

10 MeV Cl³⁺离子辐照下 Al-Zn-Mg-Cu(7050)合金析出相稳定性研究

方昊¹ 易晓鸥¹ 于虎城¹ 李书磊²

(1 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

(2 中铝材料应用研究院有限公司, 北京 102209)

文 摘 选取 Al-Zn-Mg-Cu(7050)合金作为模型体系,运用 10 MeV Cl³⁺重核离子开展空间环境中太阳质子流辐射过程的加速模拟实验,研究了合金中代表性强化相 η' -MgZn₂、 η -MgZn₂在室温、注入剂量为 5.0×10¹⁸ ions/m²条件下的尺寸与结构稳定性及其对纳米硬度的影响。基于透射电子显微学表征证实:合金中的纳米弥散相 η' -MgZn₂在辐照过程中表现出良好的尺寸稳定性,但部分 η' -MgZn₂因碰撞级联引起的弹道混合机制和辐照空位诱导机制发生溶解,导致数密度下降;平衡相 η -MgZn₂分布于晶界及晶粒内部,辐照后因辐照增强扩散机制出现显著粗化,但数密度变化小。纳米硬度测试显示辐照后试样总体未表现出辐照硬化,可能与辐照过程引入的缺陷团簇对形变位错运动的阻碍有关,一定程度补偿了因 η' 相部分溶解引起的辐照软化。研究结果表明,未来合金设计中应关注 η' -MgZn₂的溶解和 η -MgZn₂的粗化,通过调控析出相/基体界面稳定性、增加辐照缺陷吸收势阱以延缓上述过程,提高材料耐辐照损伤特性。

关键词 Al-Zn-Mg-Cu(7050), 离子辐照, 析出相, 稳定性, 纳米硬度

中图分类号: TG135. 1; TG146. 2; TG115. 21; O76; O43 DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2025.03.008

Precipitate Stability in Al-Zn-Mg-Cu(7050) Alloy Under 10 MeV Cl³⁺ Ion Irradiation

FANG Hao¹ YI Xiao'ou¹ YU Hucheng¹ LI Shulei²

(1 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

(2 Chinalco Research Institute of Science and Technology Co., Ltd, Beijing 102209)

Abstract Al-Zn-Mg-Cu (7050) alloy has been selected as a model system for the investigation of precipitate stability, subject to proton irradiation during solar flare events. 10 MeV Cl³⁺ heavy-ions were used as surrogate, for accelerated simulation experiment at room temperature, up to a fluence of 5.0×10¹⁸ ions/m². The dimensional and structural stability of strengthening precipitates η' -MgZn₂ and η -MgZn₂ were analyzed, and their impacts upon nanohardness were evaluated. Characterizations based on transmission electron microscopy confirmed that: (1) nano-scale dispersed η' -MgZn₂ demonstrated high dimensional stability, however partly prone to ballistic mixing and vacancy-induced dissolution, thereby reducing the total precipitate population; (2) equilibrium phase η -MgZn₂ were distributed at grain boundaries and within grain interiors, exhibited pronounced coarsening due to radiation-enhanced diffusion, but the precipitate population remained almost constant. Nanohardness evaluation indicated negligible irradiation hardening, probably associated with the contribution of irradiation-induced defect clusters, which hindered dislocation motion, and compensated the softening caused by the partial loss of η' -MgZn₂. The current study shows that it is crucial to focus on the dissolution of η' -MgZn₂ and the coarsening of η -MgZn₂, and mitigate the

收稿日期: 2024-04-17

基金项目: 北京大学核物理与核技术国家重点实验室开放课题(NPT2021KFJ19)

第一作者简介: 方昊, 2000年出生, 硕士研究生, 主要从事铝合金析出相辐照结构稳定性研究工作。E-mail: m202210290@xs.ustb.edu.cn

通信作者: 易晓鸥, 1984年出生, 副教授, 主要从事金属材料辐照损伤研究工作。E-mail: xiaouyi@ustb.edu.cn

effects by enhanced precipitate/matrix interface stability and increased defect sink densities, so as to enhance the radiation tolerance of materials.

Key words Al-Zn-Mg-Cu(7050), Ion irradiation, Precipitate stability, Nanohardness

0 引言

铝合金具有超高比强度、耐腐蚀、易焊接成型、中子吸收截面小和 γ 衰变热低等优点^[1-3],是一类重要的裂变堆结构件候选材料,先后用于苏联VVR-K堆^[4]、美国HFIR堆(High Flux Isotope Reactor)^[5]和法国JHR堆(Jules Horowitz Reactor)^[6]堆芯包壳或槽结构部件。这些铝合金以5xxx和6xxx系为主,主要依靠析出强化相来获得优良力学性能,但其中子辐照环境下的稳定性也成为制约合金服役寿命与可靠性的关键因素^[7]。反应堆运行期间,中子在材料中产生初级离位原子(Primary Knock-on Atom, PKA),触发碰撞级联过程,辐照点缺陷(自间隙原子、辐照空位)及团簇迅速累积^[8]。一方面,碰撞级联在局部引起大规模原子重组,近邻的预有析出相可通过弹道混合、弹道扩散机制发生溶解;另一方面,辐照缺陷的迅速累积以及它们与溶质原子较高的结合能(0.02~0.5 eV^[9])又促进了溶质原子偏聚(辐照诱导析出)和扩散输运(辐照增强扩散),加速了GP(Guinier Preston)区和新相的形核、长大甚至粗化^[10]。

近5~10年期间,有关辐照下合金相稳定性的理论框架趋于完善^[10],相场模拟、分子动力学模拟等工具克服了经典模型^[11]在处理溶质原子弹道输运过程、辐照缺陷复合湮灭等细节的不足,更准确反映了合金中溶质原子浓度分布及析出变化规律。方法可行性已在纳米结构氧化物弥散强化钢、Fe-Cu体系中获得证实^[10],但鲜有研究将上述新范式引入铝合金体系。在实验技术领域,原位辐照技术的引入积极推动了有关铝合金析出相数密度、尺寸分布演化规律的追踪研究,为析出相辐照稳定性变化机制提供了最直接依据^[3, 12]。

先进表征测试方法的应用与开发为评价析出相辐照稳定性提供了新的视角和评价维度^[3, 13-17]。如借助三维原子探针技术,FLAMENT等^[3]证实了在6xxx系铝合金中存在辐照析出改性现象,预有强化相 β'' 可随辐照缺陷累积发生形状和化学组分的改变;而高灵敏度差热分析技术的开发,则为实现不同辐照剂量条件下铝合金析出相发生完全溶解所需吸收热量的精确测量,构建微观尺度析出相群体统计特征用于合金宏观物性关联规律提供了新的维度^[13]。

伴随铝合金辐照损伤研究理论与实验技术方法的进步,人们关注的铝合金涉损伤环境也由核反应堆拓展至了深空探测、载人航天工程领域。以7xxx

系铝合金(Al-Zn-Mg-Cu)为代表的超高强铝合金入选了空间飞行器外壳结构件候选材料,是飞行器内部电子设备系统与航天员空间辐射防护的第一道屏障^[1]。服役于近地轨道、月球轨道场景,由太阳耀斑活动引发的质子流将是飞行器结构件产生辐照损伤的主要来源^[18]。与裂变中子相似,这些高能质子在铝合金材料中可产生PKA并触发碰撞级联,导致析出相溶解、粗化甚至改性,进而影响合金材料的力学性能,对结构件在长寿命服役条件下的安全与可靠性造成威胁。如在地面条件开展模拟辐照试验,考虑到太阳质子在纯Al中产生的PKA能量绝大多数低于1 MeV^[19],可使用直线粒子加速器获得的重核载能离子作为替代。实验中辐照温度和粒子流强精确可控,辐照缺陷的累积效率高,可作为一种有效的模拟加速试验方法,用于研究上述PKA引入的级联损伤对铝合金析出相稳定性的影响。

本研究选取7050铝合金作为研究对象,通过双级时效获得峰值硬化条件下的试样。以10 MeV Cl³⁺重核离子模拟空间环境中的太阳质子流辐照过程,通过透射电子显微学表征,采用尺寸分布、平均尺寸和数密度三项指标定量评价该合金体系中的代表性析出相(如 η' -MgZn₂、 η -MgZn₂)^[20]反映的溶解、粗化行为,揭示其与辐照温度、剂量的依存规律;围绕纳米硬度指标开展力学测评,结合材料辐照基础理论,探讨析出相结构损伤机制及其对合金力学性能退化的影响。研究成果将有助于阐明航天用高性能铝合金析出相的结构损伤机理,并从析出相调控角度为超强、轻量、耐空间辐照铝合金的设计提供新思路 and 依据。

1 实验

1.1 原材料

采用西南铝业(集团)提供的7050铝合金挤压棒材($\Phi 45$ mm),其化学成分的质量分数为:Si 0.12%, Fe 0.15%, Cu 2.0%~2.6%, Mn 0.1%, Mg 1.9%~2.6%, Zn 5.7%~6.7%, Ti 0.06%, Zr 0.08%~0.15%, Cr 0.04%,其余Al。

1.2 试样制备

1.2.1 双级时效试样

试样尺寸10 mm × 10 mm × 2 mm,沿7050铝合金棒材挤压方向线切割取样后,试样进行如下热处理:(1)固溶处理,470 °C保温1 h,水淬;(2)一级时效,120 °C保温4 h;(3)二级时效,150 °C保温3 h,空冷至室温。根据前期工作基础^[21],该双级时效工艺

对应时效硬化峰值($HV_{0.5}=185.3$),材料内部的主要强化析出相(η' - $MgZn_2$)数密度超过 $10^{21}/m^3$ 量级,此时的试样适合进行有关析出相在辐照考验下的尺寸与结构稳定性统计分析。热处理后试样经 1000#、2000#、5000#、7000#砂纸抛光,以及 0.125、0.04 μm 粒径 SiO_2 悬浊液精抛,最终获得平整、光洁的表面。经电子背散射衍射分析(EBSD),试样微观组织呈现典型的 $\{001\}\langle 110\rangle$ 和 $\{111\}\langle 110\rangle$ 织构特征。法向反极图如图 1 所示。平均晶粒尺寸(9.3 ± 1.1) μm 。

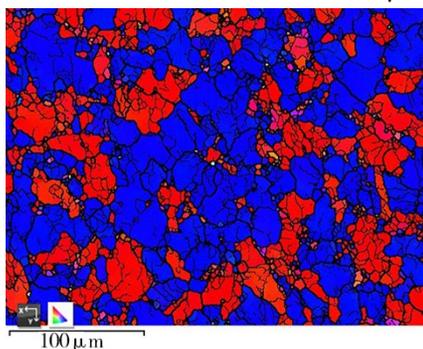


图 1 7050 铝合金经双级时效处理后的微观组织 EBSD 表征
Fig. 1 Microstructure characterization of two-step aged 7050 Al alloy via EBSD

1.2.2 离子辐照前试样处理

辐照前试样表面进行电化学抛光处理,电解液体积分数为 30% 的硝酸甲醇溶液,电解液温度为 $-20\text{ }^\circ\text{C}$,电压 15 V。

1.2.3 透射电镜薄区试样

双级时效态薄区试样经由机械减薄至约 100 μm 、冲孔 $\Phi 3\text{ mm}$ 、抛光、超声清洗和电解双喷工序制备。电解液为 30% (体积分数) 硝酸甲醇溶液,电解液温度为 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 、电压 15 V。辐照态薄区试样制备在 Helios Nanolab 600i 聚焦离子束 (Focused Ion Beam, FIB) 双束系统实验平台完成。采用 Ga^+ 离子源,切样 12 μm (长) \times 8 μm (深),以完整覆盖 10 MeV Cl^{3+} 离子损伤影响的深度区域。切出的试样使用钼托支撑。对薄区两侧进行 2 keV Ga^+ 离子清扫,以最大限度减少 FIB 制样过程引入的 Ga^+ 离子损伤,干扰析出相稳定性评价结论。薄区试样的厚度由会聚束方法测得。

1.3 离子辐照

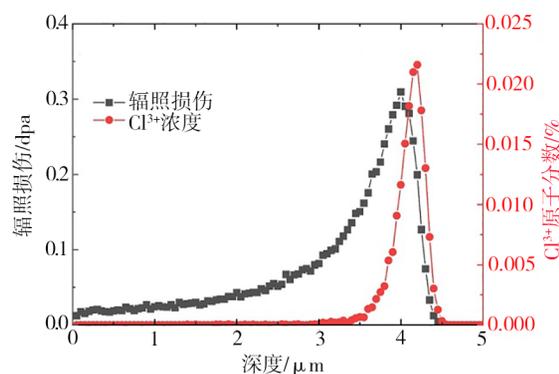
离子辐照试验在北京大学重离子物理所 2 \times 6 MV 加速器平台完成。辐照试验利用静电加速器获得 10 MeV Cl^{3+} 离子,辐照温度为室温。辐照采用散焦模式,束斑尺寸约 $\Phi 30\text{ mm}$ 。真空度大于 10^{-4} Pa ,注量率约 $1.1\times 10^{14}\text{ ions}/(m^2\cdot s)$,注入剂量为 $5.0\times 10^{18}\text{ ions}/m^2$ 。试样的装载方式如图 2(a) 所示,要求遮挡试样表面 1/3 面积,剩余面积为有效辐照区域。基于该实验方案,可在同一试样上获得未辐照区和辐照区微观组织与力学性能测试数据,排除化学成分和辐照参数波动等因素干

扰。图 2(b) 展示了辐照后试样表面,未辐照区与辐照区范围如标注所示。

以纯 Al 替代 7050 铝合金进行 SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) 软件模拟,预测离子辐照损伤及 Cl^{3+} 离子浓度随注入深度的分布规律,如图 2(c) 所示。离位阈能取 25 eV^[22],10 MeV Cl^{3+} 离子辐照损伤峰值达到 0.3 dpa,位于距表面约 4 μm 深度,距表面“0~3 μm ”处为损伤均匀层,对应约 0.035 dpa。



(a) 辐照前试样装载 (b) 辐照后试样表面



(c) SRIM 预测损伤深度分布

图 2 7050 铝合金的 10 MeV Cl^{3+} 离子辐照试验

Fig. 2 10 MeV Cl^{3+} ion irradiation experiment of 7050 Al alloy

1.4 表征测试

1.4.1 微观组织表征

采用 JEM F200 S/TEM (Scanning/Transmission Electron Microscope) 进行透射电子显微学表征,确定 7050 铝合金中的析出相结构,并依据析出相类型进行统计分析,揭示其尺寸、形貌、体积分数、空间分布特征在辐照损伤累积下的演化规律。析出相的化学组成由 JEM F200 S/TEM 搭载的 JED 2300T 超级双能谱仪分析给出。

1.4.2 纳米硬度

采用 Nano Indenter XP 纳米压痕仪进行 7050 铝合金试样辐照前后的纳米硬度测试。压头选用金刚石 Berkovich 压头,应变率为 0.05/s,泊松比为 0.33^[23]。测试在连续刚度模式下进行,通过分析载荷-位移曲线获得不同压入深度处的纳米硬度数值^[24]。压痕最大深度设置为 3 μm ,与均匀损伤层范围一致。为保证测试的可靠性,辐照区测试点均从靠近中心孔位置取样[如图 2(b) 所示束流监测区];辐照区与未辐照区内各测试 10 个压痕点,每 2 个压

痕点之间的距离大于 $100\ \mu\text{m}$, 测试结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 双级时效态试样析出相与微观组织

经双级时效处理的7050铝合金试样的微观组织及X射线能谱分析结果见图3。低倍STEM明场成像条件下微观组织如图3(a)所示,高倍STEM明场成像条件下微观组织如图3(b)所示。分析显示,双级时效状态的7050铝合金中的析出物主要是粗大的平衡相 η (MgZn_2 , 密排六方),分布在铝基体晶粒内部和晶界,多数尺寸为 $50\sim 100\ \text{nm}$ 。图3(b)中局部放大区域显示该合金中还包含弥散分布在晶粒内部的亚稳态 η' 相(MgZn_2 , 密排六方),多数尺寸为 $5\sim 10\ \text{nm}$ 。图3(c)展示了低倍条件下X射线能谱分析,图3(d)展示了高倍条件下X射线能谱分析。 Mg 、 Zn 分布的高度关联特征与判定的粗大平衡相 η - MgZn_2 、纳米亚稳相 η' - MgZn_2 结论一致。

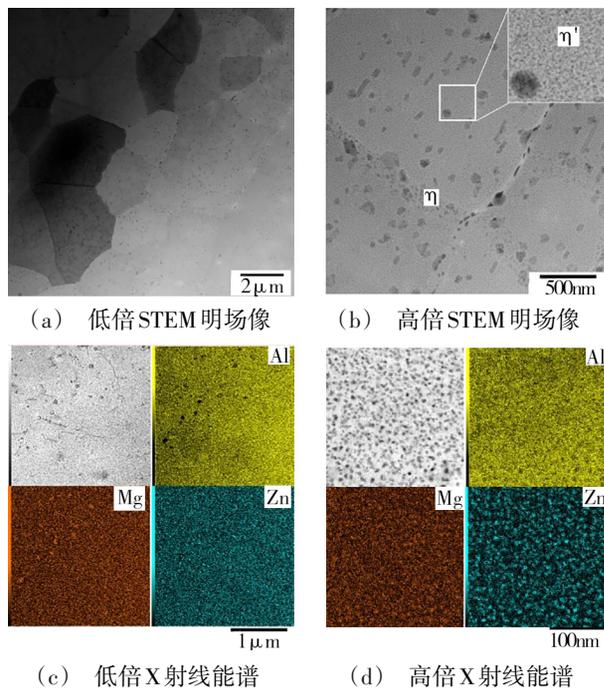


图3 双级时效态7050铝合金的微观组织STEM与X射线能谱
Fig. 3 Microstructure characterization of two-step aged 7050 Al alloy via STEM and EDS

析出相 η - MgZn_2 和 η' - MgZn_2 的TEM表征如图4所示。图4(a)~图4(d)对应平衡相 η - MgZn_2 的结构与形貌表征结果,其中图4(a)为 $[011]_{\text{Al}}$ 选区衍射,图4(b)、图4(c)为该带轴下TEM明场像。 η - MgZn_2 数密度较低,在图4(a)中未出现明锐衍射斑点。图4(b)、图4(c)显示 η - MgZn_2 形貌表现为盘状或棒状。图4(d)为图4(c)标记 η - MgZn_2 的高分辨结构像及快速傅里叶变换(Fast Fourier Transform, FFT)的衍射花样。 η - MgZn_2 与铝基体为非共格关系。图4(e)~图4(g)展示了亚稳相 η' - MgZn_2 在 $[011]_{\text{Al}}$ 正带轴下的结构与形貌特征。

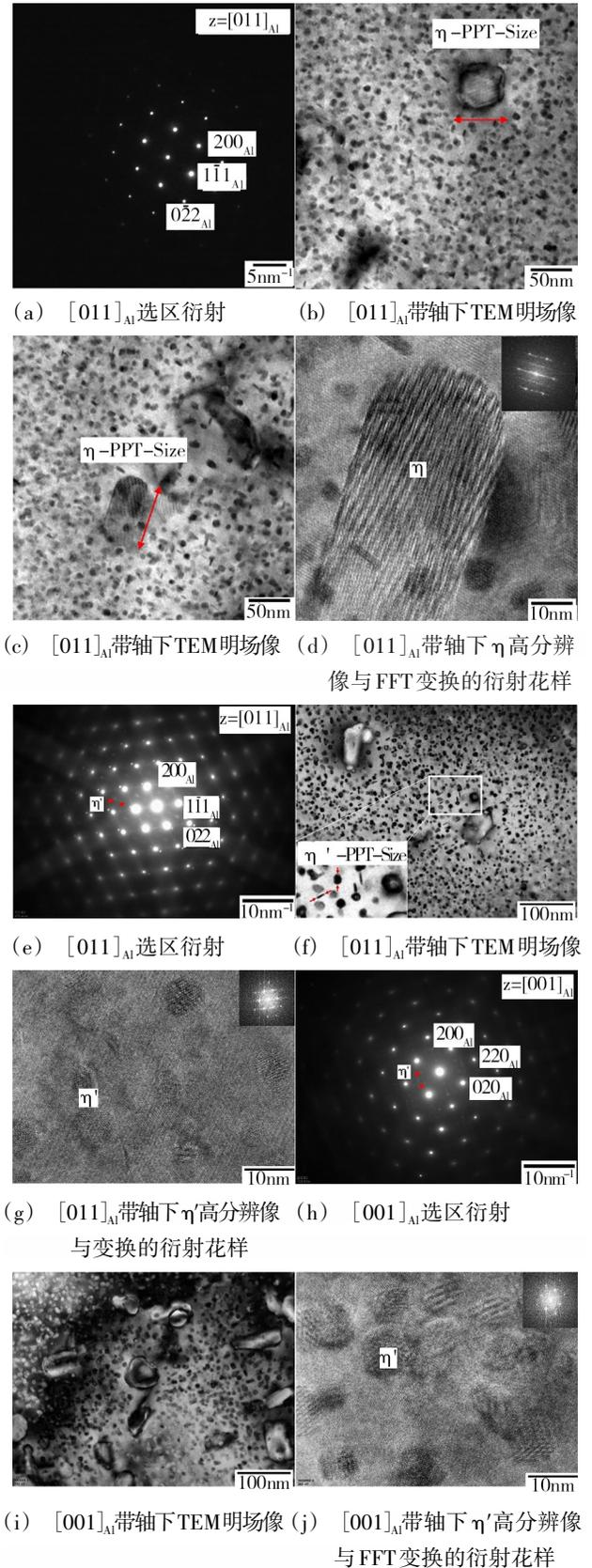


图4 双级时效态7050铝合金析出相TEM表征

Fig. 4 TEM characterization of precipitates in two-step aged 7050 Al alloy

图4(h)~图4(j)展示了亚稳相 η' - MgZn_2 在 $[001]_{\text{Al}}$ 正带轴下的结构与形貌特征。图4(e)与4(h)为 $[011]_{\text{Al}}$ 和 $[001]_{\text{Al}}$ 选区衍射,在 $1/3\{220\}_{\text{Al}}$ 和 $2/3\{220\}_{\text{Al}}$ 出现的漫

衍射斑点表明 η' 相的存在。图4(f)和图4(i)分别为上述选区衍射对应的TEM高倍明场像。微观组织中杆状、盘状形貌 η' 相的高分辨结构像表征及FFT分析如图4(g)、图4(j)所示。 η' 相与铝基体具有半共格关系。

2.2 离子辐照态试样析出相与微观组织

辐照态7050铝合金微观组织STEM与能谱分析结果如图5所示。图5(a)显示粗大平衡相 η 和纳米

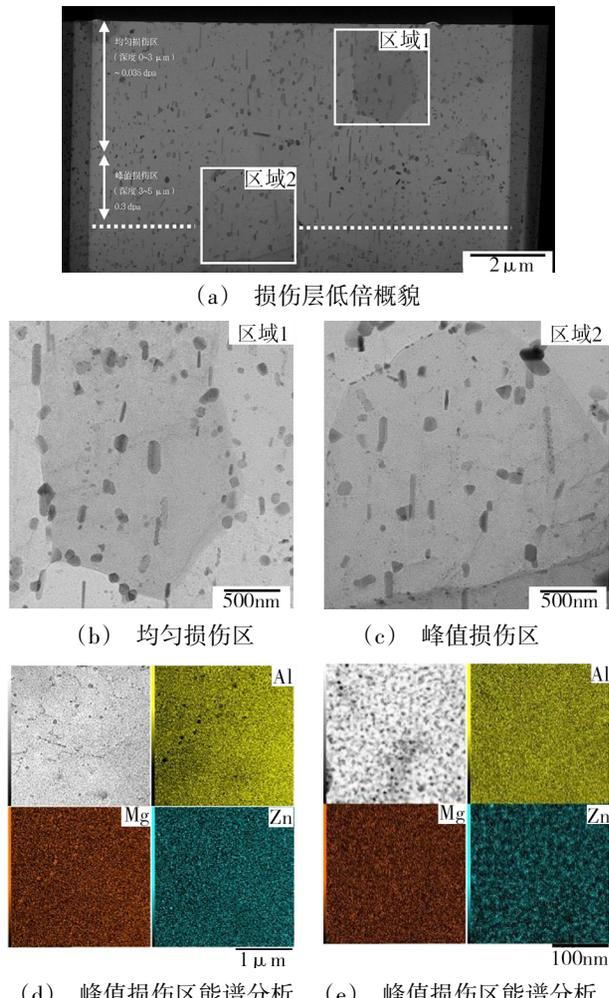


图5 10 MeV Cl^{3+} 离子辐照后7050铝合金微观组织与能谱表征

Fig. 5 Microstructure characterization of ion-irradiated 7050 Al alloy via STEM and EDS

亚稳相 η' 共存,空间分布相较双级时效态试样无显著变化。考虑到10 MeV Cl^{3+} 离子辐照损伤剂量随离子注入深度发生变化,依照SRIM预测结果在图5(a)中划分了区域1和区域2,分别对应“均匀损伤区(深度为0~3 μm ,约0.035 dpa)”和“峰值损伤区(深度为3~5 μm ,最高0.3 dpa)”两种情况。图5(b)、图5(c)分别展示了对应深度范围内高倍STEM明场像。为直观展示辐照损伤累积对7050铝合金中溶质原子分布影响,选取了峰值损伤区进行了低倍[图5(d)]和高倍条件下[图5(e)]的特征X射线能谱分析,分别对应 η 和 η' 的观测所需成像尺度。依据能谱分析揭

示的Mg、Zn分布规律,辐照态较双级时效态试样中的部分平衡析出相 η 发生了尺寸粗化;亚稳相 η' 表现出尺寸与结构稳定性,但其内部Mg、Zn的浓度分布趋向平缓,与铝基体的边界出现模糊。

10 MeV Cl^{3+} 离子辐照后合金析出相 η - MgZn_2 和 η' - MgZn_2 的TEM表征如图6所示,其中图6(a)-图6(b)、图6(c)-图6(d)分别对应“均匀损伤区(深度为0~3 μm ,约0.035 dpa)”和“峰值损伤区(深度为3~5 μm ,最高0.3 dpa)”两种情况,并展示了正带轴和双束运动学明场两种成像条件下的微观结构特征,分别作为析出相与辐照损伤缺陷衍射衬度表征最适条件^[25]。对于均匀损伤层,图6(a)[011]_{Al}选区衍射花样中 $1/3\{022\}_{\text{Al}}$ 和 $2/3\{022\}_{\text{Al}}$ 漫散衍射斑点仍然存在,但强度略有变弱;TEM明场像显示粗大平衡相 η 和纳米亚稳相 η' 均清晰可辨;图6(b)显示存在少量位错(线)缺陷,未发现明确可辨的辐照位错环。峰值损伤层内析出相及辐照损伤组织基本特征[图6(c)-图(d)]同均匀损伤层相似。

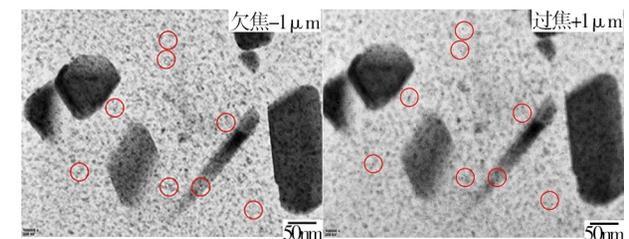
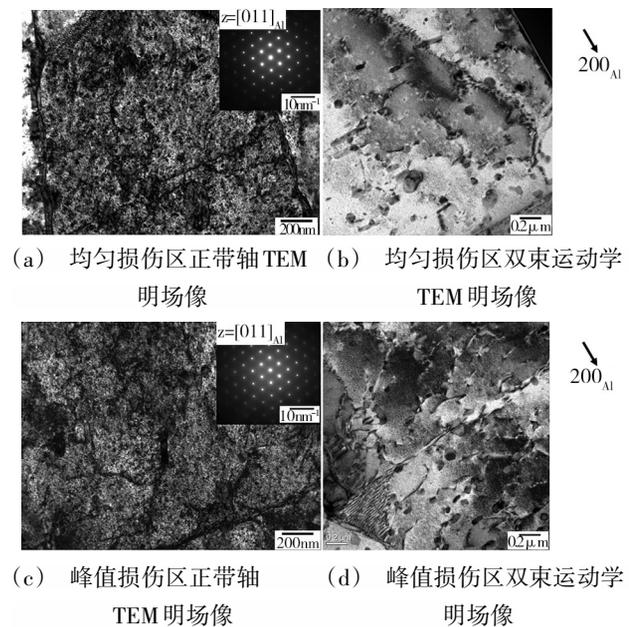


图6 10 MeV Cl^{3+} 离子辐照后7050铝合金析出相TEM表征

Fig. 6 TEM characterization of precipitates in ion-irradiated 7050 Al alloy

值得注意的是,在损伤层末端(深度为5~6 μm),TEM高倍明场欠焦成像还证实了Cl离子沉积并形成直径1 nm左右Cl气泡,如图6(e)、图6(f)红色圆圈标识所示。在

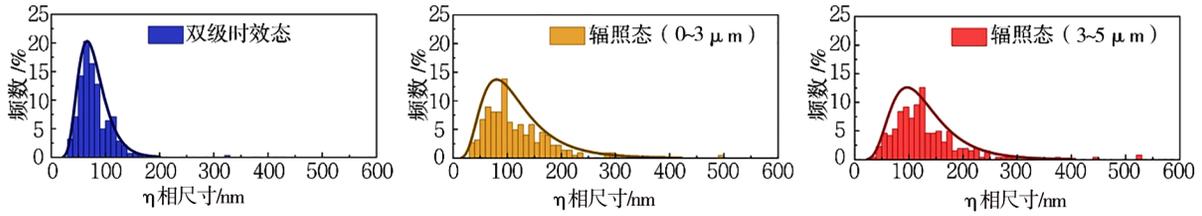
欠焦 1 μm 和过焦 1 μm 条件下,这些 Cl 气泡分别呈现“亮斑”或“暗斑”衬度特征,并且边界被暗的或亮的菲涅尔条纹包围^[25]。以上观测结果与 SRIM 预测的基本趋势一致,但 Cl 离子实际沉积深度略大。

2.3 析出相的特征统计分析、结构损伤机理分析

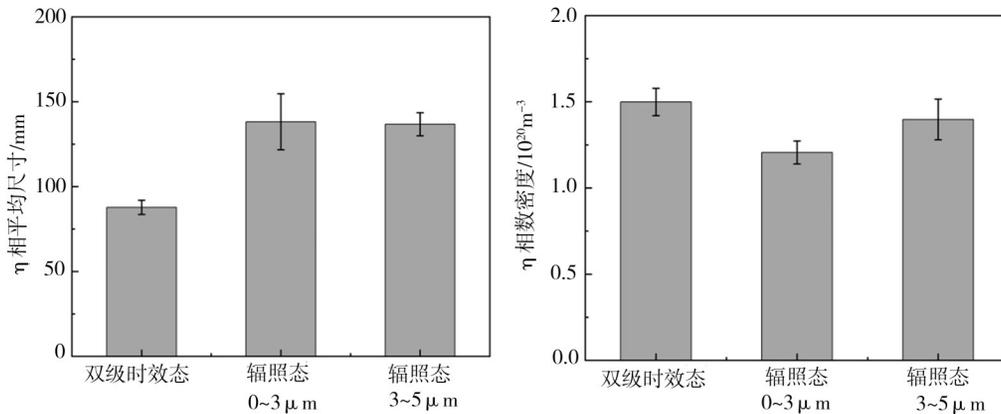
7050 铝合金析出相特征统计分析主要是 η 相和 η' 相的尺寸分布、平均尺寸与数密度三项内容。取棒状析出相长轴方向长度、盘状析出相直径作为尺寸测量对象[图 4(b)、图 4(c)、图 4(f)的红色箭头所

示],按照双级时效态、辐照态(损伤深度为 0~3 μm)和辐照态(损伤深度为 3~5 μm)进行统计,每种情况选取 3 个区域。为确保样本规模基本一致(300~400 个析出相), η 相区域尺寸为 2.5 $\mu\text{m}\times 2.5 \mu\text{m}$, η' 相区域尺寸为 150 nm \times 150 nm。结合对应区域会聚束厚度测量结果(100~120 nm),可分别计算选定微区体积,进而由统计析出相 η 、 η' 个数测算数密度,详细结果如图 7、图 8 所示。

图 7 中显示,双级时效态试样的 η 相尺寸范围为



(a) η 相尺寸分布



(b) η 相平均尺寸

(c) η 相数密度

图 7 双级时效态与辐照态 7050 铝合金中的 η 相特征统计分析

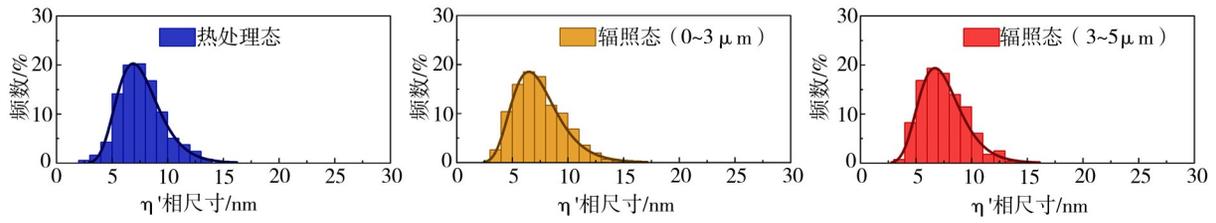
Fig. 7 η -phase statistics in as-aged and ion-irradiated 7050 Al alloy

40~320 nm, 平均尺寸为 (87.8 \pm 4.2) nm, 数密度 1.5 $\times 10^{20}/\text{m}^3$;在两种辐照态试样中, η 相尺寸上限约为 500 nm,平均尺寸接近 140 nm,粗化显著,但数密度仍保持为(1.2~1.4) $\times 10^{20}/\text{m}^3$ 。合金中主要的强化贡献相 η' 的特征统计变化如图 8 显示。在双级时效态试样中, η' 相尺寸为 2~14 nm,平均尺寸为 (7.6 \pm 0.1) nm,数密度约为 5.6 $\times 10^{22}/\text{m}^3$ 。两种辐照态试样的 η' 相尺寸范围无变化,平均尺寸稳定在 (7.4 \pm 0.1) nm,但在均匀损伤区(深度为 0~3 μm ,约 0.035 dpa)的数密度约为 4.6 $\times 10^{22}/\text{m}^3$,在峰值损伤区(深度为 3~5 μm ,最高 0.3 dpa)的数密度约为 4.1 $\times 10^{22}/\text{m}^3$,较双级时效态试样下降约 18% 和 27%,显示 η' 相在辐照下出现了一定规模溶解,并且发生溶解的比例与辐照损伤剂量呈正相关。

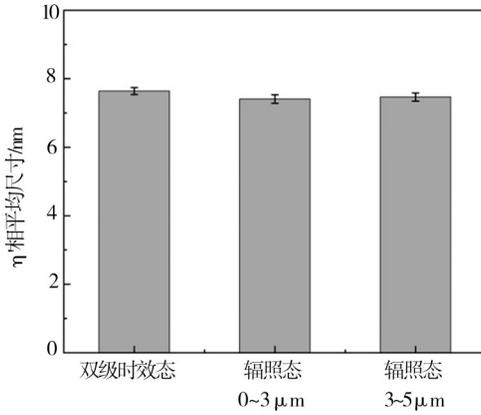
以纯 Al 替代 7050 铝合金进行评价,1 个 10 MeV Cl^{3+} 离子可传递给 Al 点阵原子的平均动能约为 4.9 MeV。基于二体碰撞近似的蒙特卡洛方法,BACKER 等^[26]给

出了 PKA 能量与碰撞级联(热峰阶段)尺寸的经验关系,由此推测本文辐照实验中涉及的碰撞级联(热峰阶段)尺寸不小于 10 nm。该区域尺寸略高于 η' 相平均尺寸,可在短时间内发生熔化,并通过后续的淬火阶段实现原子重组。与此同时,10 MeV Cl^{3+} 离子注入剂量达到 5.0 $\times 10^{18}$ ions/ m^2 ,单位面积内入射的 Cl^{3+} 离子与 η' 相数量接近,造成 η' 相群体在辐照过程中有较高概率受到碰撞级联影响。碰撞级联内的弹道混合过程促使局部原子重排,进而导致相的溶解。

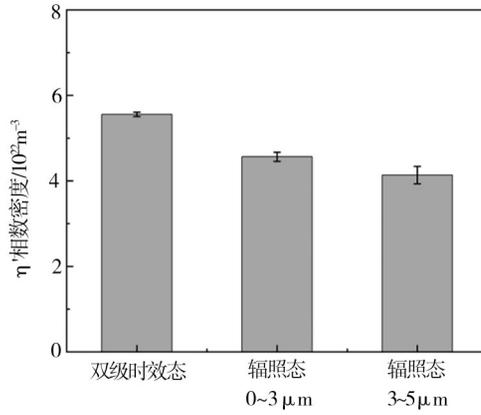
除上述弹道混合机制(Ballistic mixing mechanism),SCHULER 等^[27]提出的空位诱导溶解机制(Vacancy-induced dissolution,VID)也可能促进了辐照实验中亚稳相 η' 的溶解。碰撞级联过程在合金体系中引入了高浓度的辐照空位。溶质原子因与辐照空位之间较高的结合能,形成了稳定的复合体结构^[9]。这一行为本质上提高了溶质固溶度,析出相的溶解趋势增加,并且再析



(a) η' 相尺寸分布



(b) η' 相平均尺寸



(c) η' 相数密度

图8 双级时效态与辐照态7050铝合金中的 η' 相特征统计分析

Fig. 8 η' -phase statistics in as-aged and ion-irradiated 7050 Al alloy

出过程受到抑制。

η 相在辐照过程中种群规模总体保持稳定,但其随辐照剂量累积而发生的持续粗化主要考虑辐照条件下显著加速的溶质原子输运过程^[8],涉及弹道扩散机制和辐照增强扩散机制。此外, η 相是7050合金中的平衡相。Mg、Zn原子向 η /Al界面的扩散和聚集,降低了体系内自由能,也为 η 相的粗化提供了驱动力。为定量评估室温辐照条件下的溶质扩散速率,分别依据弹道扩散机制和辐照增强扩散机制计算得到Mg、Zn在铝基体中的扩散速率。溶质原子的弹道扩散系数和辐照增强扩散系数计算公式如下^[8]:

$$D^b = \frac{1}{6} R\lambda^2 \quad (1)$$

$$D^{ir} = R\tau \exp\left(\frac{E_f^v}{k_B T}\right) D^h \quad (2)$$

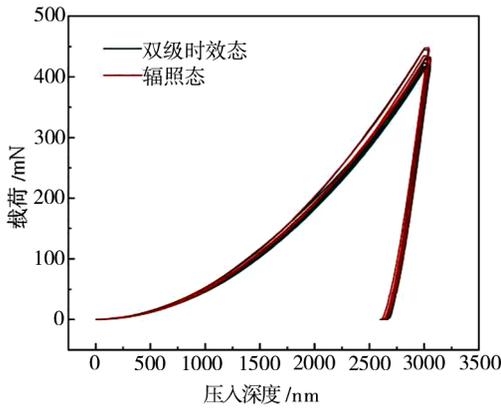
式中: D^b 为溶质原子的弹道扩散系数; R 为辐照剂量率; λ 为原子的平均离位距离; D^{ir} 为溶质原子的辐照增强扩散系数; τ 为辐照空位扩散至 η 相的平均时间; E_f^v 为纯Al中空位形成能; k_B 为玻尔兹曼常数; T 为辐照温度; D^h 为Al中溶质原子热平衡扩散系数。当 R 为 6.47×10^{-6} dpa/s(辐照时间为46 354.2 s,峰值损伤0.3 dpa),Mg、Zn原子的平均离位距离 λ 取0.42 nm和0.86 nm^[3]时,由公式(1)求得Mg原子弹道扩散系数 D_{Mg}^b 为 1.90×10^{-21} cm²/s、Zn原子弹道扩散系数 D_{Zn}^b 为 7.98×10^{-21} cm²/s。取 E_f^v 为0.69 eV^[28], T 为300 K时, D_{Mg}^h 为 1.55×10^{-22} cm²/s, D_{Zn}^h 为 7.24×10^{-22}

cm²/s^[29]; τ 由此时的空位扩散系数 2.60×10^{-11} cm²/s和 η 相数密度共同决定,取 4.5 s^[3]。由公式(2)求得Mg原子的辐照增强扩散系数 D_{Mg}^{ir} 为 1.72×10^{-15} cm²/s、Zn原子的辐照增强扩散系数 D_{Zn}^{ir} 为 8.04×10^{-15} cm²/s。比较弹道扩散机制和辐照增强扩散机制贡献可知,观测到的 η 相显著粗化主要与辐照增强扩散过程相关,并且扩散速率较热平衡态提高7个量级。

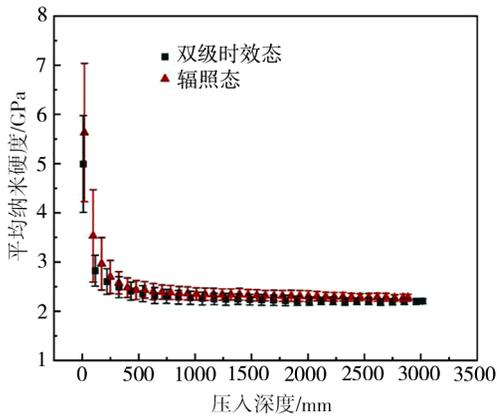
2.4 纳米硬度分析

7050铝合金纳米硬度测试结果见图9。结合压痕最大压入深度,该测试反映了材料表面至3 μ m深度区间(均匀损伤区)内的力学响应,对应损伤剂量约为0.035 dpa。比较可知,两个图中的双级时效态和辐照态对应曲线基本重合。取压入深度500 nm至3 μ m范围计算平均纳米硬度,以排除试样浅表面区域(深度<500 nm)污染、压头尖端几何结构的不确定性等因素的干扰,计算求得双级时效态平均纳米硬度为 (2.24 ± 0.04) GPa,辐照态平均纳米硬度为 (2.33 ± 0.04) GPa。辐照试样总体未表现出明确的辐照硬化。

这一力学响应可能与辐照过程引入的缺陷团簇有关。这些团簇可阻碍形变位错的运动,一定程度补偿了由 η' 相部分溶解引起的辐照软化。通常情况下,辐照缺陷团簇对位错运动阻碍的效应可用如弥散势垒强化或Friedel-Kroupa-Hirsch弱勢垒模型描述^[30]。遗憾的是,图6损伤层表征显示本实验所引入的TEM可见的辐照缺陷密度非常低,未能提供模型



(a) 载荷-位移曲线



(b) 平均纳米硬度-压入深度关系曲线

图9 双级时效态与辐照态7050铝合金的纳米硬度测试

Fig. 9 Nanohardness evaluation of as-aged and ion-irradiated 7050 Al alloy

关联所需缺陷尺寸、数密度参数,以解读损伤层硬度变化。在辐照剂量达到1、10 dpa量级时,推测7050铝合金的辐照软化效应将突显。这一力学响应已在部分6xxx系铝合金(Al-Mg-Si)的中子辐照考验中获得证实^[31-32]。

3 结论

运用10 MeV Cl³⁺重核离子开展空间环境中的太阳质子流辐射过程的加速模拟实验,研究了Al-Zn-Mg-Cu(7050)合金中强化相 η' -MgZn₂、 η -MgZn₂在室温、注入剂量为 5.0×10^{18} ions/m²条件下的尺寸与结构稳定性。围绕纳米硬度指标开展力学测评,结合材料辐照基础理论,探讨了析出相结构损伤机制及其对合金力学性能的影响。研究表明:

(1)双级时效态7050铝合金中的 η' -MgZn₂为纳米弥散相,辐照后保持平均尺寸稳定,但部分 η' -MgZn₂因碰撞级联引起的弹道混合机制和辐照空位诱导机制发生溶解,导致数密度出现下降,但仍维持在 10^{23} /m³量级,下降幅度与辐照剂量呈正相关;

(2)双级时效态7050铝合金中的平衡相 η -MgZn₂尺寸粗大,分布于晶界及晶粒内部,辐照后出现了显著

的尺寸粗化,数密度变化小; η -MgZn₂相的粗化推断与高浓度辐照缺陷条件下溶质原子扩散系数的显著升高有关,析出相统计特征未表现出与辐照剂量呈正相关变化规律;

(3)纳米硬度测试显示辐照后试样总体未表现出辐照硬化;可能与辐照过程引入的缺陷团簇对形变位错运动的阻碍有关,一定程度补偿了因 η' 相部分溶解引起的辐照软化。

7050铝合金中的纳米弥散相 η' -MgZn₂在辐照过程中表现出良好的尺寸稳定性,是材料具有耐辐照损伤特性的关键。在合金设计与开发中,可提高 η' -MgZn₂的体积分数,并添加合金元素提高 η' -MgZn₂/Al界面稳定性,抑制 η' -MgZn₂的溶解;同时通过细化晶粒等途径,增加辐照缺陷吸收势阱,降低材料中的辐照缺陷浓度,延缓溶质原子扩散,抑制 η -MgZn₂相粗化。

参考文献

- [1] GHIDINI T. Materials for space exploration and settlement[J]. Nature Materials, 2018, 17: 846-850.
- [2] ASHKENAZI D. How aluminum changed the world: A metallurgical revolution through technological and cultural perspectives [J]. Technological Forecasting & Social Change, 2019, 143: 101-113.
- [3] FLAMENT C, RIBIS J, GARNIER J, et al. Stability of beta'' nano-phases in Al-Mg-Si (-Cu) alloy under high dose ion irradiation[J]. Acta Materialia, 2017, 128: 64-76.
- [4] MAKSIMKIN O P, TSAI K V, ROFMAN O V, et al. Effect of neutron irradiation and post-irradiation annealing on the microstructure and properties of an Al-Mg-Si alloy [J]. The Physics of Metals and Metallography, 2016, 117: 955-961.
- [5] FARRELL K, LONGEST A W. Selection of support structure materials for irradiation experiments in the HFIR at temperatures up to 500 °C[R]. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1990, ORNL/TM-11378.
- [6] IRACANE D, CHAIX P, ALAMO A. Jules horowitz reactor: a high performance material testing reactor[J]. Comptes Rendus Physique, 2008, 9(3): 445-456.
- [7] KAPUSTA B, SAINTE-CATHERINE C, AVERTY X, et al. Present status on the mechanical characterization of aluminum alloys 5754-NET-O and 6061-T6 irradiated at high fluences[C]. In Meeting of the International Group on Research Reactors, Sydney, Australia, 2003.
- [8] WAS G S. Fundamentals of radiation materials science: metals and alloys[M]. 2nd ed. New York: Springer, 2017: 223-227.
- [9] WOLVERTON C. Solute-vacancy binding in aluminum [J]. Acta Materialia, 2007, 55: 5867-5872.
- [10] RIBIS J. Phase stability in irradiated alloys in: comprehensive nuclear materials [M]. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2020: 265-309.

- [11] NELSON R S, HUDSON J A, MAZEY D J. The stability of precipitates in an irradiation environment[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1972, 44: 318-330
- [12] CHEN H N, LI K, YANG M, et al. Effect of electron beam irradiation in TEM on the microstructure and composition of nanoprecipitates in Al-Mg-Si alloys[J]. *Micron*, 2019, 116: 116-123.
- [13] CONNICK R C, HIRST C A, CAO P, et al. Measuring effects of radiation on precipitates in aluminum 7075-T6 using differential scanning calorimetry [C]. In 26th International Conference on Nuclear Engineering (ICONE26), London, England: ASME, 2018:1-6.
- [14] UNGARISH Z, AIZENSHTEN M, WOLLER K, et al. The effect of thermal history on the additively manufactured AlSi10Mg alloy response to ion irradiation [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2024, 588: 154788.
- [15] PETIT T, RITTER C, BESSON J, et al. Effects of neutron irradiation and post-irradiation annealing on pop-in crack propagation instabilities in 6061 aluminium alloy [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2022, 569: 153909.
- [16] GARRIC V, COLAS K, DONNADIEU P, et al. Impact of the microstructure on the swelling of aluminum alloys: Characterization and modelling bases [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2021, 557: 153273.
- [17] QUAIREAU S L, COLAS K, KAPUSTA B, et al. Impact of ion and neutron irradiation on the corrosion of the 6061-T6 aluminium alloy [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2021, 553: 153051.
- [18] 张现亮, 朱敏波, 李琴. 空间辐照机理与防护技术研究[J]. *空间电子技术*, 2007(3): 17-20.
- ZHANG X L, ZHU M B, LI Q. Research study on space radiation mechanism and protection technology [J]. *Space Electronic Technology*, 2007(3): 17-20.
- [19] TUNES M A, STEMPER L, GREAVES G, et al. Prototypic lightweight alloy design for stellar-radiation environments[J]. *Advanced Science*, 2020(7): 2002397.
- [20] 肖晓玲. 变形铝合金及其合金相的电子显微分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2021: 272-288.
- XIAO X L. Electron microscopy of plastically deformed Al alloys and their precipitates[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2021: 227-288.
- [21] 方昊. 7050 铝合金的时效析出研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2022.
- FANG H. Aging precipitation study in 7050 Al alloy[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2022.
- [22] ASTM International. Standard practice for neutron radiation damage simulation by charged-particle irradiation [S]. West Conshohocken, United States. Designation: E 521-1996 (Reapproved 2003).
- [23] 王连庆, 可进, 王红缨. 7050 铝合金 I-II 复合型疲劳裂纹研究[J]. *中国测试*, 2021, 47(1): 139-146.
- WANG L Q, KE J, WANG H Y. Investigation on mixed mode I-II fatigue crack of 7050 aluminum alloy [J]. *China Measurement & Test*, 2021, 47(1): 139-146.
- [24] 谭孟曦. 利用纳米压痕加载曲线计算硬度--压入深度关系及弹性模量[J]. *金属学报*, 2005, 41(10): 1020-1024.
- TAN M X. Extracting hardness-displacement relations and elastic modulus using nanoindentation loading curves [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2005, 41(10): 1020-1024.
- [25] KIRK M A, YI X, JENKINS M L. Characterization of irradiation defect structures and densities by transmission electron microscopy [J]. *Journal of Materials Research*, 2015, 30(9): 1195-1201.
- [26] BACKER A DE, SAND A E, NORDLUND K, et al. Subcascade formation and defect cluster size scaling in high-energy collision events in metals [J]. *EPL (Europhysics Letters)*, 2016, 115: 26001.
- [27] SCHULER T, NASTAR M, SOISSON F. Vacancy-induced dissolution of precipitates in out-of-equilibrium systems: A test case of FeX (X=C, N, O) alloys [J]. *Physical Review B*, 2017, 95: 014113.
- [28] KIM S M, BUYERS W J L. Temperature dependence of the vacancy formation energy in aluminum and positron annihilation[J]. *Physics Letter A*, 1974, 49(2): 181-182.
- [29] DU Y, CHANG Y A, HUANG B Y. Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al: critical evaluation and correlation [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 363: 140-151.
- [30] ZINKLE S J, MATSUKAWA Y. Observation and analysis of defect cluster production and interactions with dislocations [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 329-333: 88-96.
- [31] STURCKEN E F. Irradiation effects on magnesium and aluminum alloys [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1979, 82: 39-53.
- [32] ISMAIL H Z. Effect of low dose neutron irradiation on the mechanical properties of an AlMgSi alloy [J]. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1990, 112(4): 105-110.