

# Исследование наноразмерной структуры сплава САВ-1, облученного быстрыми нейтронами до высоких флюенсов, методом малоуглового рассеяния нейтронов

© В.М. Лебедев<sup>1</sup>, В.Т. Лебедев<sup>1</sup>, С.П. Орлов<sup>1</sup>, Б.З. Марголин<sup>2</sup>, А.М. Морозов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ „Курчатовский институт“, Гатчина, Россия

<sup>2</sup> ЦНИИ КМ „Прометей“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lebedev@npfi.spb.ru

Методами малоуглового рассеяния нейтронов исследована надатомная структура на образцах сплава САВ-1 (исходном и облученном флюенсами быстрых нейтронов  $3.48 \cdot 10^{22}$  н/см<sup>2</sup>). В результате в облученном материале обнаружено заметное уменьшение объемной доли рассеивающих структур (пор) радиусом 40–50 нм, которое в значительной мере компенсировалось ростом общей доли таких объектов радиусом менее 20 нм. Результаты нейтронных исследований коррелируют с данными механических испытаний облученных сплавов и изменением их элементного состава.

## 1. Введение

Важная проблема современного реакторного материаловедения — изучение процессов изменения структуры и физико-химических свойств конструкционных материалов (стали, сплавы, керамики, полимеры специального назначения, полупроводники и т.д.) под действием интенсивных нейтронных и гамма-полей в условиях накопления флюенса до  $\sim 10^{22}$  н/см<sup>2</sup> и выше в связи с необходимостью оценки ресурса ядерных установок [1–3]. При многообразии современных физических методов именно малоугловое рассеяние нейтронов обеспечивает непревзойденные возможности в области неразрушающих наноструктурных исследований в объеме и на поверхности подобных объектов.

Содержащие кремний алюминиевые сплавы типа САВ-1 широко применяются в реакторостроении благодаря стабильности основных физических и химических свойств в условиях облучения при наборе высоких флюенсов до  $10^{23}$  н/см<sup>2</sup> [4,5]. САВ-1 относится к авиалам — алюминиевым деформируемым сплавам тройной системы (Al–Mg–Si). Разработка сплавов этой системы стала развиваться после исследований Хансоном и Гейлером диаграммы Al–Mg–Si, старения этих сплавов и открытия эффекта термического упрочнения сплавов в результате выделения фазы Mg<sub>2</sub>Si.

В предыдущих работах авторов был изучен этот же сплав при флюенсах быстрых нейтронов до  $5 \cdot 10^{21}$  н/см<sup>2</sup> [6,7]. Результаты исследования сплава САВ-1 методом малоуглового рассеяния нейтронов показали, что в исходном и облученном образцах существуют дефекты (поры) с характерными радиусами 5–10, 20–25 и 40–50 нм. Облучение вызывает уменьшение объемной доли крупных рассеивающих областей радиусом 40–50 нм и наряду с этим увеличение доли фракций размером 5–10 и 20–25 нм, что указывает на эволюцию рассеивающих крупных областей в процессе облучения.

В работе [8] была исследована микроструктура сплава САВ-1, облученных нейтронами в реакторе ВВР-СМ (Ташкент) в интервале флюенсов  $10^{17}$ – $10^{21}$  н/см<sup>2</sup>. Показано, что после облучения окисление поверхности усиливается, локальные нерастворимые интерметаллические фазы системы Al–Mg–Si–Fe раздробляются и распределены практически равномерно по всему объему. При этом микротвердость сплава существенно увеличивается.

В работе [9] анализировалось влияние облучения быстрыми нейтронами на свойства сплава САВ-1 после 40 лет эксплуатации исследовательского реактора ЕВА (Сверск, Польша), из которого были вырезаны образцы (экспериментальные каналы, сепаратор), набравшие за период эксплуатации (90 тыс. часов) дозы по быстрым и тепловым нейтронам  $\sim 9 \cdot 10^{21}$  и  $\sim 4 \cdot 10^{22}$  н/см<sup>2</sup> соответственно. Изучалось изменение механических свойств, вызываемое старением сплава Al–Mg–Si. В образцах обнаружено повышенное содержание кремния, который нарабатывается в процессе облучения в реакторе по реакции  $Al(n, \gamma)Si$ . Присутствие Si вызывает увеличение прочности сплавов Al–Mg–Si благодаря выделению частиц Mg<sub>2</sub>Si и кремния в Al-матрице.

Реактор ВВР-М ПИЯФ (НИЦ „Курчатовский институт“) является типичным аппаратом в серии реакторов, построенных в СССР и странах Восточной Европы. Реактор ВВР-М ПИЯФ планируется эксплуатировать в ближайшие годы с учетом данных на 2012 г. (более чем за 52 года эксплуатации): полная энерговыработка  $\sim 100$  GW · h, максимальный уровень флюенсов быстрых нейтронов ( $E_n > 0.8$  MeV) достиг величины  $1.984 \cdot 10^{22}$  н/см<sup>2</sup> (табл. 1). При этом набранный флюенс на горизонтальных экспериментальных каналах (ГЭК) практически в 5 раз превышает флюенс опорной решетки.

В конструкции реактора имеются изготовленные из сплава САВ-1 два критических элемента, определяющие

**Таблица 1.** Радиационные характеристики флюенсов быстрых нейтронов опорной решетки и донышек горизонтальных экспериментальных каналов (ГЭК) в реакторе ВВР-М ПИЯФ

Дата	Полная энерговыработка, GW · h	Флюенсы быстрых нейтронов ( $E_n > 0.8 \text{ MeV}$ ), $10^{21} \text{ n/cm}^2$			
		ГЭК-4	ГЭК-7	ГЭК-9	Опорная решетка
29.06.2012	99.6	19.84	18.37	17.25	3.66
30.12.2011	97.4	19.58	18.2	17.06	3.58
30.12.2007	88.8	18.6	17.6	16.40	3.15

**Таблица 2.** Флюенсы быстрых нейтронов, набранные образцами сплава САВ-1 при экспозиции в реакторе СМ-3 ( $E_n > 0.8 \text{ MeV}$ ), и коэффициенты превышения набранного флюенса по сравнению с флюенсами, характерными для конструктивных элементов реактора ВВР-М ПИЯФ

Параметр	Элемент конструкции			
	ГЭК-4	ГЭК-7	ГЭК-9	Опорная решетка
Флюенс, набранный сплавом САВ-1 в реакторе СМ-3, $10^{22} \text{ n/cm}^2$	3.48	3.48	3.48	3.48
Коэффициент превышения по флюенсу быстрых нейтронов	1.75	1.9	2.0	9.5

его работоспособность на продленный срок эксплуатации: 1) опорная решетка, нагруженная весом тепловыделяющей сборки; 2) ГЭК, являющиеся практически ненагруженными, но наиболее облучаемыми элементами реактора.

Погрешность определения флюенса быстрых нейтронов составляет 15%.

Поскольку для дальнейшей безопасной эксплуатации данного реактора необходимо знать свойства сплава САВ-1 при больших флюенсах быстрых нейтронов, было проведено опережающее облучение образцов этого сплава до флюенса  $3.48 \cdot 10^{22} \text{ n/cm}^2$  ( $E_n \geq 0.8 \text{ MeV}$ ) в ОАО „ГНЦ НИИАР“ (Дмитровград, реактор СМ-3). Коэффициенты превышения набранного в реакторе СМ-3 флюенса быстрых нейтронов по сравнению с флюенсами, полученными элементами конструкции реактора ВВР-М ПИЯФ на 29 июня 2012 г., приведены в табл. 2.

Исследование механических свойств облученных в СМ-3 материалов было проведено в ЦНИИ КМ „Прометей“.

Кроме этого, в работе представлены результаты изучения надатомной структуры необлученного и облученных образцов сплава САВ-1 методом малоуглового рассеяния нейтронов на дифрактометре „Мембрана-2“ (ПИЯФ). Полученные результаты необходимы для оценки возможности продления срока эксплуатации опорной решетки и горизонтальных экспериментальных каналов реактора ВВР-М ПИЯФ.

## 2. Описание образцов сплава САВ-1 для исследований

Образцы сплава САВ-1 в виде прутков облучались высокими флюенсами нейтронов и  $\gamma$ -лучей при  $70^\circ\text{C}$  в реакторе в ОАО „ГНЦ НИИАР“ (г. Дмитровград,

реактор СМ-3). В табл. 3 представлены флюенсы тепловых и быстрых нейтронов ( $E_n > 0.8 \text{ MeV}$ ), набранные образцами сплава САВ-1.

Для дальнейших исследований механических свойств материала на разрыв из исходного и облученных прутков были изготовлены разрывные образцы пятикратной длины с диаметром рабочей части 3 mm, головками диаметром 7 mm и высотой 5 mm. Головки разорванных образцов использовались для нейтронных измерений на дифрактометре „Мембрана-2“.

## 3. Исследование элементного состава образцов сплава САВ-1

До облучения образцы сплава САВ-1 имели стандартный элементный состав для данного материала (табл. 4) [5]. Кроме представленных в таблице в

**Таблица 3.** Данные об опережающем облучении образцов сплава САВ-1

Номер образца	Флюенс быстрых нейтронов ( $E_n > 0.8 \text{ MeV}$ ), $10^{22} \text{ n/cm}^2$	Флюенс тепловых нейтронов, $10^{21} \text{ n/cm}^2$
1	0	0
2	2.16–2.78	4.9
3	3.1–3.48	6.2

**Таблица 4.** Элементный состав исходного САВ-1 и содержания Si в сплаве после облучения флюенсом  $3.48 \cdot 10^{22} \text{ n/cm}^2$ 

Массовая доля, %	Элементы					
	Al	Mg	Si	Zn	Fe	Ni
До облучения	Основа	0.6	0.87	< 0.05	0.20	< 0.05
После облучения	>		2.71			

**Таблица 5.** Прочностные и пластические характеристики и вязкость разрушения алюминиевого сплава САВ-1 до и после облучения в реакторе СМ-3

Флюенс быстрых нейтронов ( $E_n > 0.8 \text{ MeV}$ ), $10^{22} \text{ n/cm}^2$	Предел текучести $\sigma_{02}$ , МПа	Временное сопротивление $\sigma_B$ , МПа	Истинное сопротивление разрушению, $S_k$ , МПа	Равномерное удлинение $\sigma_p$ , %	Вязкость разрушения $K_{IC}$ , МПа · м <sup>1/2</sup>
0	162.0	262.3	430.3	16.4	83
2.16	275.0	311.8	375.5	7.3	—
2.78	261.7	300.57	367.3	6.7	—
3.13	282.9	318.25	345.14	5.8	—
3.48	275.8	318.25	347.9	5.1	28

сплаве имеется ряд других элементов: Cu — 0.12%, Mn — 0.012%, Ti — 0.03%, Cd — < 0.0001%; В — < 0.00012%.

В облученном флюенсом быстрых нейтронов  $3.48 \cdot 10^{22} \text{ n/cm}^2$  образце было дополнительно определено содержание кремния, который образуется в результате ядерной реакции нейтронов с алюминием  $\text{Al}(n, \gamma)\text{Si}$ . Действительно, его содержание увеличилось в 3.1 раза с 0.87% до 2.71 mass% (табл. 4). Дополнительное присутствие Si может вызвать увеличение прочности облученного сплава САВ-1 из-за образования в алюминиевой матрице частиц  $\text{Mg}_2\text{Si}$  или Si.

#### 4. Исследование механических свойств сплава САВ-1

В ЦНИИ КМ „Прометей“ были проведены механические испытания образцов сплава САВ-1 на кратковременное растяжение и на трехточечный изгиб. Результаты испытаний необлученных и облученных образцов сплава САВ-1 представлены в табл. 5.

Результаты испытания образцов после облучения на одноосное растяжение при комнатной температуре показывают, что у сплава САВ-1 с ростом флюенса до  $3.48 \cdot 10^{22} \text{ n/cm}^2$  наблюдается увеличение предела текучести от  $\sigma_{02}^{\text{норм}} = 162.0 \text{ МПа}$  до уровня  $\sigma_{02} > 275 \text{ МПа}$  и временного сопротивления от  $\sigma_B^{\text{норм}} = 262.3 \text{ МПа}$  до уровня  $\sigma_B > 300 \text{ МПа}$ . При этом величины удлинения при растяжении сплава значительно снижаются. До флюенса  $3.48 \cdot 10^{22} \text{ n/cm}^2$  ( $E_n \geq 0.8 \text{ MeV}$ ) сплав САВ-1 имеет высокую вязкость разрушения  $K_{IC} = 28 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .

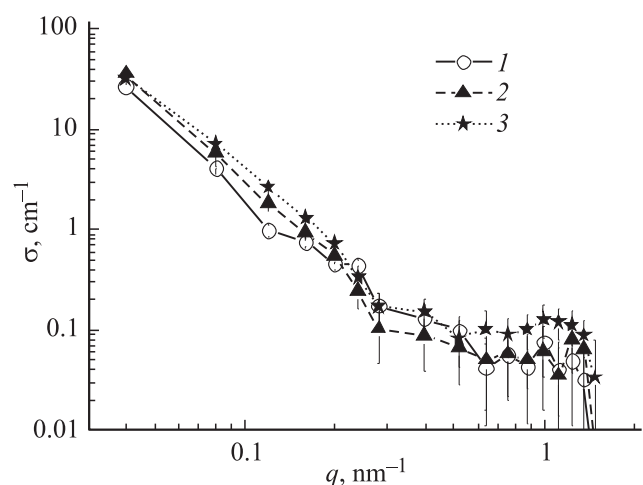
#### 5. Исследование надатомной структуры сплава САВ-1 методом малоуглового нейтронного рассеяния

Далее приведены сравнительные исследования трех образцов сплава САВ-1: исходного (образец № 1) и облученных в реакторе СМ-3 (образцы № 2, 3). Образцы изучались методом малоуглового рассеяния

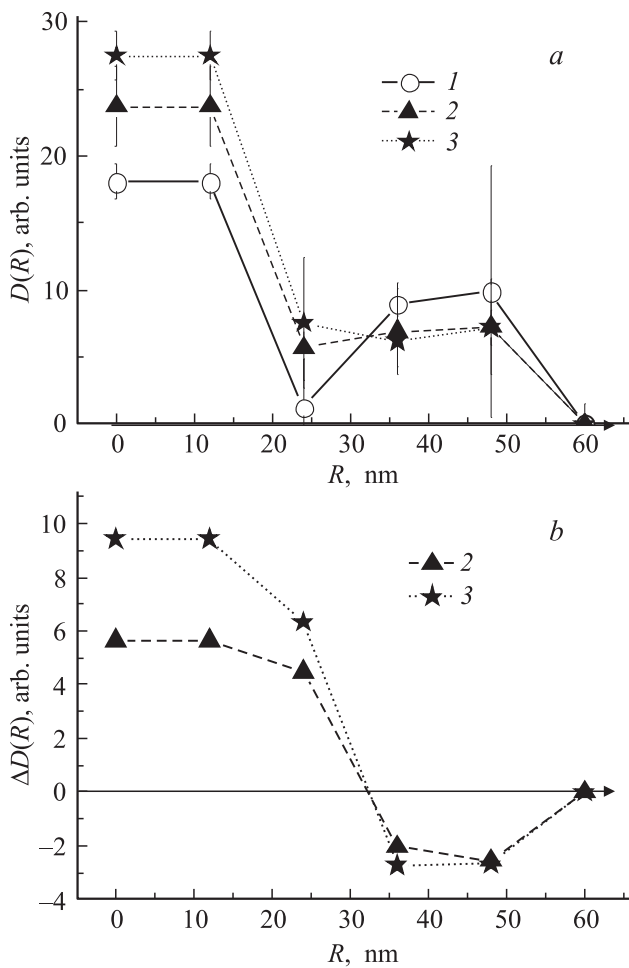
нейтронов на дифрактометре „Мембрана-2“ (длина волны  $\lambda = 0.3 \text{ nm}$ ,  $\Delta\lambda/\lambda = 0.3$ ) в диапазоне переданных импульсов  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) = 0.03 - 1.55 \text{ nm}^{-1}$  ( $\theta$  — угол рассеяния нейтронов). Источниками рассеяния в экспериментальном диапазоне импульсов являются наноразмерные неоднородности плотности когерентной длины рассеяния в исследуемых материалах (включения различных фаз, поры в объеме и на границах зерен).

Сечения рассеяния  $\sigma(q) = d\sigma/d\Omega$  как функции переданного импульса  $q$  для исходного и облученного сплавов (рис. 1) на единицу объема образца ( $\text{cm}^3$ ) и в единичный телесный угол ( $\Omega$ ) были получены из экспериментальных спектров с учетом фона и вклада прошедшего через образец пучка (трансмиссия) при нормировке данных на интенсивности рассеяния для стандартного образца известного сечения ( $1 \text{ mm H}_2\text{O}$ ) [10].

С помощью Фурье-преобразования сечений рассеяния (пакет ATSPAS [11]) по этим данным были определены объемные доли  $D(R) = 4\pi/3 \cdot R^3 N(R)$  рассеивающих объектов (поры внутри матрицы, границы зерен) в приближении однородных сфер радиуса  $R$ . Функция  $N(R)$  характеризует число объектов определенного радиуса  $R$ .



**Рис. 1.** Сечения рассеяния для исходного (1) и облученных образцов сплава САВ-1, набравших максимальный флюенс  $F_n = 2.78 \cdot 10^{22}$  (2) и  $3.48 \cdot 10^{22} \text{ n/cm}^2$  (3).



**Рис. 2.** Объемные доли  $D(R)$  рассеивающих структур в исходном и облученном нейтронами образцах сплава САВ-1 (а) и разность объемных долей  $\Delta D(R)$  частиц для облученных и исходного образцов (б): 1 — исходный образец, 2 — максимальный флюенс  $2.78 \cdot 10^{22}$  н/см<sup>2</sup>, 3 — максимальный флюенс  $3.48 \cdot 10^{22}$  н/см<sup>2</sup>.

На рис. 2 показаны объемные доли  $D(R)$  рассеивающих объектов в образцах и разность их объемных долей  $\Delta D(R)$  для облученных и исходного образцов.

Спектры  $D(R)$  (рис. 2, а) включают две основные фракции объектов с характерными радиусами  $R_1 < 20$  nm,  $R_2 \sim 30-50$  nm. Облучение в реакторе вызывает перераспределение объектов по размерам. По сравнению с необлученным в облученных образцах объемные доли крупных объектов с радиусами  $\sim 30-50$  nm заметно уменьшились: для флюенса  $2.78 \cdot 10^{22}$  н/см<sup>2</sup> в 1.4 раза, а для флюенса  $3.48 \cdot 10^{22}$  н/см<sup>2</sup> — в 1.5 раза. Наоборот, объемные доли объектов с радиусами менее 20 nm заметно увеличилось: для флюенса  $2.78 \cdot 10^{22}$  н/см<sup>2</sup> в 1.3 раза, а для флюенса  $3.48 \cdot 10^{22}$  н/см<sup>2</sup> — в 1.5 раза, т.е. можно отметить, что эффект несколько усиливается с увеличением флюенса от  $F_n = 2.78 \cdot 10^{22}$  н/см<sup>2</sup> (образец № 2) до  $3.48 \cdot 10^{22}$  н/см<sup>2</sup> (образец № 3) и отражает уменьше-

ние объемной доли крупных структур и увеличение доли мелких дефектов (рис. 2, б).

## 6. Обсуждение результатов

Наиболее вероятными включениями в сплаве САВ-1 являются фазы  $Mg_2Si$  и Si, плотности которых 1.94 и  $2.33$  г/см<sup>3</sup> заметно отличаются от плотности САВ-1, равной  $2.7$  г/см<sup>3</sup> [4,6,12]. Расчет плотности длины когерентного рассеяния для матрицы алюминия ( $K_{Al}$ ) и фазы кремния ( $K_{Si}$ ) дал очень близкие величины:  $K_{Al} \approx K_{Si} \approx 2.1 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>. Таким образом, контраст в рассеянии практически отсутствует, и включения кремния практически ненаблюдаемы внутри матрицы алюминия. Фаза  $Mg_2Si$  характеризуется большей плотностью длины рассеяния  $K_F \approx 2.3 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>, но и для нее фактор контраста  $\Delta K = K_F - K_{Al} = 0.2 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>  $\ll K_{Al}$  является весьма низким. Если же в качестве рассеивающих объектов служат поры, то в этих условиях интенсивность рассеяния от поры будет превосходить таковую для нанофазного включения  $Mg_2Si$  внутри матрицы того же размера примерно на два порядка:  $(K_{Al}/\Delta K)^2 \sim 10^2$ . Как показали оценки, даже при максимально возможном содержании  $Mg_2Si$  в матрице алюминия сечение рассеяния от нанофазных включений на два порядка ниже измеренных сечений в образцах. Следовательно, основными источниками рассеяния в сплавах являются наноразмерные поры, обладающие наиболее высоким контрастом. Обнаруженный эффект можно объяснить уменьшением размеров крупных рассеивающих объектов и увеличением объектов меньшего размера.

Полученные результаты согласуются с данными работ [6–9], в которых авторы наблюдали значительное увеличение количества малых надатомных образований в подобных условиях.

Результаты нейтронных исследований надмолекулярной структуры коррелируют с увеличением в 3.1 раза (табл. 4) содержания в Al-матрице кремния, образовавшегося в облученном сплаве в результате ядерной реакции  $Al(n, \gamma)Si$ . Его присутствие благодаря выделению дополнительных частиц  $Mg_2Si$  или чистого Si в Al-матрице приводит к увеличению прочностных характеристик и снижению вязкости разрушения облученного нейтронами сплава Al–Mg–Si до  $28$  МПа · м<sup>1/2</sup>.

Изменения прочностных свойств сплава дают рост предела текучести  $\sigma_{02}$  до 275 МПа, временного сопротивления  $\sigma_B$  до 300 МПа. Эти изменения могут быть также связаны со значительным увеличением количества надатомных структур меньших размеров при разрушении более крупных и с образованием имеющих меньшие размеры фаз  $Mg_2Si$  в Al-матрице.

## 7. Заключение

Сочетание различных методов изучения (физических, химических, нейтронных) сплава САВ-1 позволило по-

лучить более полную информацию об изменении его наноструктуры при облучении в реакторе до флюенсов быстрых нейтронов  $3.48 \cdot 10^{22}$  n/cm<sup>2</sup>.

При сопоставлении механических характеристик сплавов САВ-1 в исходном и облученном до высоких флюенсов состояниях, результатов исследования химического (элементного) состава и данных малоуглового рассеяния нейтронов может быть установлена корреляция между изменением наноструктуры, физико-химических и механических свойств сплава при высоких радиационных нагрузках. На этой основе дальнейший детальный анализ структуры реакторных материалов с помощью сочетания этих методов позволит прогнозировать развитие радиационных повреждений и изменения их свойств в процессе эксплуатации элементов соответствующего оборудования реактора ВВР-М ПИЯФ.

## Список литературы

- [1] Д. Брок. Основы механики разрушения. Пер. с англ. Высш. шк., М. (1980). 388 с.
- [2] Research reactor application for materials under high neutron fluency. Proc. of an IAEA Technical Meeting (TM-34779) of International Atomic Energy Agency. Vienna (2011).
- [3] А.Я. Штромбах. Тр. Междунар. науч.-техн. конф. „Нанотехнологии функциональных материалов“. СПб (2012). С. 34.
- [4] Аллюминиевые сплавы (свойства, обработка, применение). Справочник / Под ред. Х. Нильсена. Пер. с нем. Металлургия, М. (1979). 679 с.
- [5] П. Шиллер. В кн.: Конструкционные материалы для реакторов термоядерного синтеза. Наука, М. (1983). С. 22.
- [6] В.М. Лебедев, В.Т. Лебедев, С.П. Орлов, И.Н. Иванова, Д.Н. Орлова. ФТТ **52**, 934 (2010).
- [7] В.М. Лебедев, В.Т. Лебедев, С.П. Орлов. Материалы 12-й междунар. конф. „Проблемы материаловедения при проектировании, изготовлении и эксплуатации оборудования АЭС“. ФГУП ЦНИИ КМ „Прометей“, СПб (2012). Т. 2. С. 80.
- [8] У.С. Салихбаев, С.А. Байтелесов, И.Г. Хидиров, Ф.Р. Кунгуров, В.С. Саидов, В.Н. Сандалов. Альтернативная энергетика и экология. *9* (65), 105 (2008).
- [9] А. Хофман, А.Ю. Дидык, В. Штеке, Е. Хаевска, Т. Вагнер, В.К. Семина. Сообщ. ОИЯИ (Дубна) № P14-2004-174. 10 с.
- [10] P. Linder. J. Appl. Cryst. **33**, 807 (2000).
- [11] Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Наука, М. (1986). 279 с.
- [12] E.Z. Sturken. J. Nucl. Mater. **82**, 39 (1979).