

DOI: 10.11883/bzycj-2022-0187

Zr 基非晶合金破片冲击破碎反应机制研究*

张云峰¹, 方 龙¹, 魏 欣¹, 徐 畅¹, 随亚光¹, 施冬梅²

(1. 西北核技术研究所, 陕西 西安 710000;

2. 陆军工程大学石家庄校区, 河北 石家庄 050000)

摘要: 为研究 Zr 基非晶合金破片的冲击破碎反应机制, 进行了准密封箱冲击超压实验, 测试了破片的碎片粒度, 分析了碎片尺寸分布关系, 并对不同粒径尺度的碎片进行了 X 射线衍射分析。实验结果表明, 材料在冲击加载下的反应程度随着撞击速度的升高而增大; 碎片分布符合分段式幂次律分布规律; 材料冲击诱发的化学反应主要为 Zr 元素与空气中氧气的燃烧, 其主要反应产物为 ZrO_2 。基于冲击升温-碎片分布-碎片燃烧的冲击破碎反应理论模型能较好地解释冲击作用下 Zr 基非晶合金破片的反应规律, 理论计算与实验结果吻合度较高。

关键词: Zr 基非晶合金; 冲击; 破碎; 反应机制

中图分类号: O385; TJ410

国标学科代码: 13035

文献标志码: A

Research on mechanism of shock fragmentation reaction of Zr-based bulk metallic glass fragment

ZHANG Yunfeng¹, FANG Long¹, WEI Xin¹, XU Chang¹, SUI Yaguang¹, SHI Dongmei²

(1. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710000, Shaanxi, China;

2. Shijiazhuang Campus of Army Engineering University, Shijiazhuang 050000, Hebei, China)

Abstract: Zr-based bulk metallic glasses are novel class of functional materials that comprehensively use chemical energy and kinetic energy to improve the damage effect of warhead. To investigate the mechanism of shock fragmentation reaction of Zr-based bulk metallic glass fragments, quasi-sealed venting chamber was used to measure the released energy of $Zr_{62.5}Nb_3Cu_{14.5}Ni_{14}Al_6$ bulk metallic glass fragments under impact conditions. The fragments were driven by a 14.5 mm ballistic gun, with various levels of velocity, to impact the sealed chamber covered by 0.5 mm thick steel plates. High-speed camera was used to record the shock-fragmentation-reaction process through an observational window. The pressure in the chamber was measured by two pressure sensors installed in different positions on the inner wall of the chamber. The particle size of the fragment debris was measured by laser diffraction method and weighting method. And the debris with different particle sizes was analyzed by X-ray diffraction. According to one dimensional shock wave theory, the impact temperature of Zr-based bulk metallic glass was derived. Combined with the impact temperature, the fragment debris distribution model and metal particle ignition model, the shock-fragmentation-reaction theoretical model was developed to quickly calculate the extent of reaction of Zr-based bulk metallic glass fragments. The experiments results show that the reaction depth of material under impact loading increases with the increase of impact velocity. The distribution of debris conforms to the piecewise power law, and the size distribution of debris was fitted. The main chemical reaction induced by material impacting is the combustion of Zr and O_2 in the air, and the main reaction product is ZrO_2 . Theoretical analysis results show that the shock-fragmentation-reaction theoretical model based on impact heating, debris distribution and debris combustion can explain the reaction law of Zr-based

* 收稿日期: 2022-05-05; 修回日期: 2022-09-04

第一作者: 张云峰(1990—), 男, 博士, 助理研究员, 1193954881@qq.com

通信作者: 方 龙(1988—), 男, 博士, 助理研究员, 751173072@qq.com

bulk metallic glass under impact loading well. And the theoretical calculation is in good agreement with the experimental results.

Keywords: Zr-based bulk metallic glass; impact; fragmentation; reaction mechanism

Zr 基非晶合金既具有高强度、高硬度、极大的弹性极限等优异的力学性能, 又具有高能量密度和快速释能特性, 是一种能综合利用化学能和动能以提高战斗部毁伤效应的新型功能材料。

目前, 针对高速冲击下 Zr 基非晶合金破片反应机制的研究尚处于探索阶段, 是前沿研究领域之一。Luo 等^[1]利用弹道枪和准密封箱实验, 研究了 W/Zr 基非晶合金复合材料破片的冲击释能特性, 并推导了材料的冲击诱发化学反应阈值。Wang 等^[2]研究了 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 非晶合金破片的冲击诱发化学反应过程, 通过能谱仪(energy disperse spectroscopy, EDS)分析了 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 非晶合金破片冲击释能反应后形成碎片的微区元素, 发现材料中存在大量氧元素, 推测发生了 Zr 与氧气的燃烧反应。Wei 等^[3]利用 EDS、三轴晶高分辨 X 射线衍射(TAXRD)等手段, 分析了 ZrHf 非晶合金破片冲击靶板的反应过程及反应产物, 认为 ZrO_2 为燃烧反应的主产物, 但随着碎片厚度增加, 氧气向碎片内部扩散能力减弱, 碎片内部也存在 ZrO、 ZrO_3 等反应产物。

随着研究的进一步深入, 学者们认识到了冲击破碎对 Zr 基非晶合金破片反应特性有重要影响, Wei 等^[4]提出了基于高速摄影图像的像素偏移算法, 以统计破片碎片的尺寸分布。Ji 等^[5]认为 Zr 基非晶合金破片冲击破碎后, 其碎片分布规律符合幂次律, 并收集了冲击实验中的碎片进行验证分析。结果表明, 幂次律可以较好地解释 Zr 基非晶合金碎片分布规律; $20\ \mu\text{m}$ 是材料碎片是否发生燃烧反应的尺寸阈值, 碎片尺寸小于 $20\ \mu\text{m}$ 时, 该碎片参与燃烧反应, 而当碎片尺寸大于 $20\ \mu\text{m}$ 时, 该碎片不参与燃烧反应。上述研究成果初步阐释了 Zr 基非晶合金破片的冲击破碎反应过程, 但对冲击破碎反应机制的研究不够深入, 所提出的理论模型未考虑破片冲击升温、碎片尺寸分布等对碎片反应阈值的影响, 计算结果与实验结果相差较远。

本文中, 通过 Zr 基非晶合金破片准密封箱冲击超压测试, 测量材料的冲击释能规律, 分析破片碎片的粒径分布、成分组成; 利用冲击升温 and 碎片燃烧理论分析、验证材料的冲击破碎反应机制。

1 实 验

1.1 实验方案

1.1.1 准密封箱冲击超压测试

$Zr_{62.5}Nb_3Cu_{14.5}Ni_{14}Al_6$ 非晶合金破片的准密封箱冲击超压测试布置如图 1 所示, $\varnothing 8\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$ 的圆柱形破片装入尼龙弹托中, 弹托刻有凹槽, 保证出枪口后弹托、破片分离; 破片及尼龙弹托由 $14.5\ \text{mm}$ 弹道枪发射, 通过调节装药量, 可以改变破片初速; 2 块间距为 $1\ \text{m}$ 的铝箔断通靶纸与六通道计时仪相连, 用以测量破片飞行速度, 忽略破片飞行过程中的速度降, 测得的平均飞行速度记为破片撞击速度; 靶纸置于距枪口 $3\ \text{m}$ 处, 避免火药气体对测量结果的影响。

圆柱体准密封箱容积为 $35.2\ \text{L}$, 箱体前端有圆形开口并可由靶板封闭, 箱体底端固定有 $30\ \text{mm}$ 厚硬质钢板, 破片贯穿箱体靶板后撞击硬质钢板并激发化学反应, 该装置可模拟预制破片与毁伤目标间的作用过程。破片的冲击破碎反应导致箱体内空气温度、压力升高, 箱体内的超压信号可通过箱壁上不同位置上的 2 个瞬时超压传感器(分别距箱体前端 20 和 $40\ \text{cm}$, 传感器轴线相互垂直)测量, 其触发阈值设置为 $0.02\ \text{MPa}$ 。由于超压信号测试过程中箱体靶板已被破片贯穿, 故称为准密封箱冲击超压实验。密封箱侧面有圆形窗口, 以防弹玻璃封闭, 可由高速摄影机观察破片的冲击破碎反应过程, 高速摄影频率设置为 $10\ 000\ \text{s}^{-1}$ 。

实际上, 破片在撞击并贯穿靶板过程中, 有部分材料破碎且无法进入箱体, 这部分质量损失对破片的超压测试有一定影响, 为减小这部分影响, 在实验中测试了破片在 $500 \sim 1\ 600\ \text{m/s}$ 速度范围内冲击 $0.5\ \text{mm}$ 厚 Q235 钢靶板的靶后超压信号。

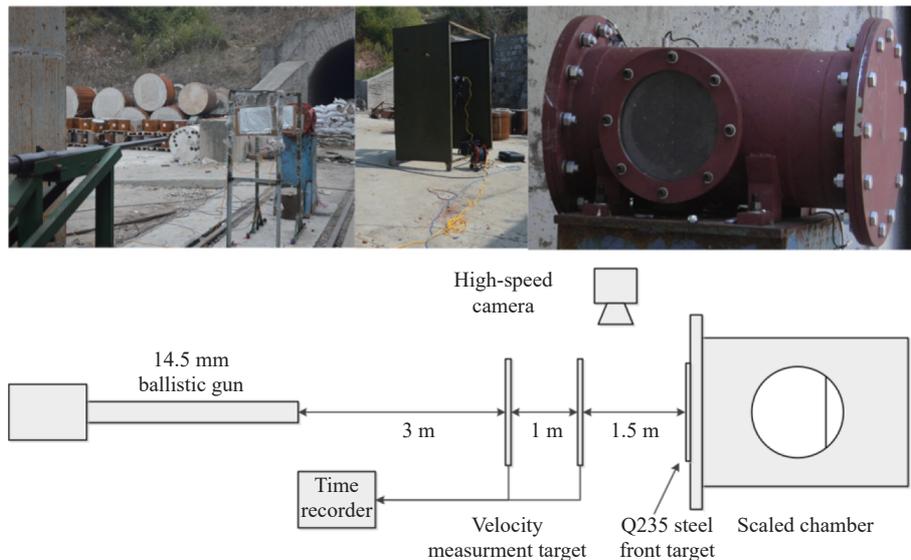


图 1 准密封箱冲击超压实验布置

Fig. 1 Experimental layout of quasi-sealed chamber shock overpressure test

1.1.2 粒度测试

实验过程中收集箱体内的破片碎片, 并利用 2 种方法进行粒度测试, 分析碎片尺寸分布情况:

称重法, 利用 1 000、640、320、160、80、40、20 和 10 μm 孔径的样品筛依次筛取碎片试样, 通过精密电子天平称取不同粒度下碎片质量;

激光衍射法, 利用 Beckman Coulter LS13320 激光粒度分析仪测量收集试样的粒度分布, 仪器的测量范围为 0.02~2 000 μm , 但当试样粒度分布区间较大时, 仪器测量结果精度较低, 因此仅用于分析称重法筛取的粒径 0.2~640 μm 范围碎片的碎片尺寸分布。

实际上, 实验中无法完全收集全部碎片, 一般地, 假设未收集到的碎片与收集碎片粒径分布相同, 以收集到的破片碎片试样的粒径分布代表破片全部碎片的粒径分布情况。

1.1.3 X 射线衍射 (XRD) 分析

利用 Empyrean X 射线衍射仪对碎片进行 XRD 分析, 确定反应产物中存在的物相。

1.2 实验结果

1.2.1 冲击诱发化学反应过程

图 2 为破片飞行过程中的高速摄影图像, 破片用圆圈标出, 破片后方为弹托碎片, 由于弹托凹槽的设计, 破片及弹托出炮口后可以有效分离, 弹托与破片分离后弹道性能变差, 阻力增大, 导致其在破片后方飞行, 不会随破片进入密封箱, 保证了实验结果的可靠性。

图 3 为高速摄影拍摄的破片分别以 552、1 105 和 1 485 m/s 速度撞击箱体的图像, 令拍摄到的破片撞击靶板瞬间时刻为 $t=0$ ms。破片撞击靶板时可以看到明显的火光, 破片撞击并贯穿靶板的过程中小部分破碎并激发化学反应, 导致了靶板外侧火光的产生(图 3(a) $t=0$ ms)。未破碎的破片主体及部分破片碎片继续飞行, 并撞击

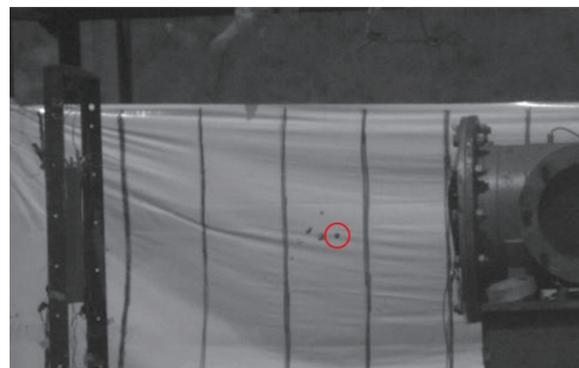


图 2 破片飞行过程高速摄影图像

Fig. 2 High-speed photograph of fragment flight

箱体底部的硬质钢板(图 3(a)中 $t=0.5$ ms)。猛烈冲击造成破片进一步破碎并形成碎片云, 高温碎片云与空气中的氧气发生剧烈化学反应(图 3(a)中 $t=1.0$ ms)。破片化学反应导致箱体内空气温度、压力升高, 由于箱体系统内外压力不平衡, 箱体内碎片伴随高压气体由靶板弹孔处喷出, 形成火舌, 直至箱体内外压力相同(图 3 (b) 中 $t=10.0$ ms)。

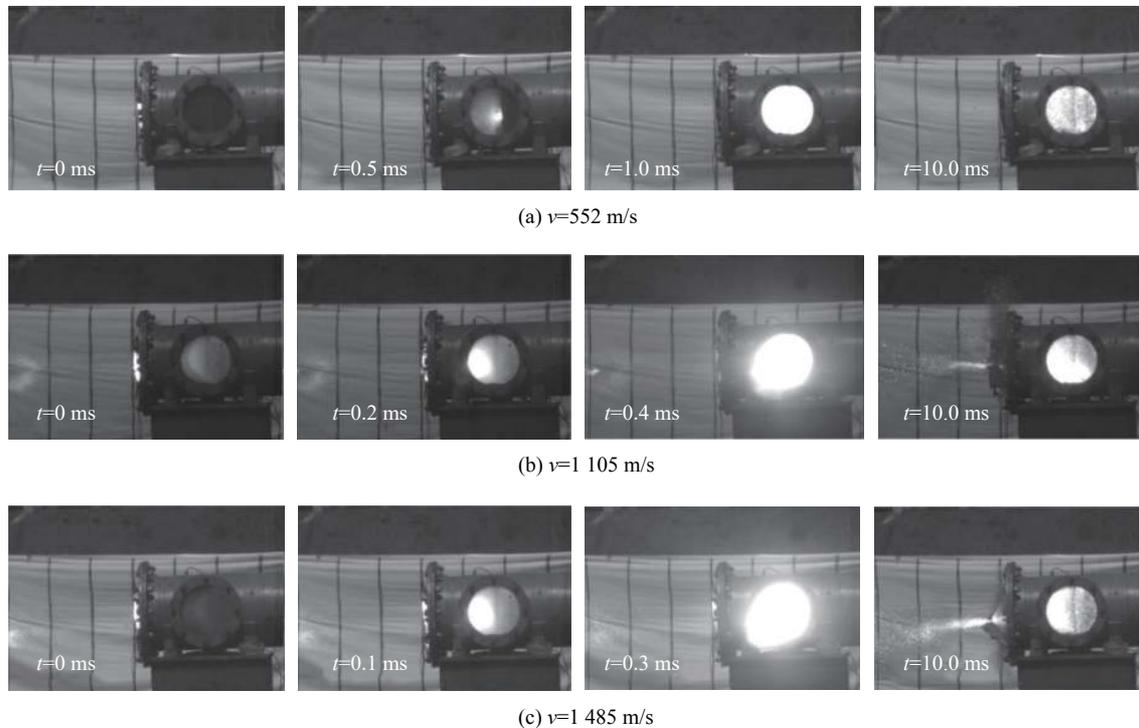


图 3 破片冲击破碎反应过程高速摄影图像

Fig. 3 High-speed photographs of process for reaction of fragments

撞击速度对破片的冲击破碎反应影响很大, 由图 3 可以看出, 随着破片撞击速度的提升, 破片反应的火光范围变大, 箱体内碎片向外喷射的距离增加, 碎片数目增多, 如图 3(a) 中 $t=10.0$ ms 基本观察不到有碎片喷射的现象, 而图 3(c) 中 $t=10.0$ ms 燃烧碎片的喷射现象明显且剧烈。随着破片撞击速度的提升, 破片撞击箱底硬质钢板后破碎程度增加, 碎片数量增多, 碎片尺寸减小, 其与空气接触的比表面积增加, 破片的反应程度增大, 导致火光范围增大, 箱体内瞬时超压更高, 箱体内碎片喷射距离更远、数目更多。

1.2.2 冲击超压测试结果

图 4 为破片撞击速度 1105 m/s 时, 箱体内瞬时超压传感器的实测信号及准静态压力信号。图 4(a) 和 (b) 实线分别为 2 个不同位置传感器的实测信号, 由于传感器位置不同, 传感器受到的初始冲击等干扰程度不同, 2 条曲线的噪音幅值差异较大; 实测曲线经降噪处理后得到的准静态压力信号在图 4(a) 和 (b) 由虚线对应标出, 并同时列于图 4(c) 对比, 两条曲线差异极小, 表明对于该实验装置, 传感器位置对测量结果的影响较小, 符合实验要求。

图 5 为实验测得的准静态压力-时间历程, 可以看到, 曲线基本分为 2 部分, 急速上升段和缓慢卸载段, 破片冲击靶板后, 激发剧烈的氧化反应, 箱体内部压力快速升高, 导致曲线上上升段斜率较大; 当化学反应导致的压力上升速率小于高压气体通过弹孔排出导致的压力下降速率时, 曲线开始向下倾斜; 箱体内高压气体仅能通过破片贯穿靶板产生的弹孔排出, 故而曲线下下降段较为平缓。

表 1 为破片在不同速度下的超压峰值数据, m 表示破片质量, 超压峰值 Δp 表示材料反应过程中超压时程曲线的最大值。

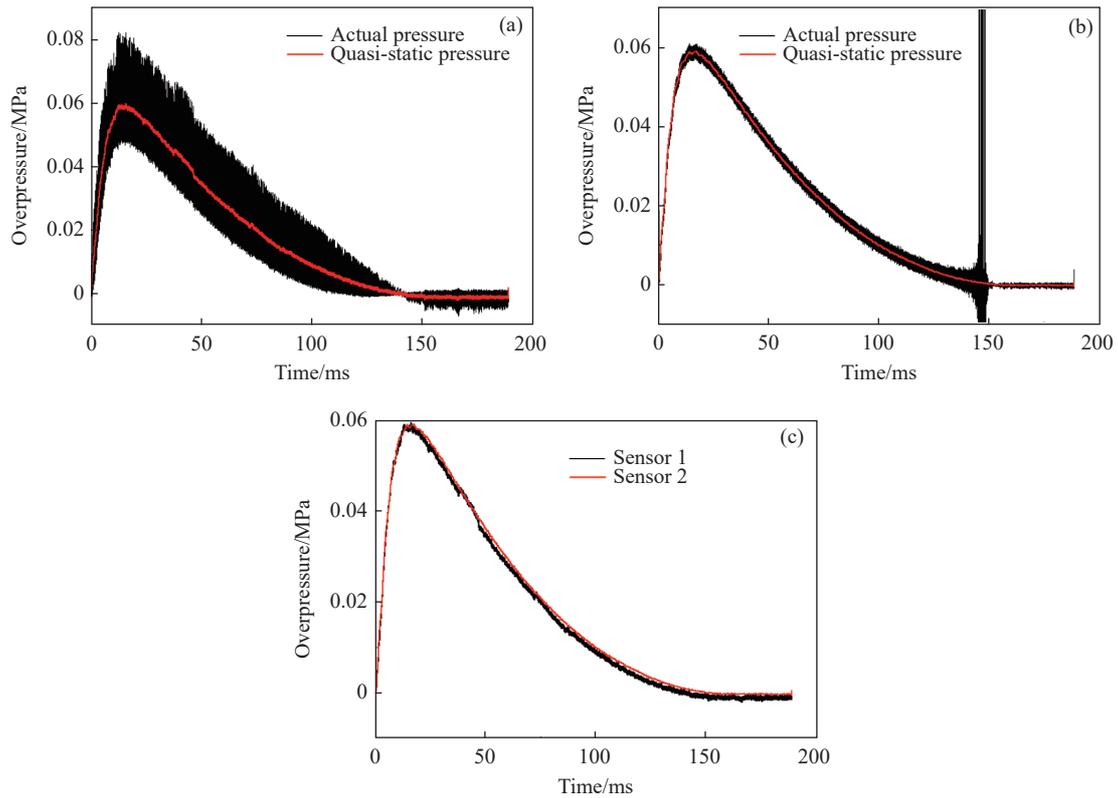


图 4 实测压力曲线与准静态压力曲线

Fig. 4 Actual pressure and quasi-static pressure curves

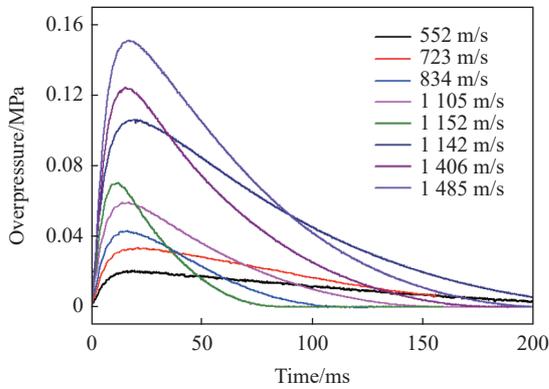


图 5 准静态压力-时间曲线

Fig. 5 Quasi-static pressure-time curves

表 1 超压峰值实验数据

Table 1 Experimental data of overpressure peak data

试验编号	$v/(m \cdot s^{-1})$	m/g	$\Delta p/MPa$
1	552	3.43	0.019
2	723	3.4	0.033
3	834	3.42	0.042
4	1105	3.49	0.058
5	1152	3.42	0.069
6	1242	3.36	0.105
7	1406	3.41	0.124
8	1485	3.47	0.151

1.2.3 碎片粒度分布规律

Zr 基非晶合金受冲击破碎后, 碎片着火温度、反应程度均与碎片尺寸相关, 建立精确的碎片粒度分布模型对分析破片释能效应具有重要意义。微米级碎片对燃烧反应贡献度较大, 为保证测试精度, 利用 Beckman Coulter LS13320 激光粒度分析仪测试 $0.2 \sim 640 \mu m$ 范围内碎片粒度分布的统计规律。图 6 为不同撞击速度条件下, Zr 基非晶合金破片碎片粒度分析结果。随着撞击速度提升, 小粒径碎片体积分数增大; 累积体积分数曲线前半部分斜率明显大于曲线后半部分, 其拐点位于 $20 \mu m$ 。实验仅测试了收集碎片试样质量占破片总质量分数 70% 以上的样本, 以使测试结果更接近实际结果, 减小系统误差。

图 6(b) 数据点为利用称重法得到的碎片样本粒度分布结果, 受实验条件限制, 称重法的粒度梯度较

大, 该结果用以检验、校核激光粒度分析仪测试结果。对比 2 种方法测试结果表明, 激光粒度分析仪测试结果与称重法测试结果误差较小, 激光粒度分析仪测试可作为进一步理论分析的实验依据。

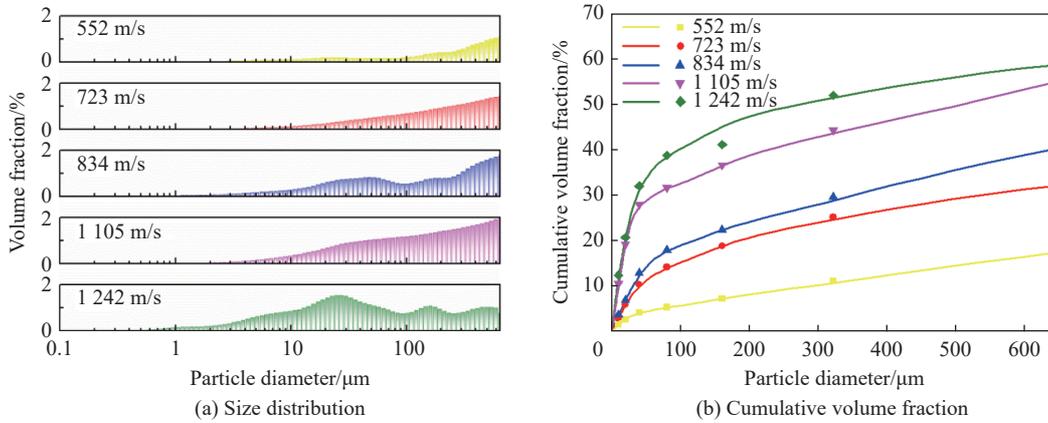


图 6 碎片粒度分布测试结果

Fig. 6 Test results of debris size distribution

大量实验数据的统计结果表明, 脆性材料动态破碎后, 碎片分布符合幂次律, 常用的有 Rosin-Rammler 分布, 其质量分布规律为^[6-7]:

$$M(d_p) = m(d_p/s)^k \tag{1}$$

式中: M 为粒径小于 d_p 的碎片的累积质量, m 为破片质量, k_s 为与材料性质相关的形状参数, $s = [\sqrt{24}K_{1C}/(\rho c \dot{\epsilon})]^{2/3}$ 为碎片的特征尺寸, K_{1C} 为材料的断裂韧性, c 为材料声速, $\dot{\epsilon}$ 为破片的应变率。

通过实验数据拟合, 即可得到 $Zr_{62.5}Nb_3Cu_{14.5}Ni_{14}Al_6$ 非晶合金碎片粒度的 Rosin-Rammler 分布:

$$\lg\left(\frac{M}{m}\right) = 0.75 \lg\left(\frac{d_p}{s}\right) \tag{2}$$

小尺寸碎片对 Zr 基非晶合金的燃烧反应贡献较大^[5], 由图 6(b), 碎片累积体积分数曲线在 $20 \mu m$ 左右有一明显拐点, 式 (1) 无法体现出这种变化。因此, 采用多项式形式幂次律描述碎片的尺寸分布:

$$\lg\left(\frac{M}{m}\right) = a_s \lg\left(\frac{d_p}{s}\right) + b_s \tag{3}$$

式中: a_s 、 b_s 为待定参数。依据粒度测试结果拟合得到的分段多项式为:

$$\lg\left(\frac{M}{m}\right) = \begin{cases} 4.48 \lg\left(\frac{d_p}{s}\right) + 12.16 & \lg\left(\frac{d_p}{s}\right) \leq -3.18 \\ 0.72 \lg\left(\frac{d_p}{s}\right) + 0.22 & \lg\left(\frac{d_p}{s}\right) > -3.18 \end{cases} \tag{4}$$

图 7 为得到的碎片粒度分布模型, 可以看出, $\lg(d_p/s) = -3.18$ 约为实验数据拐点, $\lg(d_p/s) > -3.18$ ($d_p > 20 \mu m$) 时, Rosin-Rammler 分布可较好地描述 $Zr_{62.5}Nb_3Cu_{14.5}Ni_{14}Al_6$ 非晶合金破片碎片的分布特征, 但当 $\lg(d_p/s) < -3.18$ 时, 实验数据 $\lg(M/m) - \lg(d_p/s)$ 曲线斜率增大, Rosin-Rammler 分布与实验数据误差较大; 相较于 Rosin-Rammler 分布, 式 (4) 所示分段模型更好地描述了小尺寸碎片粒度分布规律。

1.2.4 XRD 分析结果

图 8 为不同粒径尺度碎片的 XRD 分析结果, 在反应产物分析图谱中可以清晰地观察到 ZrO_2 、单质 Al 的特征峰, 其他成分特征峰不明显, 表明: $Zr_{62.5}Nb_3Cu_{14.5}Ni_{14}Al_6$ 非晶合金破片的冲击破碎反应以 Zr 的燃烧反应为主, 而 Al 参与燃烧反应较少, 推测与碎片温度未达到 Al 着火点有关。在不同粒径尺度碎片试样中均观察到 ZrO_2 的特征峰, 粒径尺度越小的碎片其特征峰越明显, 表明粒径尺度小的碎片 ZrO_2 结晶程度更高。

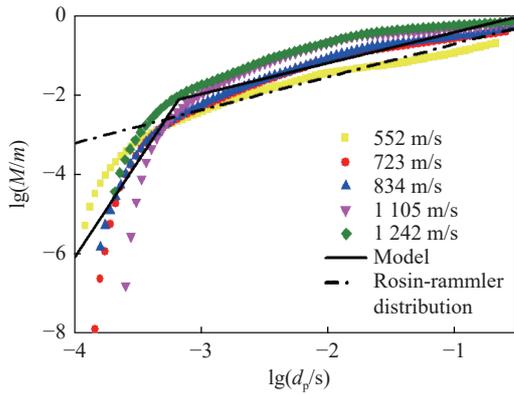


图 7 碎片粒度分布模型

Fig. 7 Models of debris size distribution

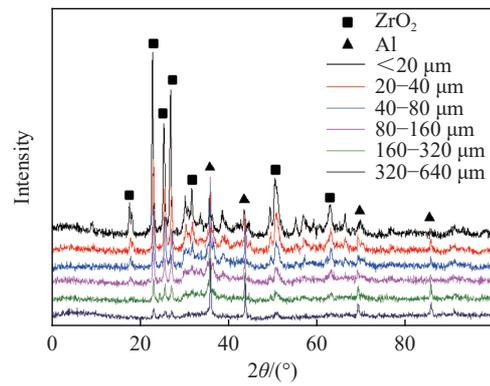


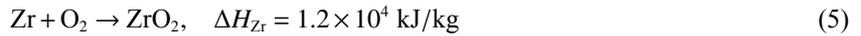
图 8 碎片 XRD 分析结果

Fig. 8 Results of XRD analysis of debris

2 理论分析

2.1 能量释放特性

Zr 基非晶合金冲击释能主要源自于 Zr 碎片的燃烧, 其反应式为:



式中: ΔH_{Zr} 为反应焓。由于化学反应开始到准密封箱内压力达到超压峰值时间极短, 因此, 在分析时该段时间内气体泄漏可忽略不计^[5, 8]; 经计算分析, 材料燃烧反应消耗氧气体积占箱体容积极小, 也可忽略不计, 则箱体内能增量与超压峰值的关系为^[2, 5]:

$$\Delta p = \frac{\gamma_s - 1}{V_c} \Delta E_c \quad (6)$$

式中: V_c 为箱体容积, $\gamma_s = 1.4$ 为空气的比热系数, 箱体内能增量 ΔE_c 由氧化反应释放化学能 ΔQ 和部分破片动能 E_k 组成:

$$\Delta E_c = \Delta Q + E_k \quad (7)$$

由文献 [2] 的实验结论, E_k 约为破片动能的 30%。破片完全反应释放能量为 Q_t , 则破片的反应程度可由下式计算:

$$y = \frac{\Delta Q}{Q_t} \quad (8)$$

将实验结果代入式 (6)~(8) 即可计算得到对应撞击速度下的能量及反应程度等, 计算结果如表 2 所示。

表 2 实验数据及计算结果

Table 2 Results of calculation and experimental data

实验	$v/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	$\Delta E_c/\text{kJ}$	E_k/kJ	$\Delta Q/\text{kJ}$	Q_t/kJ	$y/\%$
1	552	1.67	0.16	1.52	29.32	5.17
2	723	2.90	0.27	2.64	29.06	9.08
3	834	3.70	0.36	3.34	29.23	11.42
4	1 105	5.10	0.64	4.47	29.83	14.97
5	1 152	6.07	0.68	5.39	29.23	18.44
6	1 242	9.24	0.78	8.46	28.72	29.47
7	1 406	10.91	1.01	9.90	29.15	33.97
8	1 485	13.29	1.15	12.24	29.66	40.93

可以看到, 在 500 ~ 1500 m/s, 撞击速度提升导致了材料冲击压力增大, 进而诱发了不同程度的化学反应, 材料的反应程度与撞击速度、冲击压力正相关, 最大冲击释能反应程度达到 40.93%。通常, 含氧化剂的 MESMs 如 Al/Ni 系材料反应程度较高, 而需与空气混合反应的负氧平衡类 MESMs 反应程度较低, $Zr_{62.5}Nb_3Cu_{14.5}Ni_{14}Al_6$ 非晶合金材料属于负氧平衡类 MESMs, 因此在中低速撞击条件下, 其反应程度小于 50%。

如图 9 所示, $Zr_{62.5}Nb_3Cu_{14.5}Ni_{14}Al_6$ 非晶合金的反应程度表现出两种特征的速度相关性: 低速时, 反应程度随速度提升而缓慢增加, 高速时, 反应程度随速度提升而急剧增加。这也表明, $Zr_{62.5}Nb_3Cu_{14.5}Ni_{14}Al_6$ 非晶合金破片适用于交汇速度高的工况, 例如作为防空反导破片使用时, 其毁伤效应将更为显著。

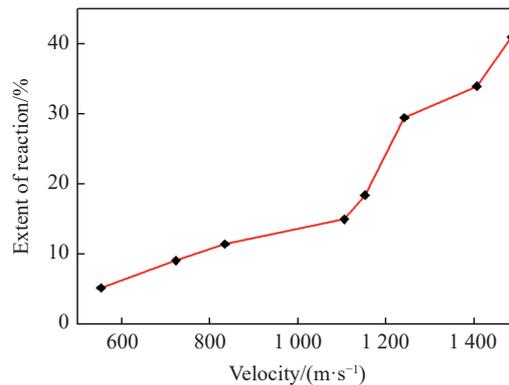


图 9 反应程度-撞击速度曲线

Fig. 9 Curve of extent of reaction vs. impacting velocity

2.2 冲击破碎反应机制

综合破片冲击破碎反应实验结果及反应过程分析, 建立冲击破碎反应理论模型以实现 $Zr_{62.5}Nb_3Cu_{14.5}Ni_{14}Al_6$ 非晶合金破片反应程度的快速计算。

2.2.1 冲击升温

由破片-靶板撞击的一维正冲击波假设, 破片的冲击压力为^[9]:

$$p_H = \rho_p D_p u_p \quad (9)$$

式中: ρ_p 、 D_p 、 u_p 分别为破片密度(本文中 $\rho_p=6.76 \text{ g/cm}^3$)、冲击波速、材料粒子速度。一般情况下, 可假设固态金属材料的冲击波速-粒子速度为线性关系, 由破片-靶板界面连续性^[10]:

$$u_p = v - \frac{-(\rho_t c_t + \rho_p c_p + 2\rho_p \lambda_p v) \pm \Delta^{1/2}}{2(\rho_t \lambda_t - \rho_p \lambda_p)} \quad (10)$$

式中: v 为破片撞击速度, ρ_t 为靶板密度(本文中 $\rho_t=7.85 \text{ g/cm}^3$), $c_p=3868 \text{ m/s}$ 、 $c_t=4570 \text{ m/s}$ 、 $\lambda_p=3.97$ 、 $\lambda_t=1.49$ ^[11] 分别为破片、靶板材料的 Hugoniot 参数, Δ 的表达式为^[10]:

$$\Delta = (\rho_t c_t + \rho_p c_p + 2\rho_p \lambda_p v)^2 + 4\rho_p (\rho_t \lambda_t - \rho_p \lambda_p) (c_p v + \lambda_p v^2) \quad (11)$$

根据固态材料绝热线和等熵线的关系, 假定材料等容比热容 $c_v=0.32 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[11] 为常数, 得到冲击温度 T_H 的表达式为^[9]:

$$T_H = T_0 \exp\left(-\int_{V_0}^{V_H} \frac{V}{\gamma} dV\right) + \frac{V}{\gamma} \frac{p_H - p_s}{c_v} \quad (12)$$

式中: T_0 为常态温度, V 为比容, 下标 0、H 分别表示初始状态和冲击绝热状态, γ 为 Grüneisen 系数, p_s 为与冲击绝热线同一起始状态出发的等熵线, 其解析式为^[9]:

$$p_s(\eta) = \rho_{p0} c_p^2 \exp(\gamma_0 \eta) \int_0^\eta \frac{(1 + \lambda_p - \gamma_0) \eta'}{(1 - \lambda_p \eta')^3} \exp(-\gamma_0 \eta') d\eta' \quad (13)$$

式中: $\eta = \mu/(1 + \mu) = 1 - V/V_0$ 为压缩度, ρ_{p0} 为破片初始密度, γ_0 为初始 Grüneisen 系数。

将材料参数代入式 (9)~(13) 即可分别求得破片冲击压力、冲击温度随破片撞击速度的变化情况, 如图 10 所示。

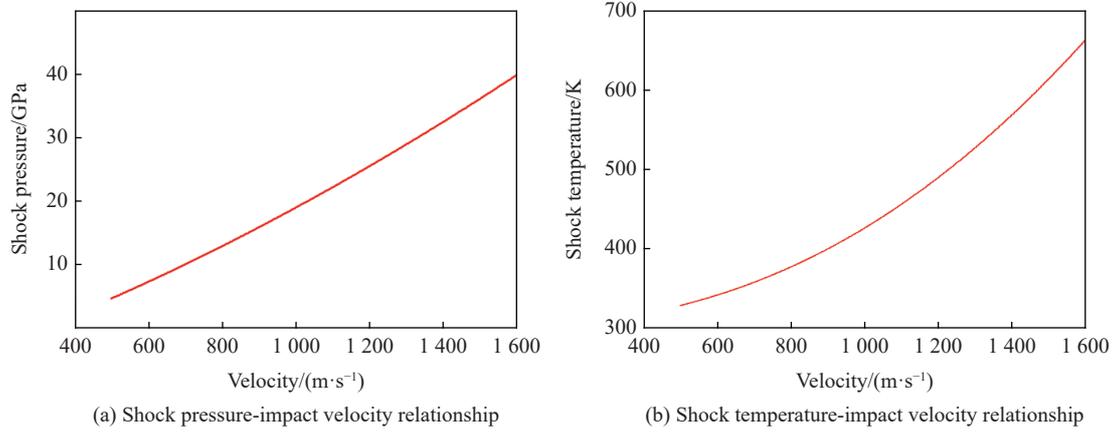


图 10 Zr_{62.5}Nb₃Cu_{14.5}Ni₁₄Al₆ 非晶合金的冲击压力、温度与撞击速度的关系

Fig. 10 Relationships among shock pressure, shock temperature and impact velocity of Zr_{62.5}Nb₃Cu_{14.5}Ni₁₄Al₆ bulk metallic glass

2.2.2 碎片燃烧

Zr 基非晶合金破片受撞击后破碎, 形成大量碎片并与空气中的氧气发生燃烧反应。假设碎片云的燃烧反应为大量单一碎片燃烧反应的总和, 依据单一碎片燃烧反应规律及破片碎片尺寸分布规律即可求得 Zr 基非晶合金破片的冲击破碎反应规律。金属碎片自持燃烧的临界温度即为着火温度, 其判据的数学表达式为^[12]:

$$Q_e = Q_r + Q_c \quad (14)$$

式中: Q_e 为燃烧反应产热率, Q_r 和 Q_c 分别为金属碎片通过热辐射和热对流效应对环境的放热率。

金属碎片通过热辐射对周围环境的散热率为^[13]:

$$Q_r = \varepsilon_r \sigma_{SB} (\pi d_p^2) (T_p^4 - T_e^4) \quad (15)$$

式中: d_p 为碎片直径, ε_r 为辐射系数, σ_{SB} 为 Stefan-Boltzman 常数, T_p 为碎片温度, T_e 为环境温度。

对微米、纳米级碎片, 其与环境的热交换机制由 Knudsen 数 K 控制, K 的表达式为^[13]:

$$K = \frac{4k_g}{5r_p p_g} \sqrt{\frac{m_g T_e}{2k_B}} \quad (16)$$

式中: k_g 为气体热导率, r_p 为碎片半径, p_g 为气体压力, m_g 为气体平均分子质量, k_B 为 Boltzman 常数。当金属碎片足够小 ($K > 10$) 时, 热对流机制为自由分子机制, 热交换率取决于金属碎片、空气分子间碰撞概率^[13-15], 此时热对流效应放热率 Q_{FM} 为:

$$Q_{FM} = \pi r_p^2 \frac{p_g}{2} \left(\frac{8k_B T_e}{\pi m_g} \right)^{1/2} \frac{\gamma_{ab} + 1}{\gamma_{ab} - 1} \left(\frac{T_p - T_e}{T_e} \right) \quad (17)$$

式中: γ_{ab} 为气体平均绝热指数。当金属碎片足够大 ($K < 0.01$) 时, 热对流机制为连续体机制^[13-14], 此时热对流效应放热率 Q_D 为:

$$Q_D = 4\pi r_p \bar{k}_g (T_p - T_e) \quad (18)$$

式中: \bar{k}_g 为平均热导率。大多数情况下, K 介于 0.01 和 10 之间, 此时热对流机制为过渡机制, 其热交换率可定义为^[13]:

$$\frac{1}{Q_c} = \frac{1}{Q_d} + \frac{1}{Q_{FM}} \quad (19)$$

通过式 (16) 计算金属碎片的 Knudsen 数, 根据对应的热交换机制, 即可得到金属碎片对环境的放热率。

纳米、微米级金属碎片的燃烧主要由氧通过氧化层的固态扩散机制控制^[16], 假设破片碎片为球形, 氧气在氧化层中的固态扩散为等温稳态扩散且摩尔体积不变, 燃烧反应产热率可表示为^[17]:

$$Q_e = \Delta H m_p \frac{3(r_0 - \xi)^2}{r_0^3} \frac{\Omega_0 \exp\left(-\frac{E_a(r_p)}{RT}\right)}{\left(1 - \frac{\xi}{r_0}\right) \xi} \quad (20)$$

式中: m_p 为碎片质量, r_0 为碎片初始半径, ξ 为氧化层厚度, Ω_0 为常数, R 为普适气体常数, E_a 为燃烧反应表观活化能, 对于微米乃至纳米级别的金属碎片, E_a 为与粒径 r_p 相关的变量。对于 Zr 碎片, 其 E_a (单位: kJ/mol) 与 d_p (单位: μm) 的关系为^[16]:

$$E_a(\text{Zr}) = 40080 \lg(d_p) + 296200 (\pm 30200) \quad (21)$$

由式 (14)~(21), 通过数值法即可得到 Zr 碎片自持燃烧的着火温度与粒径的关系, 如图 11 所示。

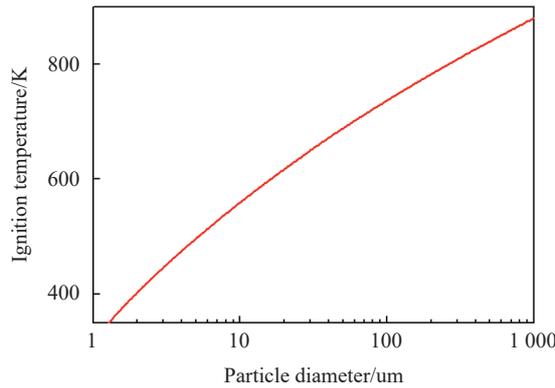


图 11 Zr 碎片着火温度的尺寸效应

Fig. 11 Size effect of ignition temperature for Zr fragments

由反应物 XRD 分析结论, 实验中, 由于 Al 的着火温度较高, Al 参与反应极少, $\text{Zr}_{62.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_{14.5}\text{Ni}_{14}\text{Al}_6$ 非晶合金的化学反应主要来为 Zr 的燃烧。计算得到着火温度为冲击温度时所对应的 Zr 碎片粒径 d_{p1} , 将 d_{p1} 代入材料碎片尺寸分布规律(式 (5)), 则 $\text{Zr}_{62.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_{14.5}\text{Ni}_{14}\text{Al}_6$ 非晶合破片的反应程度可估算为:

$$y = \begin{cases} \frac{m_1 m(d_{p1}/s)^{4.48} \times 10^{12.16} \times \Delta H_{\text{Zr}}}{m \Delta H_{\text{BMG}}} & \lg(d_{p1}/s) \leq -3.18 \\ \frac{m_1 m(d_{p1}/s)^{0.72} \times 10^{0.22} \times \Delta H_{\text{Zr}}}{m \Delta H_{\text{BMG}}} & \lg(d_{p1}/s) > -3.18 \end{cases} \quad (22)$$

式中: m_1 为 Zr 在 $\text{Zr}_{62.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_{14.5}\text{Ni}_{14}\text{Al}_6$ 非晶合金中的质量分数, ΔH_{BMG} 为 $\text{Zr}_{62.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_{14.5}\text{Ni}_{14}\text{Al}_6$ 非晶合金的氧化焓。

图 12 为 $\text{Zr}_{62.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_{14.5}\text{Ni}_{14}\text{Al}_6$ 非晶合金破片的反应程度-撞击速度关系和反应程度-冲击压力关系。可以看出, 随着撞击速度、冲击压力上升, 材料的反应程度也逐步提高, 理论计算结果与实验结果较为吻合, 表明冲击破碎燃烧模型可较好地阐释 $\text{Zr}_{62.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_{14.5}\text{Ni}_{14}\text{Al}_6$ 非晶合金破片冲击破碎反应的物理过程和反应机制。

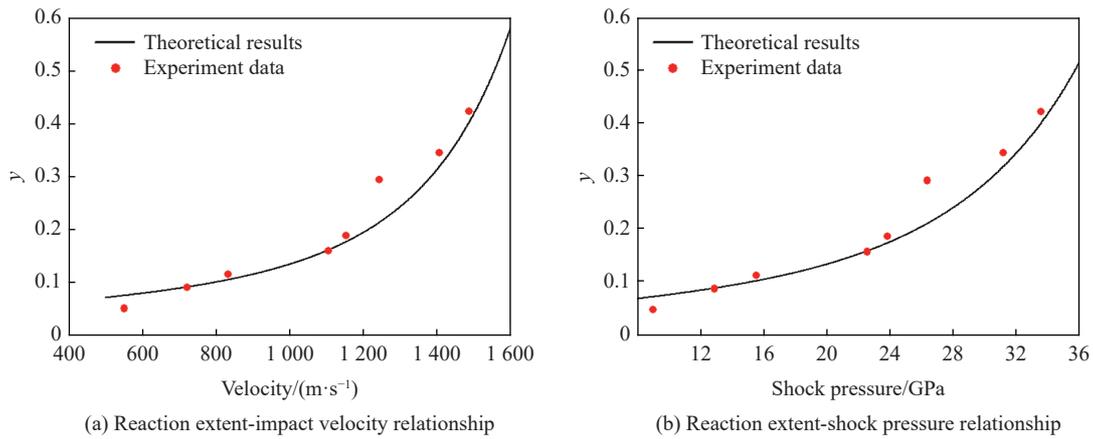


图 12 反应深度与冲击速度、冲击压力关系的实验与理论计算结果对比

Fig. 12 Comparison between experimental results and theoretical results of relationships among reaction extent, impact velocity and shock pressure

3 结 论

(1) 材料冲击释能反应规律为: 随着撞击速度提高, $Zr_{62.5}Nb_3Cu_{14.5}Ni_{14}Al_6$ 非晶合金破片的反应程度逐渐提高, 其反应程度表现出 2 种特征的速度相关性, 低速时, 反应程度随速度提升而缓慢增加, 高速时, 反应程度随速度提升而急剧增加。

(2) 材料冲击破碎反应机制为: 破片撞击目标产生冲击波, 冲击波在破片内的传播使材料处于高温状态; 破片-靶板界面材料处于高压状态, 局部压力大于破片强度, 从断裂力学角度考虑, 破片局部累积的弹性应变能大于其断裂表面能, 导致破片变形、破碎; 达到着火条件的碎片与空气中的氧气发生燃烧反应(主要燃烧产物为 ZrO_2), 释放能量。破片撞击速度为控制碎片温度、碎片粒径分布、破片反应程度的关键控制变量。

(3) 建立了 $Zr_{62.5}Nb_3Cu_{14.5}Ni_{14}Al_6$ 非晶合金破片冲击破碎反应理论模型, 该模型在 500~1 600 m/s 速度范围内能较好地解释冲击作用下 $Zr_{62.5}Nb_3Cu_{14.5}Ni_{14}Al_6$ 非晶合金破片的反应规律, 理论计算与实验结果吻合度较高。

参考文献:

- [1] LUO P G, WANG Z C, JIANG C L, et al. Experimental study on impact-initiated characters of W/Zr energetic fragments [J]. *Materials and Design*, 2015, 84: 72–78. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.06.107.
- [2] WANG C T, HE Y, JI C, et al. Investigation on shock-induced reaction characteristics of a Zr-based metallic glass [J]. *Intermetallics*, 2018, 93: 383–388. DOI: 10.1016/j.intermet.2017.11.004.
- [3] WEI H Y, YOO C S. Dynamic responses of reactive metallic structures under thermal and mechanical ignitions [J]. *Journal of Materials Research*, 2012, 27(21): 2705–2717. DOI: 10.1557/jmr.2012.302.
- [4] WEI H Y, YOO C S. Dynamic structural and chemical responses of energetic solids [J]. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 2012, 1405: 62–71. DOI: 10.1557/opl.2012.59.
- [5] JI C, HE Y, WANG C T, et al. Effect of dynamic fragmentation on the reaction characteristics of a Zr-based metallic glass [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019, 515: 149–156. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.04.022.
- [6] GRADY D E. Fragment size distributions from the dynamic fragmentation of brittle solids [J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2008, 35(12): 1557–1562. DOI: 10.1016/j.ijimpeng.2008.07.042.
- [7] GRADY D E. Length scales and size distributions in dynamic fragmentation [J]. *International Journal of Fracture*, 2010, 163(1/2): 85–99. DOI: 10.1007/s10704-009-9418-4.

- [8] ZHANG X F, SHI A S, QIAO L, et al. Experimental study on impact-initiated characters of multifunctional energetic structural materials [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(8): 083508. DOI: 10.1063/1.4793281.
- [9] 谭华. 实验冲击波物理导引 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2007: 4–87.
TAN H. Introduction to experimental shock-wave physics [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007: 4–87.
- [10] ZHANG X F, SHI A S, ZHANG J, et al. Thermochemical modeling of temperature controlled shock-induced chemical reactions in multifunctional energetic structural materials under shock compression [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(12): 123501. DOI: 10.1063/1.4729048.
- [11] 张云峰. Zr 基非晶合金破片特性及毁伤机理研究 [D]. 石家庄: 陆军工程大学, 2020: 29–84.
- [12] MOHAN S, TRUNOV M A, DREIZIN E L. Heating and ignition of metal particles in the transition heat transfer regime [J]. *Journal of Heat Transfer*, 2008, 130(10): 104505. DOI: 10.1115/1.2945881.
- [13] PHUOC T X, CHEN R H. Modeling the effect of particle size on the activation energy and ignition temperature of metallic nanoparticles [J]. *Combustion and Flame*, 2012, 159(1): 416–419. DOI: 10.1016/j.combustflame.2011.07.003.
- [14] MOHAN S, TRUNOV M A, DREIZIN E L. On possibility of vapor-phase combustion for fine aluminum particles [J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156(11): 2213–2216. DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.08.007.
- [15] HUANG Y, RISHA G A, YANG V, et al. Effect of particle size on combustion of aluminum particle dust in air [J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156(1): 5–13. DOI: 10.1016/j.combustflame.2008.07.018.
- [16] 张云峰, 罗兴柏, 李晨, 等. 锆、铝颗粒活化能尺寸效应的理论模型 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2020, 49(12): 4097–4102.
ZHANG Y F, LUO X B, LI C, et al. Analytical model for size effect of activation energy of zirconium and aluminum particles [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2020, 49(12): 4097–4102.
- [17] MAGLIA F, ANSEMI-TAMBURINI U, GENNARI S, et al. Dynamic behaviour and chemical mechanism in the self-propagating high-temperature reaction between Zr powders and oxygen gas [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3(3): 489–496. DOI: 10.1039/B005678M.

(责任编辑 王小飞)