验装置

Fig.2 Experimental device of ballistic gun

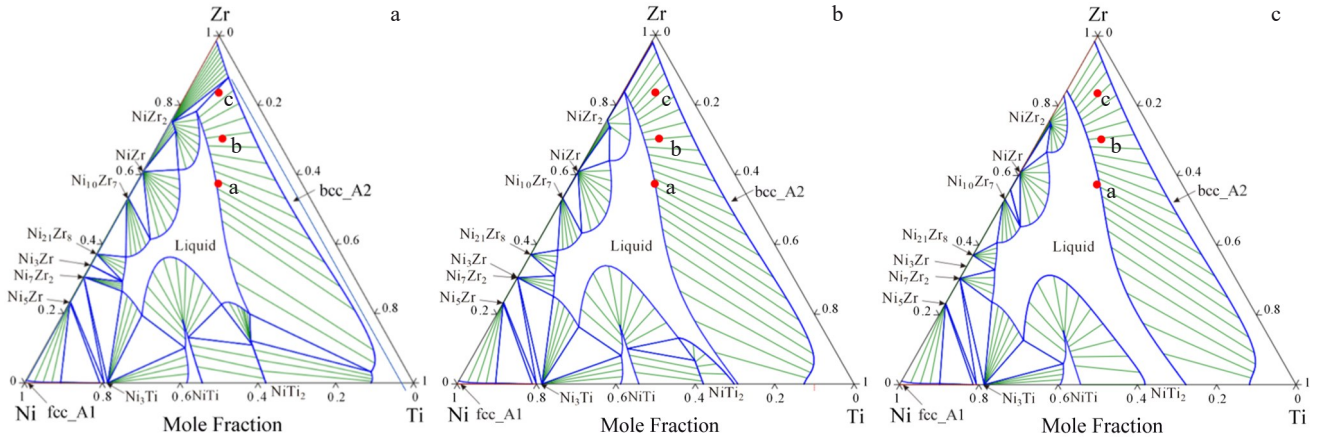


图3 900、950、1000 °C下的ZrTiNi三元合金相图

Fig.3 Phase diagrams of ZrTiNi ternary alloy at 900 °C (a), 950 °C (b), and 1000 °C (c)

(图3中a点),在固相区范围内设置两个高Zr含量成分点, $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ (图3中b点)以及 $Zr_{90}Ti_5Ni_5$ (图3中c点), 上述材料的具体成分分配比见表1。

3.2 ZrTiNi混合粉末热反应特性分析

采用球磨工艺制备了3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,3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 $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 体系

率先发生显著放热反应,反应温度约860 °C,标志着该体系合金致密化过程开始。Zr含量更高的 $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 及 $Zr_{90}Ti_5Ni_5$ 体系的放热反应均出现了不同程度的滞后,其中, $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 混合粉末的合金化反应温度约920 °C, $Zr_{90}Ti_5Ni_5$ 混合粉末则在800~1000 °C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 °C,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。

3.3 ZrTiNi合金的组织结构分析

三元合金相图显示,950 °C下成分点a位于固液相临界点位置,同时在DSC测试结果中, $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 及 $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 两种成分的放热反应温度点(P2与P2')均不超过950 °C,结合战斗部钛合金壳体的软化温度,选定950 °C作为烧结温度进行粉末冶金真空烧结,保温时间设为1 h,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 $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 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,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, $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 体系收缩程度最大,其次为 $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 样品,相比之下, $Zr_{90}Ti_5Ni_5$ 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, $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 、 $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 样品的致密度分别达到99.9%、99.2%,基本实现完全致密,而 $Zr_{90}Ti_5Ni_5$ 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,3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, $Zr_{90}Ti_5Ni_5$ (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含量的增大,合金整体熔点呈上升趋势。

表1 ZrTiNi理论密度及化学成分

Table 1 Theoretical density and composition of ZrTiNi

Alloy system	Theoretical density/g·cm ⁻³	Content		
		Zr	Ti	Ni
$Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$	6.36	57.41at%	23.43at%	19.16at%
		70wt%	15wt%	15wt%
$Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$	6.41	69.83at%	16.64at%	13.53at%
		80wt%	10wt%	10wt%
$Zr_{90}Ti_5Ni_5$	6.46	83.92at%	8.84at%	7.24at%
		90wt%	5wt%	5wt%

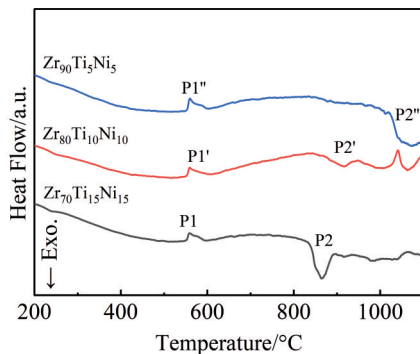


图4 ZrTiNi混合粉末的DSC曲线

Fig.4 DSC curves of ZrTiNi mixed powders

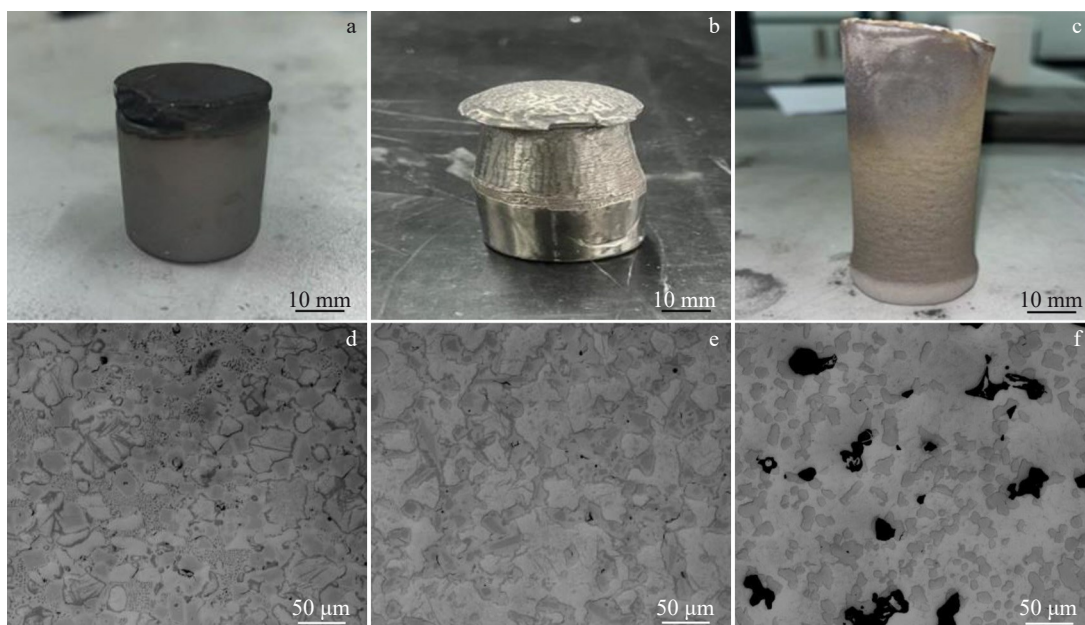


图5 烧结样品的宏观形貌及金相照片

Fig.5 Macro morphologies (a–c) and OM images (d–f) of $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ (a, d), $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ (b, e), and $Zr_{90}Ti_5Ni_5$ (c, f)

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 $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 体系的SEM-BSE照片,图6b为局部放大图,由图可知, $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 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 $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 合金主要包含4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67.05at%,Ti含量约30.75at%,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29at%左右,不同点在于深灰色相II中Ti含量为22.6at%,而黑色相III中Ti含量为37.8at%,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Ni_mZr_n金属间化合物。

图6c为 $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 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 $Zr_{90}Ti_5Ni_5$ 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, $Zr_{90}Ti_5Ni_5$ 体系与 $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 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, $Zr_{90}Ti_5Ni_5$ 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。

图7展示了3种成分ZrTiNi合金的XRD图谱。根据PDF卡片标定结果,3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, $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 、 $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 、 $Zr_{90}Ti_5Ni_5$ 样品中Zr(Ti)固溶体相的Zr元素占比分别为67.05at%、81.0at%、91.7at%,由于Zr的原子半径(206 pm)显著大于Ti的原子半径(176 pm),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℃以上反应形成NiZr₂的混合焓小于-209 kJ,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。

3.4 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

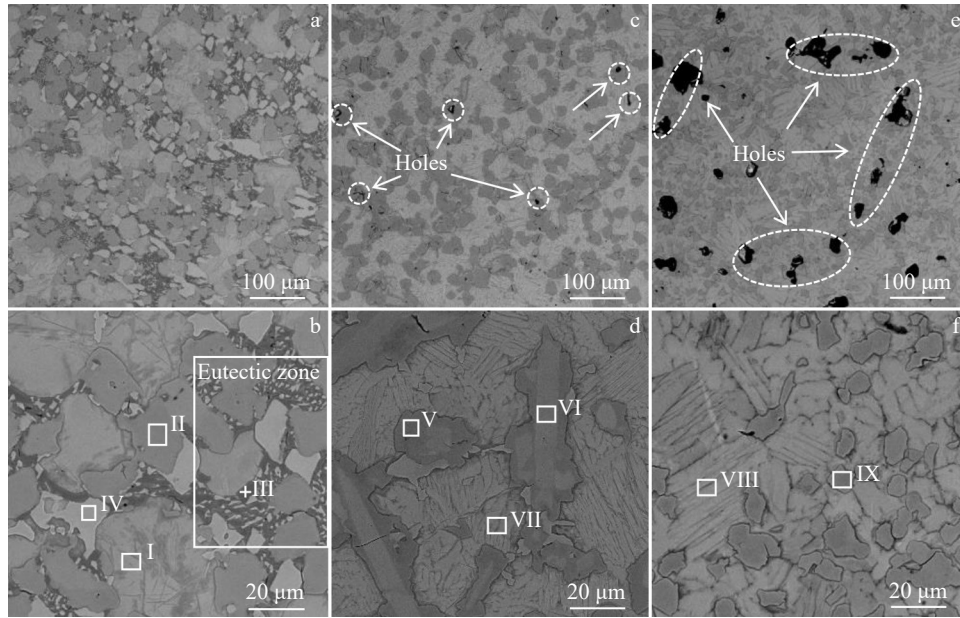


图6 不同成分 ZrTiNi 合金的 SEM-BSE 照片

Fig.6 SEM-BSE images of $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ (a-b), $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ (c-d), and $Zr_{90}Ti_5Ni_5$ (e-f) alloys

表2 图6中不同成分 ZrTiNi 合金的能谱分析

Table 2 EDS analysis of ZrTiNi alloys in Fig.6 (wt%/at%)

Region	Zr	Ti	Ni
I	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

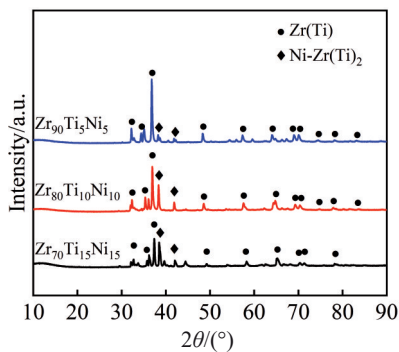


图7 不同成分 ZrTiNi 合金的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$, $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$, and $Zr_{90}Ti_5Ni_5$ alloys

中保持结构完整性的关键因素。图9展示了3种成分 ZrTiNi 合金的准静态压缩应力-应变曲线。可以看到, $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 样品的抗压强度较高,约为 1259 MPa,但在压缩变形的弹性阶段直接破碎,表现出强而脆的特点。 $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 样品则展现出一定的塑性变形能力,屈服强

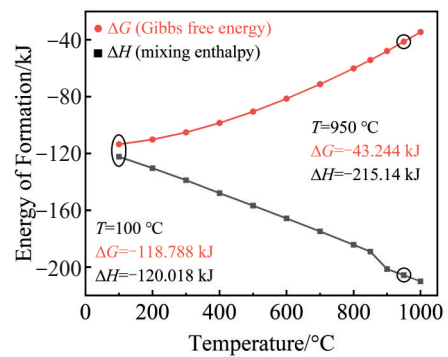


图8 Ni-Zr生成NiZr₂的混合焓(ΔH)及吉布斯自由能(ΔG)差

Fig.8 Difference in mixing enthalpy (ΔH) and Gibbs free energy (ΔG) of $NiZr_2$ formation by Ni-Zr

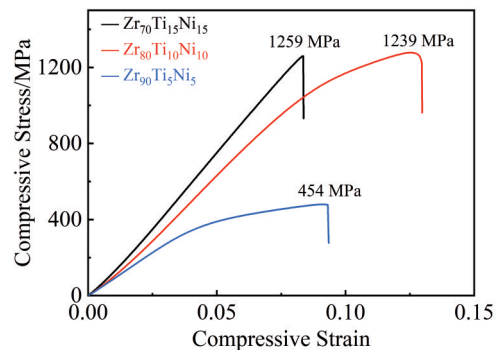


图9 不同成分 ZrTiNi 合金的准静态压缩应力-应变曲线

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

度接近 1000 MPa,随后发生应变硬化,最终极限抗压强度为 1239 MPa。 $Zr_{90}Ti_5Ni_5$ 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 454 MPa, 屈服强度约 300 MPa。

从强度表现来看, Zr 含量为 70wt% 和 80wt% 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。

3.5 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, 本实验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 $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 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 3 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 (0 ms), 伴随着明显的燃烧火光; 随后弹丸顺利穿透 6 mm 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



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: (a) 0 ms, (b) 0.4 ms, (c) 1.8 ms, (d) 3.0 ms, (e) 64.4 ms, and (f) 227.2 ms

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 10c, 10d), 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 1000 m/s, 进一步提升了 ZrTiNi 体系的实际应用潜力。

4 结论

1) 基于 Pandat 软件计算得到了 ZrTiNi 体系在 900、950 以及 1000 °C 下的三元合金相图, 证实 ZrTiNi 三元合金在 1000 °C 以下存在低温液相区。在液相区临界点区域设计了 $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 、 $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 、 $Zr_{90}Ti_5Ni_5$ 3 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 560 °C 时首先发生固溶反应, 随后在 800~1100 °C 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 °C 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, $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 、 $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 体系近乎达成完全致密状态, 而高 Zr 含量的 $Zr_{90}Ti_5Ni_5$ 体系致密度仅为 81.7%, 证实随 Zr 含量增加, 合金整体熔点上升。

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, $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ 与 $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ 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 6 mm 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。

参考文献 References

- [1] Wang Rui(王睿), Liu Zeren(刘泽人), Zhao Kongxun(赵孔勋) et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2023, 51(8): 190
- [2] Wu Lijun, Yang Xinyue, Li Tianxin et al. *Intermetallics*[J], 2023, 161: 107991
- [3] Liu Zeren(刘泽人), Zhao Kongxun(赵孔勋), Tang Yu(唐宇) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(6): 2296
- [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(9): 1434
- [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
- [6] Zhou Zhongbin(周忠彬), Ma Tian(马田), Zhao Yongang(赵永刚) et al. *Chinese Journal of High Pressure Physics*(高压物理学报)[J], 2020, 34(2): 102
- [7] Hu Peng, Wang Shouqian, Feng Xiaowei et al. *Frontiers in Materials*[J], 2021, 11(1): 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(6): 81
- [9] Wang Cunhong(王存洪), Cao Yuwu(曹玉武), Chen Jin(陈进) et al. *Explosion and Shock Waves*(爆炸与冲击)[J], 2023, 43(7): 3
- [10] Shang Cheng, Ren Tianfei, Zhang Qingming et al. *Materials & Design*[J], 2022, 216: 110564
- [11] Zhao Kongxun(赵孔勋), Liu Zeren(刘泽人), Zhang Zhouan(张周然) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(3): 999
- [12] Hu Qiwen, Rui Liu, Zhou Qiang et al. *Materials Science and Engineering*[J], 2022, 849: 143332
- [13] Zhou Qiang, Hu Qiwen, Bi Wang et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 832: 154894
- [14] Guo Kai, Shi Fangying, Chuang Chen et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2025, 34: 3281
- [15] Zhang Zhouan, Zhang Hong, Tang Yu et al. *Materials & Design*[J], 2017, 199(11): 435
- [16] Tang Yu(唐宇), 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
- [17] Gupta K P. *Journal of Phase Equilibria*[J], 1999, 20(4): 441
- [18] Coverdill A, Delaney C, Jennrich A et al. *Journal of Energetic Materials*[J], 2014, 32(3): 135
- [19] Monastyrsky G E, Van J, Oebosum V et al. *Intermetallics*[J], 2002, 10(6): 613
- [20] Jiang Xuan(姜萱), Chen Lin(陈林), Hao Xuanhong(郝轩弘) et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2022, 50(3): 33

Microstructure and Properties of Low-Temperature Hot-Melted ZrTiNi Energetic Structural Materials

Wu Zechen, Zhao Kongxun, Liu Guitao, Liu Kai, Duan Lian, Yang Hongtai, Liu Yitong, Liang Dong
(China Ordnance Science Research Institute Ningbo Branch, Ningbo 315103, China)

Abstract: ZrTiNi system exhibits unique low-temperature hot-melting characteristics and high chemical reactivity potential, offering promising applications in energetic warhead casings. This research 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 microstructure, phase composition, quasi-static mechanical properties, and impact-induced reaction characteristics were studied. Results show that according to the phase diagram calculations, the ZrTiNi system has a wide liquid phase region at 900, 950, and 1000 °C, demonstrating significant low-temperature hot-melting characteristics. Relative density and metallographic analysis results show that the $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ and $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ alloy samples sintered at 950 °C achieved near-full densification, while the $Zr_{90}Ti_5Ni_5$ alloy sample has 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 both the densified $Zr_{70}Ti_{15}Ni_{15}$ and $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ alloy samples have compressive strengths exceeding 1200 MPa, providing a solid foundation for blast loading resistance and armor-piercing penetration. In ballistic gun tests, the $Zr_{80}Ti_{10}Ni_{10}$ alloy projectile successfully penetrated the front steel plate at a velocity of 1029 m/s and sustained the ignition of jet fuel, demonstrating excellent impact-induced ignition properties.

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