

ИЗОХРОННЫЙ ОТЖИГ СПЛАВОВ Zr-Sc и Zr-Y, ОБЛУЧЕННЫХ 2 МэВ ЭЛЕКТРОНАМИ

В.Н. Борисенко, Ю.Т. Петрусенко, Д.Ю. Баранков, П.Н. Вьюгов
ННЦ «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина;
E-mail: vborysenko@kipt.kharkov.ua

Исследованы процессы отжига точечных дефектов в малолегированных сплавах Zr-Sc и Zr-Y после низкотемпературного облучения электронами с энергией 2 МэВ. Определены температурные интервалы основных стадий отжига. Обнаружено расщепление пика стадии III отжига в сплаве Zr-Y.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе циркония широко используются для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) и направляющих каналов активной зоны энергетических ядерных реакторов на тепловых нейтронах. В последнее время все больше внимания уделяется вопросу повышения эксплуатационной надежности и длительной работоспособности оболочек тепловыделяющих элементов с целью увеличения степени выгорания ядерного топлива и сокращения количества перегрузок ядерного реактора. В этой связи данные о радиационной стойкости сплавов на основе циркония, в том числе результаты исследований первичных процессов дефектообразования в этих системах, являются актуальными и востребованными.

Одним из методов, который позволяет получить информацию о радиационных дефектах в цирконии и их взаимодействии с атомами легирующих элементов, является низкотемпературное облучение с последующим изохронным или изотермическим отжигом. Как правило, в таких экспериментах контролируется изменение остаточного удельного электропротивления, которое чувствительно к концентрации радиационных дефектов.

Впервые исследования процесса накопления и отжига радиационных дефектов в чистом цирконии после низкотемпературного облучения электронами с энергией 1,5 МэВ выполнены в работах [1, 2]. В этих экспериментах был получен спектр изохронного отжига и определены температуры основных стадий возврата облученного циркония. Позже эти процессы были исследованы для различных видов облучения заряженными частицами [3-11], нейтронами [12-22] и после низкотемпературной деформации [23]. В работах [18-23] исследовано влияние некоторых легирующих элементов на процессы накопления и отжига радиационных дефектов в матрице циркония после низкотемпературного облучения быстрыми нейтронами ($E > 0.1$ МэВ). Следует, однако, отметить отсутствие систематических данных о процессах возврата в цирконии, легированном редкоземельными элементами.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики отжига радиационных дефектов в сплавах Zr-Sc и Zr-Y, облученных высокоэнергетичными электронами, и является продолжением аналогичных исследо-

ваний, выполненных нами для систем Zr-La, Zr-Dy и Zr-Gd [24].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплавы Zr-Sc и Zr-Y выплавлялись в лабораторной дуговой печи в атмосфере очищенного гелия. Давление при плавке составляло 0,8...0,9 атм. Основной для сплавов служил цирконий чистотой 99,9 мас.%. В качестве легирующих добавок использовали металлические Sc и Y чистотой 99,9 мас.%. Для хорошего перемешивания сплавы переплавлялись 5-6 раз. В результате были приготовлены сплавы Zr-Sc и Zr-Y с концентрацией легирующих элементов $0,15 \pm 0,02$ мас.%. Данная концентрация Sc и Y находится в пределах растворимости этих элементов в циркониевой матрице [25]. С целью исключения влияния возможного загрязнения при приготовлении сплавов на результаты эксперимента была произведена переплавка чистого циркония в тех же условиях, что и сплавов.

Из полученных слитков сплавов и чистого циркония методом горячей вакуумной прокатки были изготовлены фольги толщины 200 мкм, из которых на электроискровом станке вырезали образцы для облучения. После промывки в бидистилляте образцы отжигали в вакууме $1 \cdot 10^{-6}$ мм. рт. ст. при температуре 700 °С в течение 1 ч. Затем образцы химически полировали до толщины ~50 мкм и монтировали на держателе для облучения в двухконтурном азотном криостате. Конструкция держателя позволяла одновременно облучать несколько образцов.

Измерения электрического сопротивления образцов выполняли стандартным потенциометрическим методом с использованием двухканального пиковольтметра Agilent 34420A и двух нановольтметров Solartron 7071. Все приборы, а также коммутаторы образцов и направления тока с помощью шины IEEE-488 были соединены в единую систему, управляемую персональным компьютером. Данная схема позволяла одновременно производить измерения тока через образец, потенциала на образце и его температуру. Для каждого образца проводили 50-60 измерений в интервале температур 78...81 К. Полученные результаты аппроксимировали линейной зависимостью и определяли значение сопротивления при фиксированной температуре 79,5 К. При этом

относительная погрешность измерений не превышала $\pm 5 \cdot 10^{-6}$.

Облучение выполнялось в ННЦ ХФТИ на электростатическом ускорителе электронов ELIAS, производства High Voltage Engineering Corporation, модель KS/3000. Для обеспечения однородности облучения образцов пучок электронов фокусировали магнитными линзами до 4 мм в диаметре и сканировали по площади 20x40 мм. С помощью четырехкоординатного коллиматора вырезали рабочую площадь облучения равную 10x25 мм. Энергия электронов на поверхности образцов при облучении составляла 2 МэВ, а плотность тока пучка – 10 мкА/см². Все образцы были облучены до дозы $1,4 \cdot 10^{19}$ е/см². Абсолютная погрешность определения дозы составляла ± 5 %. В процессе облучения температура образцов не превышала 82 К.

После облучения проводили изохронный отжиг образцов по следующей программе: в интервале температур 83...150 К с шагом по температуре 2,4 К и временем отжига 6 мин; в интервале 150...346 К с шагом 6,4 К и временем отжига 12 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые возврата удельного электросопротивления Zr и сплавов Zr-Sc и Zr-Y, облученных 2 МэВ электронами при температуре 82 К до дозы $1,4 \cdot 10^{19}$ е/см².

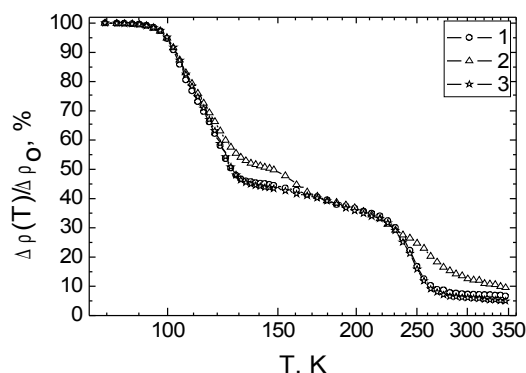


Рис. 1. Кривые изохронного отжига Zr и сплавов Zr-Y и Zr-Sc, облученных электронами с энергией 2 МэВ при температуре 82 К до дозы $1,4 \cdot 10^{19}$ е/см²: 1 – чистый Zr; 2 – сплав Zr-Y; 3 – сплав Zr-Sc

На рис. 2 приведены дифференцированные кривые – спектры изохронного отжига. Все численные

данные, характеризующие процессы возврата в облученных цирконии и сплавах, приведены в табл. 1.

В спектрах отжига (см. рис. 2) в температурном интервале 85...140 К наблюдается два пика с максимумами при температурах 105 и 120 К. Эти пики соответствуют подстадиям I_E и I_F стадии I отжига в чистом цирконии [1 – 3, 5]. Принято считать, что на подстадии I_E происходит отжиг свободно диффундирующих междоузлий в результате коррелированной рекомбинации с вакансиями, а на подстадии I_F – отжиг свободно диффундирующих междоузлий в результате некоррелированной рекомбинации с вакансиями.

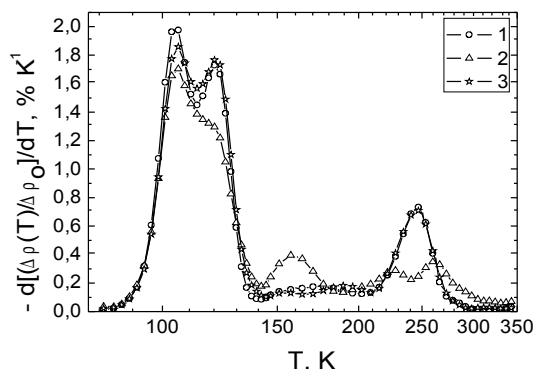


Рис. 2. Спектры изохронного отжига Zr и сплавов Zr-Y и Zr-Sc, облученных электронами с энергией 2 МэВ при температуре 82 К до дозы $1,4 \cdot 10^{19}$ е/см²: 1 – чистый Zr; 2 – сплав Zr-Y; 3 – сплав Zr-Sc

Как следует из приведенных данных, легирование циркония иттрием приводит к уменьшению отжига (возврата) на подстадиях I_E и I_F. Это уменьшение можно объяснить взаимодействием атомов примеси со свободно мигрирующими междоузельными атомами с образованием комплексов междоузлие-примесь. Распад таких комплексов и (частичная) аннигиляция освободившихся междоузлий с вакансиями происходит на стадии II (температурный интервал 140...205 К). Об этом свидетельствует наличие в спектре сплава Zr-Y четко выраженного пика с максимумом при 159 К, который отсутствует в спектре чистого Zr. Поскольку кривые отжига для Zr и сплава Zr-Y (см. рис. 1) практически совпадают в районе температур конца стадии II (~205 К), обосновано предположить, что большинство образовавшихся на стадии I комплексов междоузлие-примесь в сплаве Zr-Y распадаются на стадии II.

Таблица 1

Данные изохронного отжига Zr и сплавов Zr-Sc и Zr-Y, облученных 2 МэВ электронами при температуре 82 К до дозы $1,4 \cdot 10^{19}$ е/см²

Образец	Стадии отжига								Оставшееся количество прироста сопротивления после III стадии отжига, %
	I _E , T=88...113 К		I _F , T=113...140 К		II, T=140...205 К		III, T=205...308 К		
	T _п , К	Отжиг на стадии, %	T _п , К	Отжиг на стадии, %	T _п , К	Отжиг на стадии, %	T _п , К	Отжиг на стадии, %	
Zr	105	28,362	120	26,175	176	9,536	245	28,465	7,257
Zr-Sc	105	27,211	120	28,506	190	9,316	245	29,056	5,911

Zr-Y	105	25,741	120	22,972	159	15,590	226;261	23,567	12,130
------	-----	--------	-----	--------	-----	--------	---------	--------	--------

Для сплава Zr-Sc наблюдается незначительное уменьшение пика подстадии I_E и увеличение пика подстадии I_F в сравнении с чистым цирконием (см. рис. 2).

Важно также отметить отсутствие дополнительных подстадий в области температур стадии II. Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что в рассматриваемом сплаве не образуются устойчивые комплексы типа междузвездие-Sc, (стабильные, по крайней мере, до температур начала стадии II).

На рис. 3 показаны разностные кривые спектров изохронного отжига Zr и сплавов. На этих кривых пики над осью абсцисс указывают, при каких температурах величина отжига в цирконии превышает величину отжига в сплавах. Фактически – это температурные интервалы образования комплексов типа радиационный дефект (междозвездие/вакансия)-атом легирующего элемента. Пики ниже оси абсцисс указывают на интенсификацию отжига в сплавах по сравнению с чистым Zr и, таким образом, идентифицируют температурные интервалы распада ранее образовавшихся комплексов. Из этих зависимостей следует, что на подстадии I_E в сплаве Zr-Sc происходит образование комплексов междузвездие-примесь. Однако эти комплексы очень нестабильны и уже в температурном интервале подстадии I_F полностью распадаются.

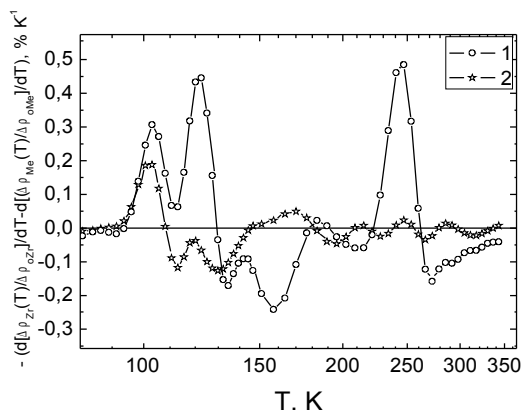


Рис. 3. Зависимости разности амплитуд спектров изохронного отжига Zr и сплавов Zr-Y и Zr-Sc от температуры отжига:
1 – разность спектров Zr и сплава Zr-Y;
2 – разность спектров Zr и сплава Zr-Sc

В сплаве Zr-Y образование комплексов междузвездие-примесь происходит как на подстадии I_E, так и на подстадии I_F, о чем свидетельствует наличие в разностных спектрах “положительных” пиков в этих температурных интервалах (см. рис. 3). Распад таких комплексов происходит на стадии II в области температур 145...175 К (см. рис. 2 и 3).

В интервале температур стадии III (205...308 К) для сплава Zr-Y наблюдается расщепление присутствующего чистому циркониию одиночного пика на две

подстадии с максимумами при температурах 226 и 261 К (см. рис. 2). Поскольку процессы возврата на стадии III контролируются свободной миграцией вакансий (см., например, [11]), в нашем случае вероятно образование вакансионно-примесных комплексов. Наличие такого процесса на стадии III может объяснять появление двух подстадий. Кроме того, на образование вакансионно-примесных комплексов указывает большее количество дефектов, сохранившихся к концу стадии III в сплаве по сравнению с чистым цирконием (см. табл. 1).

Аналогичное расщепление пика стадии III наблюдалось нами в сплавах Zr-Gd и Zr-Dy [24].

В случае легирования циркония скандием расщепления пика на стадии III не наблюдается. При этом спектры отжига на этой стадии для сплава и чистого циркониия практически совпадают. Из этого следует, что в сплаве Zr-Sc атомы скандия не взаимодействуют с вакансиями и, таким образом, не образуют вакансионно-примесные комплексы. Слабое влияние легирующих атомов скандия на процессы отжига радиационных дефектов в матрице циркониия можно объяснить малым различием атомных размеров циркониия и скандия (табл. 2). Вследствие этого энергии упругих искажений кристаллической решетки незначительны и легирующий элемент становится “невидимым” (неразличимым в окружении атомов матрицы) для генерируемых облучением точечных дефектов.

Таблица 2
Радиусы атомов [26] и их объемный размерный фактор относительно атома циркониия

Атом	Радиус атома, Å	Объемный размерный фактор, %
Zr	1,602	-
Sc	1,641	7.48
Y	1,801	42.09

Следует, однако, отметить, что для более детальной интерпретации процессов возврата в исследованных сплавах циркониия необходимо выполнение экспериментов по определению эффективных энергий активации этих процессов.

ВЫВОДЫ

С использованием метода низкотемпературного облучения высокоэнергетичными электронами и измерения электрического сопротивления исследованы процессы отжига радиационных точечных дефектов в малолегируемых сплавах Zr-Y и Zr-Sc.

Получены спектры изохронного отжига чистого циркониия и сплавов Zr-Y и Zr-Sc после облучения электронами с энергией 2 МэВ при температуре 82 К. Определены температурные интервалы основных стадий отжига. Обнаружено расщепление стадии III в сплаве Zr-Y и отсутствие данного расщепления в сплаве Zr-Sc.

Экспериментально установлено, что примесные атомы Y эффективно взаимодействуют с точечными дефектами в циркониевой матрице. Результатом такого взаимодействия может быть образование междоузельно-примесных и вакансионно-примесных комплексов. В системе Zr-Sc не наблюдается заметного взаимодействия точечных дефектов с атомами легирующего элемента. Это объясняется отсутствием заметной дилатации кристаллической решетки сплава ввиду близости размеров атомов матрицы – Zr и легирующего элемента – Sc.

Выявленные эффекты заметно влияют на процессы аннигиляции и перераспределения радиационных дефектов и должны учитываться при разработке сплавов на основе циркония для активной зоны энергетических ядерных реакторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Н. Neely. Recovery of electron-irradiated zirconium at low temperatures // *Canadian Journal of Physics*. 1968, v. 46 (5), p. 321.
2. Н.Н. Neely. Damage rate and recovery measurements on zirconium after electron irradiation at low temperatures // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 1970, v. 3, p. 189.
3. M. Biget, F. Maury, P. Vajda, A. Lucasson, P. Lucasson. Production and mutual annihilation of frenkel pairs in low temperature irradiated zirconium // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 1971, v. 7, p. 223.
4. G.M. Hood, M. Eldrup and O.E. Mogensen. A positron annihilation study of defect recovery in electron-irradiated α -Zr // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 1977, v. 32, p. 101.
5. F. Dworschak, C. Dimitrov and O. Dimitrov. Interaction of self-interstitials with oxygen atoms in electron-irradiated zirconium // *Journal of Nuclear Materials*. 1979, v. 82, p. 148.
6. A.M. Omar, J.E. Robinson and D.A. Thompson. 10–16 MeV proton irradiation of iron, zirconium and copper // *Journal of Nuclear Materials*. 1979, v. 84, p. 173.
7. A.M. Omar, J.E. Robinson and D.A. Thompson. 10–16 MeV proton irradiation of iron, zirconium and copper: isochronal anneal measurements // *Journal of Nuclear Materials*. 1979, v. 84, p. 183.
8. И.М. Неклюдов, Ю.Т. Петрусенко, Э.А. Резниченко, А.Н. Слепцов, П.Н. Вьюгов. Изохронный отжиг циркония, облученного электронами с энергией 14 и 38 МэВ при 4,2 К // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1983, №3, с. 95.
9. I.S. Batra, U. Dedek and F. Dworschak, Recovery behaviour of electron irradiated Zr-0.5%Nb solid solution // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 1984, v. 82, p. 295.
10. G.M. Hood, R.J. Schultz and J.A. Jackman. The recovery of single crystal α -Zr from low temperature electron irradiation — a positron annihilation spectroscopy study // *Journal of Nuclear Materials*. 1984, v. 126, p. 79.
11. G.M. Hood and R.J. Schultz. Defect recovery in electron-irradiated α -Zr single crystals: a positron annihilation study // *Journal of Nuclear Materials*. 1988, v. 151, p. 172.
12. M. Rosenbaum and E.A. Bisogni. Resistivity changes in neutron-irradiated zirconium at 77 K // *Journal of Nuclear Materials*. 1973, v. 48, p. 201.
13. P. Vialaret, F. Moreau, A. Bessis, C. Dimitrov and O. Dimitrov. Etude des défauts ponctuels dans le zirconium irradié par les neutrons a 24 K // *Journal of Nuclear Materials*. 1975, v. 55, p. 83.
14. S. Takamura and M. Kobiyana. Recovery stages in Mg, Zr and Ti after neutron irradiation at low temperature // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 1980, v. 49, p. 247.
15. M. Nakagawa. Saturation phenomena in irradiated metals at low temperature // *Journal of Nuclear Materials*. 1982, v. 108&109, p. 194.
16. M.W. Guinan and R.H. Zee. Damage production and recovery in zirconium irradiated with fusion neutrons // *Journal of Nuclear Materials*. 1984, v. 122&123, p. 1017.
17. S.R. MacEwen, R.H. Zee, R.C. Birtcher and C. Abromeit. Point defect production and annihilation in neutron-irradiated zirconium // *Journal of Nuclear Materials*. 1984, v. 122&123, p. 1036.
18. M.S. Anand, W. Mansel, G. Wallner and W. Weck. Damage rate measurements at 4,6 K and recovery studies in zirconium and zirconium-tin alloys // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 1985, v. 89, p. 179.
19. M.S. Anand, W. Mansel, G. Wallner and W. Weck. Effect of alloying elements on recovery and damage rates in zirconium // *Journal of Nuclear Materials*. 1984, v. 126, p. 144.
20. B.M. Pande and M.S. Anand. Low temperature (4,6 K) fast neutron irradiation of zirconium and zircalloys 2 and 4: dose and recovery studies // *Journal of Nuclear Materials*. 1980, v. 92, p. 313.
21. H. Zee, R.C. Birtcher and S.R. MacEwen. Effects of solute on damage production and recovery in zirconium // *Journal of Nuclear Materials*. 1986, v. 141-143, p. 870.
22. R.H. Zee, M.W. Guinan and J.S. Huang. Damage production and recovery in zirconium alloys irradiated with fusion neutrons // *Journal of Nuclear Materials*. 1986, v. 141-143, p. 874.
23. J.P. Fromout, F. Moreau and C. Dimitrov. Influence of oxygen on the production and recovery of defects in low-temperature deformed zirconium // *Journal of Nuclear Materials*. 1979, v. 80, p. 267.
24. В.Н. Борисенко, Ю.Т. Петрусенко, Д.Ю. Баранков, П.Н. Вьюгов. Изохронный отжиг сплавов

Zr-La, Zr-Dy и Zr-Gd, облученных 2 МэВ электронами // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2007, №6, с. 51.

25. Н.П. Лякишев. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. М.: "Машиностроение", 1997. Т.2.

26. W.V. Pearson. *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys* (Wiley Interscience, New York, 1972) Ch.4.

ИЗОХРОННИЙ ВІДПАЛ СПЛАВІВ Zr-Sc ТА Zr-Y, ОПРОМІНЕНИХ 2 МеВ ЕЛЕКТРОНАМИ

В.М. Борисенко, Ю.Т. Петрусенко, Д.Ю. Баранков, П.М. В`югов

Досліджено процеси відпалу крапкових дефектів в малолегованих сплавах Zr-Sc та Zr-Y після низькотемпературного опромінення електронами з енергією 2 МеВ. Визначені температурні інтервали основних стадій відпалу. Знайдено розщеплення піка стадії III відпалу в сплаві Zr-Y.

ISOCHRONAL ANNEALING Zr-Sc AND Zr-Y ALLOYS AFTER 2 MeV ELECTRON IRRADIATION

V.N. Borysenko, Yu.T. Petrusenko, D.Yu. Barankov, P.N. V'yugov

The processes of point defects annealing in low-alloyed materials Zr-Sc and Zr-Y, after low-temperature irradiation with 2 MeV electrons has been investigated. The temperature intervals of main stages of irradiation are determined. The splitting of the peak of annealing Stage III in Zr-Y alloys has been detected.