

Структура алюминиевых сплавов, облученных нейтронами реактора

© В.М. Лебедев, В.Т. Лебедев, И.Н. Иванова, С.П. Орлов, Д.Н. Орлова

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН,
Гатчина, Ленинградская обл., Россия

E-mail: lebedev@npfi.spb.ru

Методом малоуглового рассеяния нейтронов исследованы образцы сплава САВ-1 — исходного и облученного флюенсом быстрых нейтронов $2 \cdot 10^{21}$ н/см². Показано, что наблюдаемые высокие значения сечений рассеяния связаны с наличием в материале наноразмерных пор с радиусами $R \sim 5\text{--}50$ нм, тогда как для возможных включений фаз Mg_2Si и Si факторы контраста и предельные объемные доли приводят к оценкам сечений на два порядка меньше наблюдаемых в эксперименте. В результате облучения обнаружено более чем двукратное уменьшение объемной доли рассеивающих объектов (пор) радиусом 40–50 нм, что в значительной мере компенсировалось ростом общей доли частиц с радиусами 5–8 и 20–25 нм при увеличении на 40% суммарной площади поверхности рассеивающих объектов.

Исследования поддержаны Государственным контрактом № 02.518.11.7036 „Исследование магнитной и атомной наноструктуры функциональных материалов на установках малоуглового рассеяния нейтронов реактора ВВР-М“.

1. Введение

Конструкционные материалы ядерных реакторов — сплавы алюминия [1] — характеризуются низкой степенью активации при облучении в сочетании с высокой коррозионной стойкостью в пароводяных средах. Однако эти материалы подвержены явлениям старения и имеют низкую температуру плавления. Их применение для несущих нагрузки элементов в активной зоне реактора даже в случае наиболее термостойких сплавов на основе спеченного алюминиевого порошка ограничено температурами 450–500°С. Несмотря на это, высокая теплопроводность алюминия позволяет эксплуатировать изделия из него при рационально выбранной геометрии при значительных тепловых нагрузках. Высокая технологичность алюминиевых сплавов дает возможность изготавливать тонкостенные изделия сложного профиля (защитные оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ), трубопроводы, баки, экспериментальные каналы, вспомогательные конструкции в активной зоне реакторов), использовать сплавы в качестве матрицы сердечника дисперсионных ТВЭЛ, самовыгорающих поглотителей, работающих в широком диапазоне радиационных полей.

В реакторе ВВР-М ПИЯФ РАН алюминиевый сплав САВ-1 (Al–Mg–Si) является основным конструкционным материалом элементов активной зоны и оболочек ТВЭЛ. Построенный и запущенный в эксплуатацию в 1959 г. реактор ВВР-М работает до настоящего времени благодаря высоким функциональным свойствам используемых материалов, прежде всего сплавов алюминия. Фазовый состав сплавов данного типа (авиали) зависит от соотношения концентраций основных легирующих элемен-

тов — магния и кремния, поэтому основными фазами в сплаве САВ-1 является $\alpha(\text{Al}) + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Si}$. Кроме основных фаз в зависимости от химического состава могут присутствовать интерметаллические соединения (AlSiFe , $\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Si}$, AlSiMnFe и др.). При облучении сплава САВ-1 в результате ядерных реакций с нейтронами происходит увеличение содержания кремния [2]. Взаимодействуя с атомами в составе сплава, кремний может изменить соотношение фаз и вызвать напряжения, способствующие появлению микропор (трещин) и ухудшению прочностных свойств материала. По этой причине необходимо изучение надатомной структуры сплавов с целью диагностики такого рода дефектов как предвестников разрушения материала.

2. Исследование надатомной структуры

В настоящей работе проведены сравнительные исследования образцов сплавов САВ-1 — необлученного и облученного в реакторе ВВР-М нейтронами и γ -квантами при температуре не выше 60°С. За период длительного облучения с 1994 по 2007 г. образцом был набран флюенс быстрых ($E_n > 1$ MeV) нейтронов $F_n = 2.25 \cdot 10^{21}$ н/см². Образцы на основе Al (диаметр 31 мм, толщина 10 мм) имели состав по другим элементам в mass.% Mg — 0.45–0.90, Si — 0.7–1.2, Fe — 0.2, Cu — 0.12, Mn — 0.012, Zn — 0.03, Ti — 0.03, Ni — 0.03, Cd — < 0.0001, В — < 0.00012 [2]. Структуру сплавов изучали на дифрактометре МЕМБРАНА-2 методом малоуглового рассеяния нейтронов (длина волны $\lambda = 0.3$ нм, $\Delta\lambda/\lambda = 0.3$) в диапазоне пере-

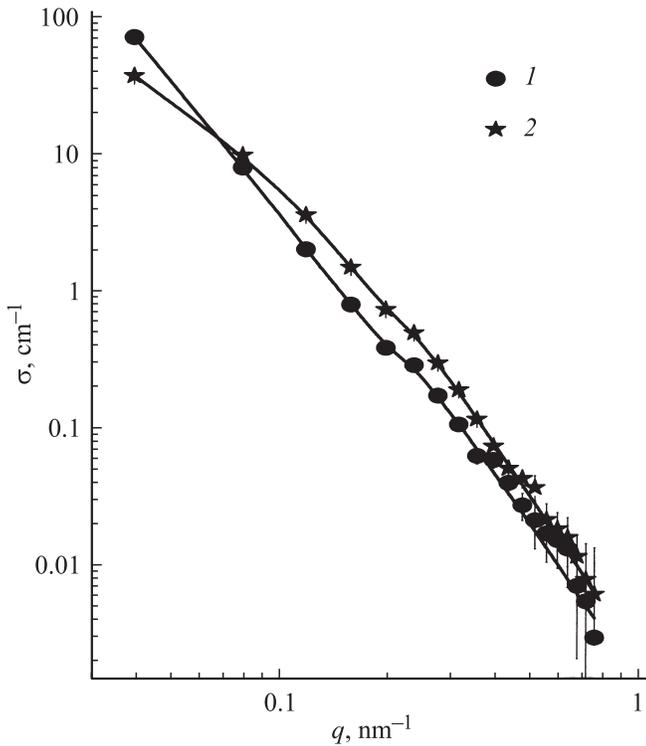


Рис. 1. Сечения рассеяния для необлученного (1) и облученного (2) образцов сплава CAB-1 (Al–Mg–Si) в зависимости от переданного нейтронного импульса. Кривые — функции аппроксимации, соответствующие распределениям рассеивающих частиц по размерам (рис. 2).

данных импульсов $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) = 0.03\text{--}0.8 \text{ nm}^{-1}$. Рассеянные нейтроны регистрировались детектором (41^3He -счетчик) в диапазоне углов $-2 \leq \theta \leq +2^\circ$.

Сечения рассеяния $\sigma(q) = d\sigma/d\Omega$ как функции переданного импульса q для исходного и облученного сплавов (рис. 1) на единицу объема образца (cm^3) и в единичный телесный угол Ω 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 ($1 \text{ mm H}_2\text{O}$) [3]. Для исходного образца величина трансмиссии составляла 0.898, для облученного материала она была выше (0.905), что в обоих случаях позволяло считать рассеяние в основном однократным и пренебречь многократными процессами. 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).

Исходя из химического состава сплава CAB-1 наиболее вероятными включениями в нем являются фазы Mg_2Si и Si, плотности которых 1.94 и 2.33 g/cm^3 заметно отличаются от плотности сплава CAB-1, равной 2.7 g/cm^3 [1,2]. Расчет плотности длины когерентного рассеяния для матрицы алюминия K_{Al}

и фазы кремния K_{Si} дал очень близкие величины: $K_{\text{Al}} \approx K_{\text{Si}} \approx 2.1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Таким образом, контраст в рассеянии практически отсутствует, и включения кремния внутри матрицы алюминия не наблюдаются. Фаза Mg_2Si характеризуется большей плотностью длины рассеяния $K_F \approx 2.3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, но и для нее фактор контраста $\Delta K = K_F - K_{\text{Al}} = 0.2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \ll K_{\text{Al}}$ является весьма низким. Так, в случаях рассеяния от включения Mg_2Si внутри матрицы и поры того же размера интенсивность рассеяния от поры будет превосходить таковую для нанофазного включения в $(K_{\text{Al}}/\Delta K)^2 \sim 10^2$ раз. 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. Основными источниками рассеяния в сплавах являются наноразмерные поры — объекты, обладающие наиболее высоким контрастом.

3. Анализ экспериментальных данных

С помощью Фурье-преобразования сечений (пакет ATSAS [4]) из полученных данных были восстановлены объемные доли $D(R) = (4\pi/3)R^3N(R)$ рассеивающих объектов (пор внутри матрицы и на границах зерен) в приближении однородных сфер радиуса R (рис. 2).

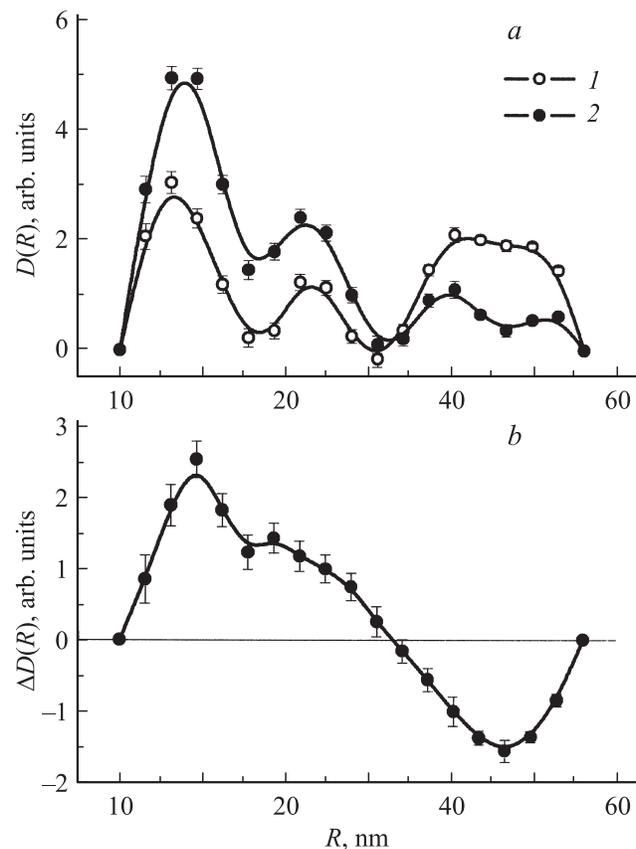


Рис. 2. Объемные доли $D(R)$ частиц в исходном (1) и облученном (2) образцах сплава CAB-1 (a) и разность объемных долей $\Delta D(R)$ частиц между облученным и исходным образцами (b).

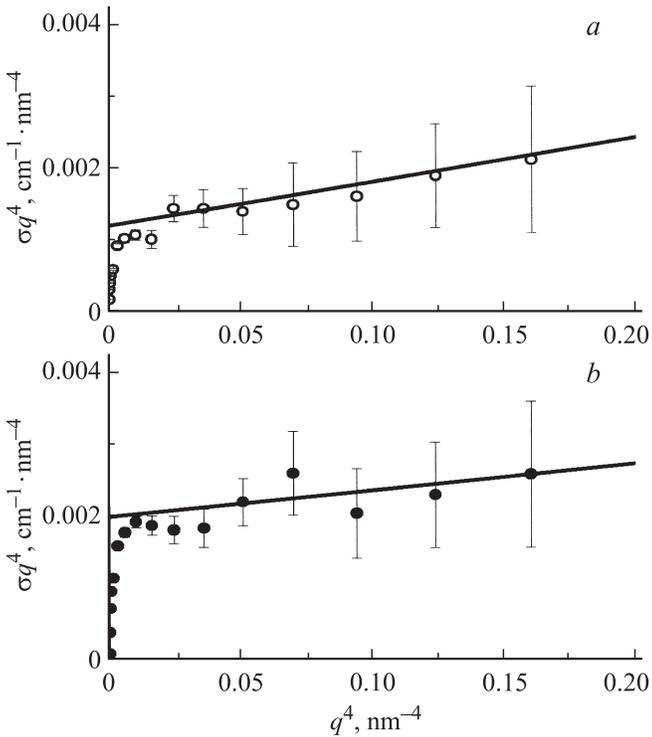


Рис. 3. Данные рассеяния в представлении Порода для исходного (а) и облученного (б) образцов. Показана линейная аппроксимация данных (линии).

Здесь функция $N(R)$ характеризует число объектов определенного радиуса R . О хорошем соответствии этого приближения данным эксперимента свидетельствуют восстановленные из распределения $D(R)$ (рис. 2) кривые рассеяния (рис. 1). На рис. 2 показаны объемные доли $D(R)$ рассеивающих объектов в образцах и разница их объемных долей $\Delta D(R)$ между облученным и необлученным образцами. Спектры $D(R)$ (рис. 2, а) включают три основные фракции объектов с характерными радиусами $R_1 \sim 5\text{--}10\text{ nm}$, $R_2 \sim 20\text{--}25\text{ nm}$ и $R_3 \sim 40\text{--}50\text{ nm}$. Облучение вызывает перераспределение объектов по размерам. Число крупных объектов радиусом $R_3 \sim 40\text{--}50\text{ nm}$ уменьшается почти вдвое, объемные доли объектов с радиусами R_1 и R_2 растут. Для объяснения этого эффекта можно представить распад крупной фракции (радиус R_3) на меньшие объекты (R_1 , R_2). В пользу такой модели свидетельствует соотношение их размеров. Допуская, что малые объекты образуют скопления, нетрудно оценить радиусы $R_2 \sim 3R_1 \sim 20\text{ nm}$ и $R_3 \sim 5R_1 \sim 40\text{ nm}$ кластеров, формирующихся, когда вокруг объекта размером R_1 первая и вторая координационные сферы заполняются подобными объектами.

Вызванная облучением фрагментация пор приводит к уменьшению их среднего размера. Из обработки данных следует величина среднего радиуса инерции поры $R_G = 32.5 \pm 0.2\text{ nm}$ и сечения $\sigma_0 = 64.4 \pm 0.3\text{ cm}^{-1}$ в пределе $q \rightarrow 0$ для облученного образца, которые ниже аналогичных величин для сплава в исходном состоянии,

$R_G = 35.7 \pm 0.1\text{ nm}$ и сечения $\sigma_0 = 141.2 \pm 0.3\text{ cm}^{-1}$. Как следует из этих данных, средний радиус поры R_A , равный в исходном образце $R_A = (5/3)^{1/2}R_G = 46\text{ nm}$, уменьшается до 42 nm в облученном сплаве.

Из сечений $\sigma_0 = K_{Al}^2 V_A \varphi$, где $V_A = (4\pi/3)R_A^3$, для обоих образцов найдена объемная доля дефектов, равная $\varphi_1 \approx 0.50\%$ в исходном образце и $\varphi_2 \approx 0.54\%$ в облученном сплаве.

Обнаруженные дефекты имеют резкие границы, что доказано при анализе данных в представлении Порода (рис. 3). Сечения, умноженные на фактор q^4 , в зависимости от q^4 при высоких значениях импульсов ($q > 0.5\text{ nm}^{-1}$) имеют линейные участки $q^4 \sigma(q) = A + Bq^4$, где параметр $A = 2\pi K_{Al}^2 S_i$ пропорционален полной площади поверхности дефектов в образце S_i , а параметр B — вклад малого некогерентного фона в сечение. Найденные из линейной аппроксимации данных значения параметра A позволили определить общую площадь дефектов, которая увеличивается в результате облучения от значения $S_{i1} \approx 0.6\text{ m}^2$ до $S_{i2} \approx 0.9\text{ m}^2$ в расчете на cm^3 объема образца.

4. Заключение

Результаты исследования облученных в реакторе образцов сплава алюминия САВ-1 методом малоуглового рассеяния нейтронов показывают следующее.

1) В исходном и облученном сплавах существуют дефекты — поры с характерным радиусом $R_1 \sim 5\text{--}10\text{ nm}$, наблюдающиеся как изолированные и в виде кластеров радиусами $R_2 \sim 20\text{--}25\text{ nm}$ и $R_3 \sim 40\text{--}50\text{ nm}$.

2) В результате облучения материала суммарная объемная доля дефектов $\varphi \sim 0.5\%$ увеличивается на $\sim 10\%$, а общая площадь поверхности дефектов $S_{i1} \approx 0.6\text{ m}^2$ возрастает на $\sim 40\%$.

3) При облучении происходит уменьшение объемной доли крупных рассеивающих областей радиусом $\sim 40\text{--}50\text{ nm}$ и наряду с этим увеличение доли фракций размером $\sim 5\text{--}10$ и $\sim 20\text{--}25\text{ nm}$, что объясняется фрагментацией крупных областей.

Список литературы

- [1] Алюминиевые сплавы (свойства, обработка, применение). Справочник / Под ред. Х. Нильсена. Пер. с нем. Металлургия, М. (1979). 679 с.
- [2] E.Z. Sturken. J. Nucl. Mater. **82**, 39 (1979).
- [3] P. Linder. J. Appl. Cryst. **33**, 807 (2000).
- [4] Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Наука, М. (1986). 279 с.