

文章编号: 1006-9941(2024)04-0387-10

铸态 TiZrNbV 难熔高熵合金的层裂行为

陈荣, 马荣, 王峥, 任柯融, 张思源, 田占东

(国防科技大学理学院, 湖南长沙 410073)

摘要: 为研究高应变率下铸态 TiZrNbV 难熔高熵合金的层裂行为, 获取准确的动态本构参数。采用 20 mm 一级轻气炮平板撞击实验研究了铸态 TiZrNbV 难熔高熵合金的层裂特性, 对回收试样进行扫描电镜分析, 从微观角度获得了铸态 TiZrNbV 高熵合金在不同应变率下的层裂特性, 并基于层裂实验自由面速度历史曲线标定得到了铸态 TiZrNbV 高熵合金的 GTN-JC 本构模型参数。结果表明, TiZrNbV 难熔高熵合金的层裂强度随着加载应变率和平台应力的增加而增加, 其值为 0.93~2.23 GPa; 回收试样的几何必要位错密度随着加载速度的提高显著增加。所得参数在模拟铸态 TiZrNbV 高熵合金层裂行为方面表现良好, 模拟结果中自由面速度曲线在第一次拉伸阶段前均较为吻合, 可以满足对试样层裂破坏的动态分析, 能为铸态 TiZrNbV 高熵合金的工程应用提供参考。

关键词: 难熔高熵合金; 层裂; 参数反演; GTN-JC; 平板撞击

中图分类号: TJ55; O341

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2023133

0 引言

易氧化难熔高熵合金 (Refractory High Entropy Alloy, RHEA) 是一种新型的含能结构材料, 综合了 Ti、Zr 等易氧化金属的高燃烧热特性和高熵合金的高强度特性。TiZrNbV 高熵合金^[1-4]是由 Ti、Zr、Nb、V 4 种低密度难熔元素在近似等原子浓度下制备而成的新型难熔高熵合金, 它主要由较为稳定的体心立方 (Body Centered Cubic, BCC) 相组成。TiZrNbV 系难熔高熵合金表现出一系列优异的特性, 如超高的韧性、延伸率等等^[5-8]。TiZrNbVAI 高熵合金通过热锻后再进行高温退火, 其断裂应变达到 20%^[7]; 进一步通过化学短程序设计, 可以在保持较高 GPa 级拉伸强度的同时获得 50% 的断裂应变^[5]。前期研究表明, HfZrTiTa_{0.53}^[9] 和 TiZrNbV^[10] 难熔高熵合金在高速冲击过程中可发生剧烈燃烧, 发生氧化反应生成氧化物, 并释放出大量热

能, 具有良好的冲击释能特性。要实现难熔高熵合金在破片战斗部中的应用必须考虑破片在爆轰产物驱动加速过程中的完整性问题。目前爆轰驱动下破片公认的宏观损伤模式主要有: (1) 爆轰产生的高温高压作用所导致的破片挤压变形和材料软化导致的压缩破坏; (2) 内部稀疏波的相互作用所导致的破片拉伸断裂破坏。其中, 第一种宏观损伤模式一般由破片材料的压缩性能和热力学特性所主导, 压缩性能越好, 变形程度越小, 破片剩余厚度也越大。第二种宏观失效模式是由于爆轰波作用于破片所产生的压缩波进行传播时, 在破片自由面反射形成稀疏波所导致的层裂和破碎现象。当稀疏波强度超过材料破坏要求的阈值并且作用时间足够长时, 破片即可发生层裂导致提前破碎, 降低破片的完整率, 进而影响整体毁伤效果。因此研究铸态 TiZrNbV 难熔高熵合金的层裂行为是其工程应用的基础。

材料中两个运动方向相反的稀疏波相遇, 稀疏波叠加瞬间拉伸应力达到材料的破坏极限时, 材料内部瞬间形成的层状裂纹称为层裂。早在 1914 年, Hopkinson 等^[11-13]就在炸药爆炸相关实验中观测到了层裂现象, 鉴于层裂在诸多工程问题中的重要应用, 长期以来受到科研工作者的广泛关注。在高熵合金层裂行为方面, 王海民等^[14-15]采用一级轻气炮设备对

收稿日期: 2023-06-25; 修回日期: 2023-08-17

网络出版日期: 2023-10-23

基金项目: 国家自然科学基金(12072369), 湖南省杰出青年基金项目(2022JJ10058)

作者简介: 陈荣(1981-), 男, 副教授, 主要从事材料动态力学响应研究。

通信联系人: 田占东(1978-), 男, 副教授, 主要从事毁伤效应数值模拟研究。e-mail: sweetzd@163.com

引用本文: 陈荣, 马荣, 王峥, 等. 铸态 TiZrNbV 难熔高熵合金的层裂行为[J]. 含能材料, 2024, 32(4):387-396.

CHEN Rong, MA Rong, WANG Zheng, et al. Spalling Behavior of As-cast TiZrNbV Refractory High Entropy Alloy[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(4):387-396.

Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀高熵合金的动态层裂损伤进行了研究,发现在动态加载下高熵合金的孔洞成核点集中在基体部分,在基体中发生孔洞成核、发展形成裂纹的整个破坏过程,且裂纹会避开高阻抗的马氏体区域。Xie等^[16]利用双层靶实验技术研究了在Cantor高熵合金(CrMnFeCoNi高熵合金)内部加氢原子对其动态层裂强度的影响,发现在Cantor合金内部加氢原子可以使材料内部孔洞平均尺寸更小,在合金内部形成了空位-H聚合物,减少实际空位数目,促进层错和孪晶形成,抑制位错,减缓微孔生长速度,提高Cantor合金的层裂强度。杜欣等^[17]利用分子动力学方法对不同晶体取向的Cantor合金的冲击过程与层裂强度进行了模拟研究,发现当冲击速度到达弹性波与塑性波双波分离时刻时,自由面曲线上峰值速度会降低,层裂强度大幅下降,在自由面速度曲线上出现热尖峰,一定程度上降低由最大拉应力计算所得层裂强度。层裂发生初期,试样内部产生较多位错和无序结构,孔洞开始成核,由于时间较短,试样近似处于绝热状态,部分区域温度升高,超过其熔点,导致区域发生非晶化,进而降低材料的层裂强度。Hawkins等^[18]对不同Al含量的FeCrMnNi高熵合金的层裂响应进行了研究,发现静层裂强度与材料内部的铁素体项有关,在奥氏体附近的铁素体较高时,基体内部的孔洞成核点更多,平均每个孔洞扩展量减小,最终材料的动态层裂强度偏高。综上,现有研究大多为Cantor高熵合金等材料,对于含能结构材料的易氧化难熔高熵合金研究较少,为实现铸态TiZrNbV难熔高熵合金的工程应用,需要开展其层裂行为研究。

为此,本研究采用20 mm一级轻气炮平板撞击实验测试了TiZrNbV高熵合金的层裂特性,获得了层裂强度、Hugoniot弹性极限、塑性应变率等参数,并对回收试样进行了金相分析。基于自由面速度历史,并结合文献结果标定得到了TiZrNbV高熵合金的GTN-JC本构模型参数。

1 铸态TiZrNbV层裂实验研究

1.1 原料与仪器

纯度≥99.95%的Zr块采购自北京中金研新材料科技有限公司,纯度≥99.99%的Ti箔采购自湖南湘投金天钛金属股份有限公司,纯度≥99.99%的Nb箔采购自长沙南方钽铌有限责任公司,纯度≥99.99%的V块采购自北京兴荣源科技有限公司。

样品制备采用沈阳科学仪器研制中心研制的DHL-1250真空电弧熔炼炉,层裂实验在国防科技大学爆炸与冲击动力学实验室自研的20 mm一级轻气炮上完成。

Xpert Pro MPD型X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD),配备有HKL型电子背散射探头的Hitachi S-3400N型场发射扫描电子显微镜进行电子背散射衍射分析(Electron Backscattered Diffraction, EBSD)。Thermo Scientific公司的分析型聚焦离子束扫描电子显微镜(Focused Ion Beam Scanning Electron Microscopy, FIB-SEM)。

1.2 样品制备

研究采用真空电弧熔铸方法制备了等摩尔比的TiZrNbV难熔高熵合金(简称TiZrNbV-RHEA)。制备流程为:(1)将原材料清洗并干燥后称重;(2)清洗真空电弧熔炼炉;(3)抽真空,注入保护氩气;(4)引弧熔炼;(5)翻转熔炼5次并在熔炼时进行磁搅拌;(6)将熔锭转移至吸铸坩埚上部,样品快速熔化后进入吸铸模具成型。详细制备细节参见文献[19-21]。铸造完成后,加工成直径10 mm、厚度2 mm的试样。

1.3 结构观测

原始样品采用XRD进行结构分析并进行了EVS D分析。需要进行微观表征的试样依次用200,400,800,1500,2000目的砂纸进行打磨,再用酒精对表面进行清洗并烘干。采用D8聚焦X射线衍射仪对合金的结构进行分析,XRD实验参数为:X射线源为CuK α X射线管(波长=0.1542 nm)工作电压40 kV,工作电流为40 mA,扫描角度 2θ 范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度为 $6^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。

对于EBSD观测样品,将TiZrNbV-RHEA试样用冷镶料进行镶样处理,再依次采用120、400、800、1200、1500、2000和2500目的水磨砂纸对合金表面进行抛磨处理,最后用60%甲醇+34%正丁醇+6%高氯酸的电解液对其进行电解抛光处理,处理后试样采用扫描电子显微镜进行EBSD分析。

回收样品微观结构表征采用FIB-SEM。

1.4 层裂实验方法

层裂实验基于TU0无氧铜(Oxygen-free copper, OFC)飞片撞击高熵合金靶板实验进行。实验的装配示意图如图1所示,实验采用与TiZrNbV高熵合金声阻抗参数相近的无氧铜作为飞片,通过聚碳酸酯弹托来对其进行加载。无氧铜飞片尺寸为直径10 mm、厚度1 mm,通过改变气压调整飞片速度,速度范围为 $200\sim 710\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,飞片的速度通过磁测速装置进行测

量。通过聚碳酸酯靶架固定在靶室内正对炮口处合适的位置,背板面正中心处安装光纤线,另一端连接激光位移干涉仪(Displacement Interferometer System for Any Reflector, DISAR)系统,通过分析试样背板面自由面速度变化对试样内部层裂行为进行分析。

依据冲击波理论^[22],得到飞片与试样作用后波系

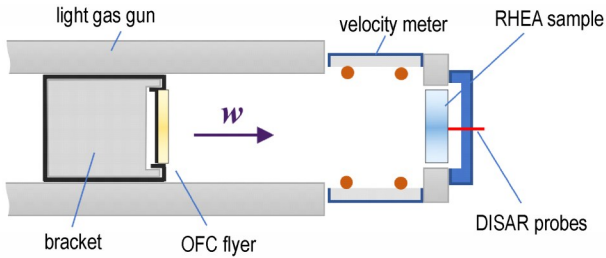


图1 非对称碰撞层裂实验装配示意图

Fig.1 Assembly diagram of spalling experiment subjected to asymmetric impact

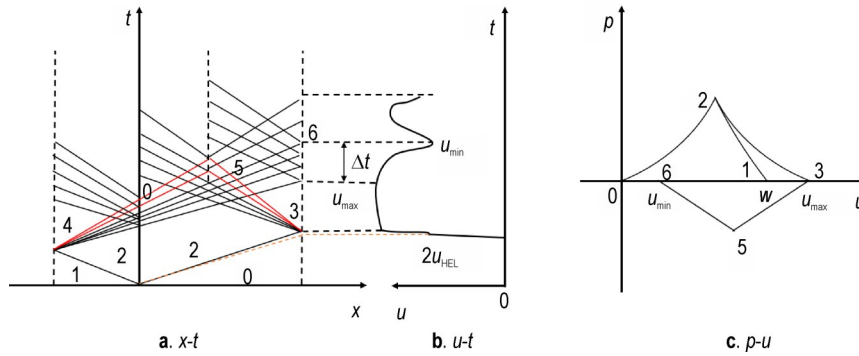


图2 非对称碰撞层裂实验原理图

Fig.2 Schematic diagram of spalling experiment subjected to asymmetric impact

由于研究采用铜飞片撞击 TiZrNbV-RHEA 靶板试样,撞击过程中试样先达到其 Hugoniot 弹性极限(Hugoniot elastic limit, HEL),如图 2 所示。材料的 HEL 可由式(1)计算得到^[22]:

$$HEL = \rho_2 C_L u_{HEL} \quad (1)$$

式中, $\rho_2=6.449 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 为 TiZrNbV-RHEA 靶板的密度; $C_L=5.108 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, 为常态下样品的纵波声速, u_{HEL} 取法见图 2。

根据冲击波基本理论^[22],加载压力可以由靶板自由面速度历史的峰值结合材料状态方程参数得到。根据自由面速度倍增定律,右行冲击波的波后质点速度为 $u_2=u_{max}/2$,结合冲击波关系式可以得到撞击压力峰值:

$$p_2 = \rho_2(C_2 + s_2 \cdot u_2)u_2 \quad (2)$$

式中, $C_2=4.337 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, $s_2=1.066$ 为铸态 TiZrNbV-RHEA 的状态方程参数^[20]。

图与其对应的压力-速度图,如图 2 所示。在加载过程中,飞片与试样的高速碰撞后在二者内分别产生了右传和左传冲击压缩波,波后为状态 2,在压缩波到达两端自由面后发生反射,形成两束方向交汇的拉伸稀疏波,交汇区域为状态 5,如图 2a 所示。在试样右侧自由面反射会导致试样右端自由面速度从 0 增加至 u_{max} ,如图 2b。图 2c 为与 $x-t$ 图对应的 $p-u$ 图,其中 u_{max} 为状态 3 的速度 u_3 。两束稀疏波在试样内交汇形成拉伸作用区,如果拉伸应力未超过材料的抗拉强度,左传的稀疏波会将试样自由面速度卸载至 0;如果材料的抗拉强度较小,在拉伸应力超过材料抗拉强度时,在试样内部形成裂纹,试样发生层裂,在试样内部形成新的自由面;同时,已经传过去的右传稀疏波使得试样右端自由面速度逐渐降低。此后的部分拉伸波会被裂纹阻挡,再次反射的压缩波在试样端面反射导致自由面速度从 u_{min} 发生回跳。

Romanchenko 等^[23-24]考虑层裂片厚度对层裂过程的影响,给出层裂强度计算公式为:

$$\sigma_{sp} = \frac{1}{2} \rho_2 C_L (u_{max} - u_{min}) \frac{1}{1 + C_L/C_b} + \frac{h_{sp}}{2} \frac{d\sigma}{dt} \left(\frac{1}{C_b} - \frac{1}{C_L} \right) \quad (3)$$

式中, h_{sp} 为层裂片的厚度, mm; u_{max} 和 u_{min} 分别为自由面速度的最大值和最小值, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; 如图 2b 所示。 $\frac{d\sigma}{dt}$

为应力率:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{1}{2} \rho_2 C_L (u_{max} - u_{min}) / \Delta t \quad (4)$$

式中, Δt 为自由面速度由 u_{max} 下降到 u_{min} 的时间, μs , 如图 2b 所示。试样在加载过程中的拉伸应变率为^[25]:

$$\dot{\epsilon}_t = \frac{u_{max} - u_{min}}{2C_L \cdot \Delta t} \quad (5)$$

试样在拉伸过程中的再加速度 α_r 可以表征层裂试样自由面速度下降阶段自由面质点速度的变化

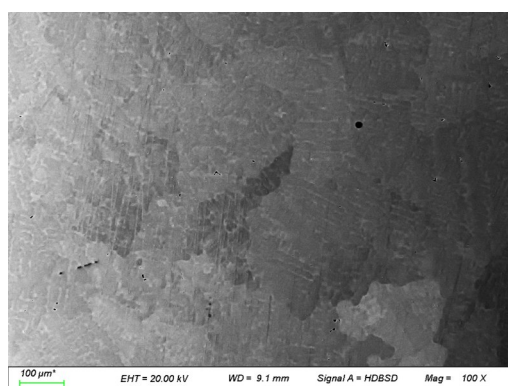
率为^[25]:

$$\alpha_r = \frac{u_{\max} - u_{\min}}{\Delta t} \quad (6)$$

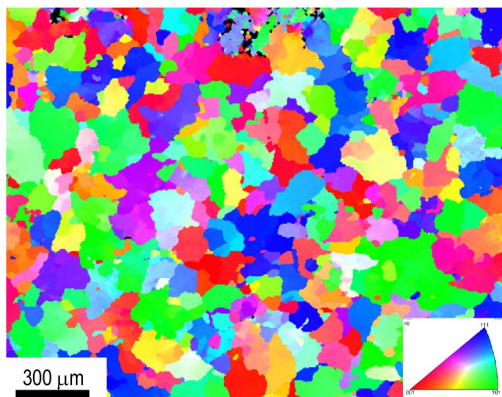
1.5 实验结果与讨论

1.5.1 原始样品微观结构

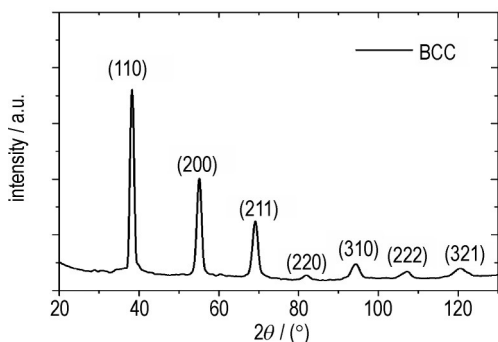
运用EBSD技术对原始试样晶粒尺寸进行分析,典型结果如图3所示。图3a为铸态TiZrNbV-RHEA的SEM-背散射电子(Back Scattered Electron, BSE)图像,合金中近毫米的范围内未见明显衬度,说明其中元



a. SEM



b. EBSD/IPF



c. XRD

图3 TiZrNbV-RHEA的SEM图、EBSD/IPF图及XRD图

Fig.3 SEM, EBSD/IPF and XRD graph of the TiZrNbV-RHEA sample

素在毫米/微米尺度内分布均匀,同时可以发现合金内部存在极少量的不规则圆形或长圆形初始孔洞。此外,图3a中的中部及右下方还可以发现明显的不规则、粗糙晶界分布,这不同于传统合金的规则、平滑晶界,这种粗糙晶界的形成是由于TiZrNbV体系合金易形成仅在透射电镜下才能观测到的纳米级析出相^[26]。图3b表明,试样内部晶粒取向随机分布,试样平均晶粒尺寸为208.58 μm。XRD分析结果如图3c,通过Jade 6软件将实验所得峰值分布与库文件中峰值分布比对,前三个峰值(110)(200)和(211)的匹配结果表明,所测合金为单一的BCC结构。

1.5.2 回收试样微观结构

采用FIB-SEM系统对层裂实验回收TiZrNbV-RHEA样品内部的几何必要位错密度(Geometrically Necessary Dislocation, GND)进行分析,结果如图4所示。从图4中可以看出,试样中心有明显的层裂区域,在晶界和晶内分布着大量的孔洞,由于这些孔洞,形成了沿晶、穿晶和混合型裂纹。在飞片加载速度为207 m·s⁻¹时,试样中的几何必要位错密度较小,仅层裂位置附近存在低密度的位错。随着撞击速度的增加,回收试样的几何必要位错密度逐渐增加,除了主裂纹外,微裂纹处也存在大量的位错,而且裂纹和孔洞周围存在严重的应力集中,表明这些区域经历了较大的塑性变形。当飞片速度达到702 m·s⁻¹时,回收试样截面到处都观察到位错。

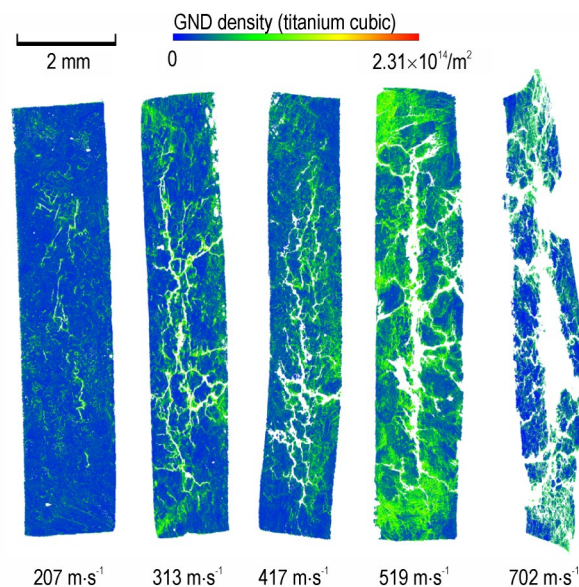


图4 不同加载速度下TiZrNbV-RHEA金回收试样几何必要位错密度

Fig.4 GND density maps of TiZrNb-RHEA recovery samples under different loading velocities

1.5.3 层裂强度

为了考察 TiZrNbV-RHEA 的工程应用前景,分析其不同加载条件下的层裂强度,研究共开展了 6 组层裂实验,并与文献结果进行比较分析,如表 1 所示。 w 为实验测得的飞片撞击速度, u_2 为右行冲击波的波后质点速度, HEL 、 p_2 、 σ_{sp} 、 $\dot{\epsilon}_t$ 和 a_t 的计算方法见公式(1)~(6)。从表 1 可以看出,撞击压力峰值和层裂强度均随着飞片撞击速度的增加而增加,在撞击压力峰值未达到 HEL 时试样就出现了层裂现象。其中 1#~6# 为本研究试验结果,SP#1~SP#6 为文献[21]中表 2 的结果,与本研究所用试样为同一批次。需要说明的是,文献[21]采用非对称碰撞的方法计算撞击压力 p_2 ,为统一比较,本研究采用式(2)重新进行了计算。

表 1 TiZrNbV-RHEA 平板撞击层裂实验结果及与文献[21]结果比较

Table 1 Experimental results of spalling experiment subjected to plate impact for TiZrNbV-RHEA and comparison with the results from Ref.[21]

No.	w / $m \cdot s^{-1}$	u_2 / $m \cdot s^{-1}$	HEL / GPa	p_2 / GPa	σ_{sp} / GPa	$\dot{\epsilon}_t$ / $10^5 s^{-1}$	a_t / $10^9 m \cdot s^{-2}$
1#	207	107	-	3.07	1.50	0.675	0.585
2#	250	137	-	3.96	0.93	0.611	0.530
3#	315	173	4.06	5.04	1.43	0.654	0.568
4#	515	282	4.35	8.43	2.23	1.46	1.27
5#	646	353	4.57	10.73	2.14	1.41	1.22
6#	666	363	4.60	11.06	1.75	0.616	0.534
SP#1 ^[21]	313	175	4.12	5.11	1.84	1.33	1.16
SP#2 ^[21]	417	233	4.18	6.89	1.86	1.52	1.32
SP#3 ^[21]	519	290	4.38	8.69	2.04	1.47	1.28
SP#4 ^[21]	580	323	4.49	9.75	2.01	1.45	1.26
SP#5 ^[21]	610	344	4.56	10.43	2.11	2.01	1.74
SP#6 ^[21]	702	391	4.69	11.99	2.03	1.67	1.45

Note: w is the impact velocity. u_2 is the particle velocity of the shock wave. HEL is the Hugoniot elastic limit. p_2 is the loading pressure. σ_{sp} is the spalling strength. $\dot{\epsilon}_t$ is the tensile loading strain rate. a_t is the e-acceleration.

图 5 为层裂实验中 DISAR 测得的 TiZrNbV-RHEA 试样的自由面中心质点速度历史图,试样在加载过程中发生了层裂。可以看出,加载平台宽度较为相近,约为 $0.35 \mu s$;随着加载速度的增加,试样内部的冲击峰值压力从 3.07 GPa 增加到 11.99 GPa。TiZrNbV-RHEA 试样的 HEL 值为 4.06~4.69 GPa,层裂强度随着加载应变率和平台应力的增加而增加,其值为 0.93~2.23 GPa。采用最小二乘法拟合得到层裂强度随平台应力的变化关系为:

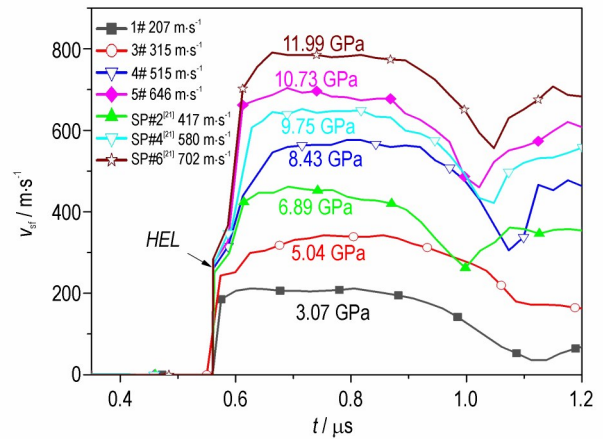


图 5 不同撞击速度下的 TiZrNbV-RHEA 的自由面质点速度历史

Fig.5 Particle velocity histories on the free surface of TiZrNbV-RHEA under different impact velocities

$$\sigma_{sp} = 1.11 + 0.0898p_2 \quad (8)$$

说明,式(8)中的系数为量纲相关,使用时层裂强度 σ_{sp} 和平台应力 p_2 均以 GPa 为单位。

2 层裂破坏过程数值模拟研究

2.1 模型的建立

微观结果表明,材料的层裂是微孔洞扩展的结果。为了模拟破坏过程,研究采用包含 Johnson-Cook 破坏准则的 Gurson-Tvergaard-Needleman (GTN) 模型 (GTN-JC)^[27] 对 TiZrNbV-RHEA 的层裂特性进行仿真研究。一方面,它具有原 GTN 模型的优势,可以很好模拟材料内部微孔洞的成核、生长和汇合,适用于描述多孔材料的损伤和破坏行为;另一方面,引入 JC (Johnson-Cook) 失效判据,克服了原 GTN 模型模拟效果受限于材料三轴应力状态和未考虑应变率效应的不足,适用于描述一维应变加载下材料的层裂行为。Gurson 流动方程为^[28-30]。

$$\Phi(\sigma_{ij}, \sigma_s, f) = \frac{\sigma_M^2}{\sigma_Y^2} + 2q_1 f^* \cosh\left(\frac{3}{2} q_2 \frac{\sigma_H}{\sigma_Y}\right) - 1 - (q_1 f^*)^2 \quad (9)$$

其中, σ_M 是材料的 von Mises 等效应力, MPa; σ_H 是材料受到的平均应力, MPa; σ_Y 是材料的流动应力(屈服应力), MPa。 q_1 和 q_2 为拟合系数, f^* 为修正后的微孔洞体积分,均为无量纲量。Johnson-Cook 破坏应变定义为^[27]:

$$\epsilon_f = \left[D_1 + D_2 \exp\left(D_3 \frac{\sigma_H}{\sigma_M}\right) \right] (1 + D_4 \ln \dot{\epsilon}) \quad (10)$$

其中 D_1, D_2, D_3 和 D_4 为 Johnson-Cook 破坏参数,均为无量纲量。

考虑到模型为对称模型,为节约算力、简化计算,建立 1/4 对称有限元模型,模型尺寸与实验尺寸一致,如图 6 所示。该模型关于 XOY 和 XOZ 平面对称。飞片的冲击方向与 x 轴正方向相同。采用拉格朗日六面体网格划分法生成有限元模型,飞片 15 万个单元,难熔高熵合金样品有 30 万个单元。二者之间的接触设定为 *CONTACT_AUTOMATIC_SURFACE_TO_SURFACE。飞片为无氧铜,采用 Johnson-Cook 本构模型结合 Gruneisen 状态方程进行模拟,相关材料参数见表 2。

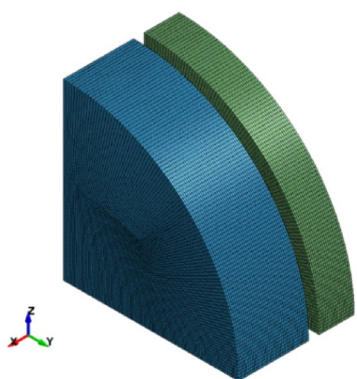


图 6 TiZrNbV-RHEA 层裂实验有限元模型

Fig. 6 Finite element model of spalling experiment for high entropy alloy TiZrNbV-RHEA

表 2 无氧铜 Johnson-Cook 本构^[31]和 Gruneisen 状态方程参数^[32-33]

Table 2 Johnson-Cook Constitutive parameters^[31] and Gruneisen Equation of State Parameters^[32-33] of OFC

ρ_1	A	B	n	C	m	C_0	s	γ_0	A
$/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$/\text{MPa}$	$/\text{MPa}$				$/\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$			
8.932	90	292	0.31	0.025	1.09	3.910	1.510	1.97	0

Note: ρ_1 is the density of OFC. A, B, n, C, m are Johnson Cook Constitutive parameters. $C_0, s, \gamma_0,$ and A are Gruneisen Equation of State Parameters.

表 3 TiZrNbV-RHEA 基本力学参数

Table 3 Main mechanical parameters of TiZrNbV-RHEA

$\rho_2/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	E/GPa	ν	K/GPa	G/GPa
6.449	89.66	0.38	124.52	32.48

Note: ρ_2 is the density of TiZrNbV-RHEA. E is the elastic modulus. ν is Poisson's ratio. K is the Bulk modulus, and G is the shear modulus.

表 4 TiZrNbV-RHEA 的 GTN-JC 本构参数

Table 4 GTN-JC Constitutive parameters of TiZrNbV-RHEA

σ_y/MPa	N	q_1	q_2	ϵ_n	S_n	f_0	f_N	f_c	f_f	D_1	D_2	D_3	D_4	L_1	L_2
1009	4.365	1.5	1.0	0.45	0.256	0.001	0.0044	0.0074	0.0251	-0.2531	3.335	-1.3874	0.295	0	1

Note: The meaning of symbols can be found in formulas (9) and (10).

2.2 基于层裂数据材料参数标定

根据实验结果采用自适应模拟退火 (Adaptive simulated annealing, ASA) 算法^[34]对 GTN-JC 本构参数进行拟合,得到 TiZrNbV 高熵合金本构参数如表 4 所示。

拟合结果与实验结果比较见图 7。图 7a 为典型加载速度下自由面速度比较,从结果可以看出,在上述加载条件下,实验曲线与模拟曲线在第一个速度平台区以及后续的速度下降和回弹时刻均吻合较好。飞片速度为 $580\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,仿真得到的自由面速度差 $\Delta v = u_{\max} - u_{\min}$ 是 $228\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,实验得到的 Δv 是 $225\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$;飞片速度为 $610\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,仿真得到的 Δv 是 $230\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,实验得到的 Δv 是 $235\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。说明模型参数准确,能较好地模拟层裂过程。图 7b 为不同加载应力条件下层裂强度的比较,层裂强度随加载应力增加成近似线性增长。总体上,实验与仿真吻合较好。但在实验弹速为 $250\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,加载应力为 4.11 GPa 时,以及实验弹速为 $666\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,加载应力为 11.78 GPa 时,层裂强度都显著偏低。弹速为 $250\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时误差的可能原因是低速条件下飞片飞行姿态保持情况偏差导致的非对称碰撞。弹速为 $666\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时误差的可能原因是在较高的压缩加载应力在材料中产生了大量微观损伤,导致实验测得的层裂强度下降。

2.3 层裂试样内部损伤发展规律

为分析层裂过程中样品内部的应力波发展传播规律,研究采用所标定参数对层裂过程进行了模拟仿真,结果如图 8 所示。图 8 给出了飞片速度 $580\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $610\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 下 TiZrNbV-RHEA 试样内部压力分布随时间变化的规律。由图 8a 可以看出, $t=0.18\text{ }\mu\text{s}$ 时刻,无氧铜飞片与高熵合金试样发生碰撞,在试样内部产生了右传压缩波;在 $t=0.61\text{ }\mu\text{s}$ 时,压缩波到达自由面发生反射; $t=0.64\text{ }\mu\text{s}$ 时,出现部分拉伸区域,同时在试样外围出现边侧稀疏波的影响,使得试样边缘部分压力降低。 $t=0.82\text{ }\mu\text{s}$ 时刻应力波与稀疏波叠加,靶板近边缘处发生破坏,裂缝向靶板中间发展,在 $t=0.88\text{ }\mu\text{s}$ 时刻到达试样中心,试样发生层裂。由图 8b 可以看出,飞片速度 $580\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $610\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 2 种工况模拟结果中

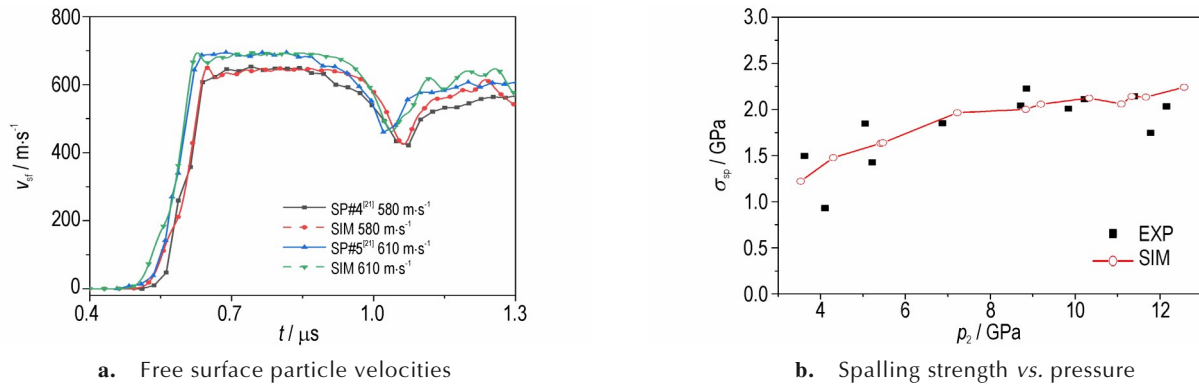


图7 实验和仿真结果对比
Fig.7 Comparison between experimental and simulation results

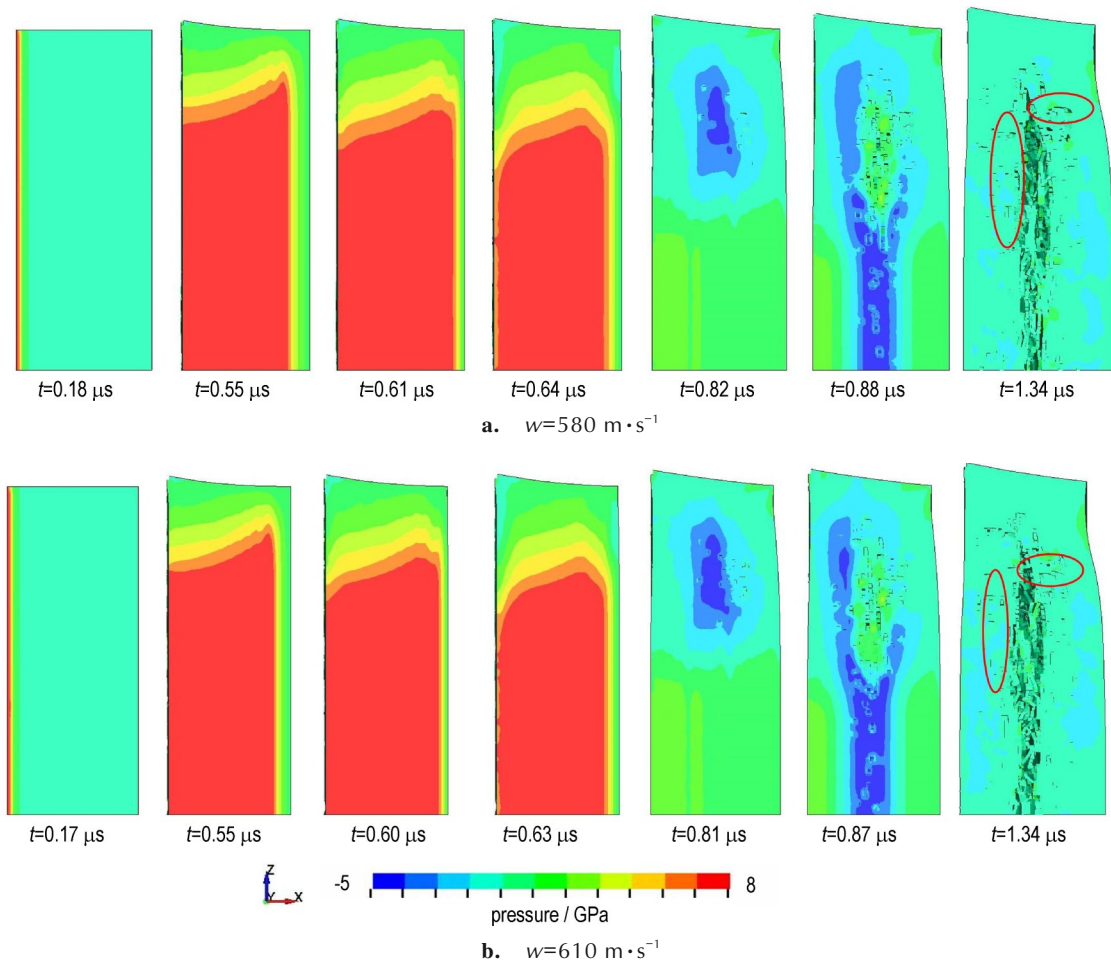


图8 不同速度下试样内部压力云图
Fig.8 Pressure wave propagation inside the sample under different impact velocities

试样发生失效时间与压力云图相差不大,而且首次失效区域均在靠近边缘位置处。此处为试样的边侧稀疏波与左传拉伸波的叠加波区,在加载过程中首先开始受拉,当满足失效条件时,单元失效,网格删除,裂纹在试样内部从边缘处向中心传播,最终形成层裂,对应着自由面速度的回弹。另外, $t=1.34 \mu\text{s}$ 时,随着侧向稀

疏波的传播,试样内部还会出现沿轴向的裂纹,如图 8a 和图 8b 中圆圈位置处,说明加载过程中试样不仅仅会发生层裂,同时还会有其他方向的裂纹与层裂主裂纹相连接。

为进一步分析样品层裂过程中的损伤发展,图 9 给出了飞片速度为 $580 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的层裂实验有限元模型

内部孔洞体积分数 f 随时间的变化云图。由图 9 中可以看出, 在冲击压缩阶段, $t=0.18\sim 0.61\ \mu\text{s}$ 时, 孔洞体积减小, 材料被压密。 $t=0.82\ \mu\text{s}$ 之后由于试样边缘处出现反射拉伸波导致单元受拉, 孔洞体积分数开始增长, 同时部分单元由于累积损伤达到破坏极限发生失效。由 $t=0.82\ \mu\text{s}$ 孔洞体积分数可以明显看出, 累积损伤先于孔洞达到失效阈值, 随后裂缝处的孔洞明显增长。

进一步对比不同加载速度下试样内部的损伤分布, 图 10 给出了计算时间 $t=1.6\ \mu\text{s}$ 时刻不同加载速度下的试样 J-C 损伤云图。由图 10 可以看出, 损伤主要分布在试样发生层裂的区域附近, 且损伤的发展趋势与图 4 所示试样几何必要位错密度相同。在撞击速度

为 $207\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 试样的层裂现象并不明显, 裂纹宽度较窄并主要分布在试样中部受拉区域和近边缘稀疏波与反射波的叠加区域, 由于试样内部的损伤累积较小, 两处的裂缝没有完全贯通。当撞击速度为 $313\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 两处的裂缝连接, 试样出现层裂。对比可知, 随飞片速度增加, 试样在更大区域范围内产生塑性变形累积损伤, 裂缝宽度逐渐增大且沿 Z 方向逐渐贯通, 裂缝长度逐渐增加。当飞片速度达到 $702\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 损伤累积的微裂纹逐渐向靶板自由面及撞击面发展, 试样变形更严重且更加破碎。这与图 4 得到的结果一致。

3 结论

研究了铸态 TiZrNbV-RHEA 的层裂行为, 基于实

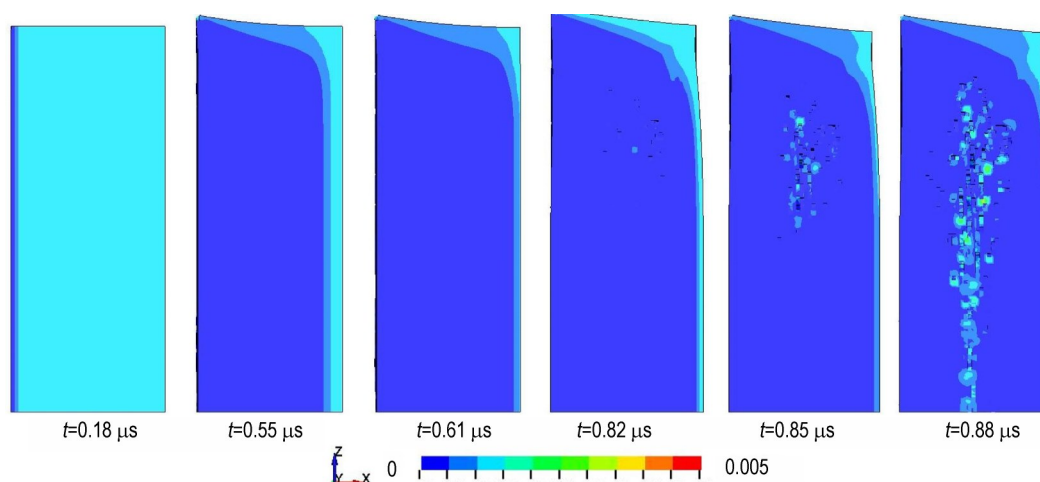


图 9 $580\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 撞击速度下试样内部孔洞体积分数云图

Fig.9 Development of internal voids in the sample under the impact velocity of $580\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

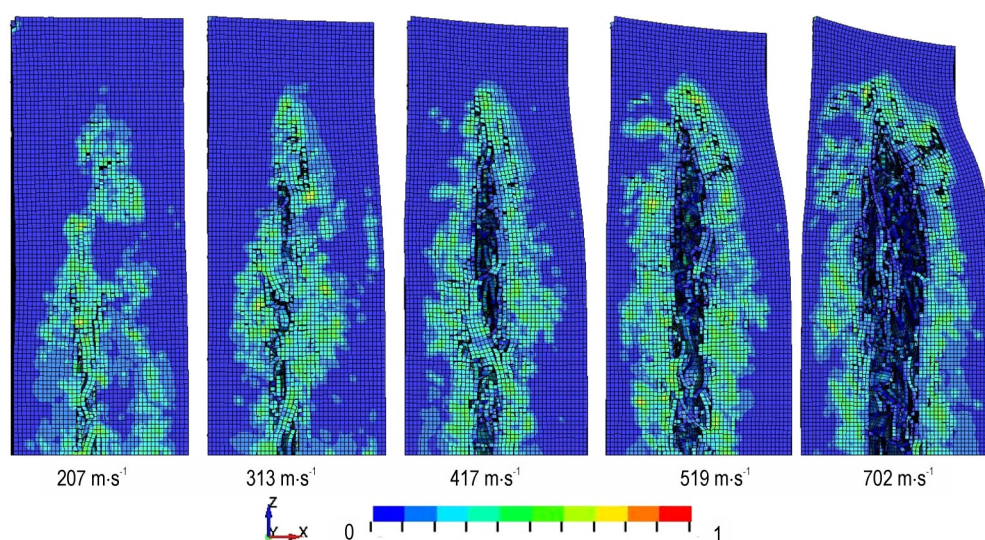


图 10 不同撞击速度下试样内部损伤云图

Fig.10 Internal damage of samples under different impact velocities

验结果标定了铸态 TiZrNbV-RHEA 合金的 GTN-JC 本

(1) 采用平板撞击实验测定了不同加载条件下铸态 TiZrNbV-RHEA 的动态层裂特性,层裂强度随着加载应变率和平台应力的增加而增加,其值为 0.93~2.23 GPa。

(2) 回收试样微观分析表明,试样的几何必要位错密度随着加载速度的提高显著增加。

(3) 基于层裂数据标定得到的 GTN-JC 本构模型参数可较好模拟材料飞片撞击加载下的层裂行为,其层裂强度数值与损伤分布特性均与实验结果吻合,能为 TiZrNbV-RHEA 的工程应用提供参考。

参考文献:

- [1] SENKOV O N, SENKOVA S V, MIRACLE D B, et al. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 565: 51-62.
- [2] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. *Acta Materialia*, 2017, 122: 448-511.
- [3] SENKOV O N, RAO S, CHAPUT K J, et al. Compositional effect on microstructure and properties of NbTiZr-based complex concentrated alloys[J]. *Acta Materialia*, 2018, 151: 201-215.
- [4] 唐宇, 王睿鑫, 李顺, 等. 高熵合金含能结构材料的潜力与挑战[J]. *含能材料*, 2021, 29(10): 1008-1018.
TANG Yu, WANG Rui-xin, LI Shun, et al. Potential and challenges of high-entropy alloy energetic structural materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(10): 1008-1018.
- [5] WANG L, DING J, CHEN S S, et al. Tailoring planar slip to achieve pure metal-like ductility in body-centred-cubic multi-principal element alloys[J]. *Nature Materials*, 2023: 10.
- [6] ZENG S, ZHOU Y K, LI H, et al. Microstructure and mechanical properties of lightweight $Ti_3Zr_{1.5}NbVAl_x$ ($x=0, 0.25, 0.5$ and 0.75) refractory complex concentrated alloys [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 130: 64-74.
- [7] ZENG S, ZHU Y H, LI W, et al. A single-phase $Ti_3Zr_{1.5}NbVAl_{0.25}$ refractory high entropy alloy with excellent combination of strength and toughness [J]. *Materials Letters*, 2022, 323: 4.
- [8] LIU F X, CHEN S S, WANG B P, et al. High specific yield strength TiZrAlNbV high-entropy alloys via coherent nanoprecipitation strengthening [J]. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2022, 861: 8.
- [9] ZHANG Z, ZHANG H, TANG Y, et al. Microstructure, mechanical properties and energetic characteristics of a novel high-entropy alloy $HfZrTiTa_{0.53}$ [J]. *Materials & Design*, 2017, 133: 435-443.
- [10] REN K, LIU H, CHEN R, et al. Compression properties and impact energy release characteristics of TiZrNbV high-entropy alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2021, 827.
- [11] ECKNER R, KRUEGER L, MOTYLENKO M, et al. Deformation mechanisms and microplasticity of austenitic TRIP/TWIP steel under flyer plate impact [C]//12th International Conference on the Mechanical and Physical Behaviour of Materials under Dynamic Loading (DYMAT). Arcachon, FRANCE, 2018: 1-6.
- [12] TANG X C, LI C, LI H Y, et al. Cup-cone structure in spallation of bulk metallic glasses [J]. *Acta Materialia*, 2019, 178: 219-227.
- [13] HU Z Q, SHAO J L, XIE Y F, et al. The effect of initial densification on the spallation damage of silica glass induced by planar impact [J]. *Mechanics of Materials*, 2021, 160: 10.
- [14] 王海民, 杨扬. 飞片冲击加载下 $Fe_{50}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}$ 合金的动态损伤研究 [J]. *矿冶工程*, 2020, 40(3): 128-132.
WANG Hai-min, YANG Yang. Dynamic damage evolution in $Fe_{50}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}$ alloy under shock loading of flyer plate [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2020, 40 (3) : 128-132.
- [15] YANG Y, YANG S J, WANG H M. Effects of microstructure on the evolution of dynamic damage of $Fe_{50}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}$ high entropy alloy [J]. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2021, 802: 9.
- [16] XIE Z C, LI C, WANG H Y, et al. Hydrogen induced slow-down of spallation in high entropy alloy under shock loading [J]. *International Journal of Plasticity*, 2021, 139: 19.
- [17] 杜欣, 袁福平, 熊启林, 等. CoCrFeMnNi 高熵合金冲击波响应与层裂强度的分子动力学研究 [J]. *力学学报*, 2022, 54(8): 2152-2160.
DU Xin, YUAN Fu-ping, XIONG Qi-lin, et al. Shock wave response and spall strength in CoCrFeMnNi high-entropy alloy: a molecular dynamics study [J]. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2022, 54(8) : 2152-2160.
- [18] HAWKINS M C, THOMAS S, HIXSON R S, et al. Dynamic properties of FeCrMnNi, a high entropy alloy [J]. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2022, 840: 8.
- [19] 王睿鑫. NbZrTiTa 高熵合金的组织结构演变及结构释能特性研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 2018.
WANG Rui-xin. Study on microstructure tailoring and mechanical behavior of TiZrNbTa high-entropy alloys [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2022.
- [20] 刘洪洋. 铸态高熵合金 TiZrNbV 动态力学性能及释能特性实验研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 2021.
LIU Hong-yang. Experimental study on dynamic mechanical properties and energy release characteristics of as-cast high-entropy alloy TiZrNbV [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2021.
- [21] REN K R, LIU H Y, MA R, et al. Dynamic compression behavior of TiZrNbV refractory high-entropy alloys upon ultrahigh strain rate loading [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 161: 201-219.
- [22] 谭华. 实验冲击波物理 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2018: 263-272.
TAN Hua. Experimental shock wave [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2018: 263-272.
- [23] ROMANCHENKO V I, STEPANOV G V. Dependence of the critical stresses on the loading time parameters during spall in

- copper, aluminum, and steel[J]. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 1980, 21(4): 555-561.
- [24] LI C, YANG K, GAO Y, et al. Dislocation-dominated void nucleation in shock-spalled single crystal copper: Mechanism and anisotropy[J]. *International Journal of Plasticity*, 2022, 155: 16.
- [25] CHENG J, XU J, ZHAO X, et al. Shock compression and spallation of a medium-entropy alloy Fe₄₀Mn₂₀Cr₂₀Ni₂₀[J]. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2022, 847: 10.
- [26] WANG J, BAI S, TANG Y, et al. Effect of the valence electron concentration on the yield strength of Ti-Zr-Nb-V high-entropy alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 868.
- [27] LI Z G, LI R, JI C, et al. Development of a modified gurson-vergaard-needleman damage model characterizing the strain-rate-dependent behavior of 6061-T5 aluminum alloy[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2022, 31(9): 7662-7672.
- [28] GURSON A L. Continuum theory of ductile rupture by void nucleation and growth - I - yield criteria and flow rules for porous ductile media[J]. *Journal of Engineering Material and Technology*, 1977, 99: 2-15.
- [29] GURSON A L. Plastic flow and fracture behavior of ductile materials incorporating void nucleation, growth, and interaction [D]. Providence: Brown University, 1975.
- [30] TVERGAARD V, Needleman A. Analysis of the cup-cone fracture in a round tensile bar[J]. *Acta Metallurgica*, 1984, 32: 157-169.
- [31] JOHNSON G R, COOK W H. A constitutive model and data for metals subjected to large strains, high strain rates and high temperatures[C]//Proceedings of Seventh International Symposium on Ballistics. The Hague, The Netherlands, 1983: 541-547.
- [32] MARSH S P. LASL shock Hugoniot data[M]. Berkeley and Los Angeles: University of California Press, 1980.
- [33] 汤文辉, 张若棋. 物态方程理论及计算概论 第2版[M]. 北京: 高等教育出版社出版, 2008: 247.
TANG Wen-hui, ZHANG Ruo-qi, Introduction to theory and computation of equations of state, Second Edition [M]. Beijing: Higher Education Press, 2008: 247.
- [34] INGBER L. Adaptive simulated annealing (ASA): Lessons learned[J]. *Control & Cybernetics*, 2002, 25(1): 33-54.

Spalling Behavior of As-cast TiZrNbV Refractory High Entropy Alloy

CHEN Rong, MA Rong, WANG Zheng, REN Ke-rong, ZHANG Si-yuan, TIAN Zhan-dong

(College of Science, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The cast TiZrNbV refractory high entropy alloy (RHEA) has high structural strength and good energy release characteristics. As an energetic structural material, it needs to withstand complex dynamic load environments in engineering applications. Studying the spalling behavior of TiZrNbV refractory high entropy alloy and obtaining accurate dynamic constitutive parameters are vital for its engineering application. The spalling characteristics of TiZrNbV RHEA were studied by flat plate impact experiment using a 20mm light gas gun. Parameters such as spalling strength, Hugoniot elastic limit (HEL), and plastic strain rate were obtained, based on the free surface velocity history. The recycled specimens were analyzed using scanning electron microscopy (SEM), and the spalling characteristics of TiZrNbV RHEA at different strain rates were analyzed from both macro and micro perspectives. It was shown that the geometrically necessary dislocation of the samples significantly increased with the increase of loading velocity. The spalling strength of TiZrNbV RHEA increases with the loading strain rate and the loading stress, with values ranging from 0.93 GPa to 2.23 GPa. The GTN-JC constitutive model parameters of TiZrNbV RHEA were obtained by calibrating the free surface velocity history of the spallation experiment with a flyer velocity of 580 m·s⁻¹. The spallation behavior of the sample under 610 m·s⁻¹ flyer velocity loading was calculated by using the fitted parameters. It was indicated that the free surface velocity curve of the spallation experiment performed well in simulating the spallation behavior of coarse-grained TiZrNbV RHEA. The simulation results show that the free surface velocity curve is consistent before the first tensile stage, which can be used for the dynamic analysis of sample spalling failure. The obtained parameters can provide reference for the engineering application of TiZrNbV RHEA.

Key words: refractory high entropy alloy; Spalling; Parameter inversion; GTN-JC

CLC number: TJ55; O341

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023133

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 12072369), Natural Science Foundation of Hunan Provincial (No. 2022JJ10058)

(责编: 姜梅)