

ИЗОХРОННЫЙ ОТЖИГ СПЛАВОВ Zr-La, Zr-Dy И Zr-Gd, ОБЛУЧЕННЫХ 2 МЭВ ЭЛЕКТРОНАМИ

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

Исследованы процессы отжига точечных дефектов в малолегированных сплавах Zr-Gd, Zr-Dy, Zr-La после низкотемпературного облучения электронами с энергией 2 МэВ. Определены температурные интервалы основных стадий отжига. Обнаружено расщепление пика стадии III отжига в сплавах Zr-Dy и Zr-Gd. Приведена интерпретация этого расщепления.

ВВЕДЕНИЕ

Цирконий имеет очень малое сечение захвата тепловых нейтронов, благодаря чему сплавы на его основе широко используются для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов и направляющих каналов активной зоны энергетических ядерных реакторов на тепловых нейтронах. Учитывая интерес в увеличении степени выгорания ядерного топлива, повышается требование к радиационной стойкости циркониевых сплавов. В этой связи для более глубокого понимания процессов радиационного повреждения важно получить информацию о радиационных дефектах в цирконии и их взаимодействии с атомами легирующих добавок и примеси.

Одним из методов, позволяющих получить сведения об этом взаимодействии, является низкотемпературное облучение с последующим изохронным или изотермическим отжигом. Как правило, в этих экспериментах контролируется изменение остаточного удельного электросопротивления, которое чувствительно к концентрации радиационных дефектов.

Впервые исследование процесса накопления и отжига радиационных дефектов в чистом цирконии после низкотемпературного облучения электронами с энергией 1,5 МэВ выполнил Нелли [1, 2]. Им был получен спектр изохронного отжига радиационных дефектов в цирконии и определены температуры основных стадий отжига. Позже эти процессы были исследованы для различных видов облучения заряженными частицами [3–11], нейтронами [12–22] и после низкотемпературной деформации [23].

Влияние некоторых легирующих элементов на процессы накопления и отжига радиационных дефектов в матрице циркония после низкотемпературного облучения исследовалось в работах [18–23]. Установлено, что примесные атомы влияют на скорость накопления радиационных дефектов при низких температурах, уменьшают отжиг дефектов на стадии I, а также влияют на процессы возврата на стадиях отжига II и III.

Однако к настоящему времени мало исследовано влияние на эти процессы легирования циркония редкоземельными металлами.

Целью данной работы было исследование влияния легирования циркония лантаном, диспрозием и гадолинием на кинетику отжига прироста удельного

электросопротивления после низкотемпературного облучения электронами с энергией 2 МэВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплавы выплавлялись в лабораторной дуговой печи в атмосфере очищенного гелия. Давление при плавке составляло 0,8...0,9 атм. Основой для сплавов служил йодидный цирконий чистотой 99,9 мас. %. В качестве легирующих добавок использовали металлические La, Dy и Gd чистотой 99,9 мас. %. Для хорошего перемешивания сплавы переплавлялись 5 – 6 раз. В результате были приготовлены сплавы Zr-La, Zr-Dy и Zr-Gd с концентрацией легирующих элементов $(0,15 \pm 0,02)$ мас. %. Данная концентрация La, Dy и Gd находится в пределах растворимости этих элементов в цирконии [24]. 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 с помощью горячей вакуумной прокатки были изготовлены фольги толщины 200 мкм, из которых на электроискровом станке вырезали образцы. После промывки в бидистилляте образцы отжигали в вакууме $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. при температуре 700 °С в течение одного часа. 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 с использованием стандартного потенциометрического метода. Для этого использовали двухканальный пиковольтметр Agilent 34420A и два нановольтметра 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 температуру образца. Для повышения точности производили 50 – 60 измерений сопротивлений каждого образца в интервале температур 78...81 К; полученные результаты аппроксимировали линейной зависимостью и определяли значение сопро-

тивления при 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. Энергия электронов на поверхности образцов составляла 2 МэВ, плотность тока пучка — 10 мкА/см^2 , площадь облучения — $10 \times 25 \text{ мм}$. Для обеспечения однородности облучения образцов пучок электронов фокусировали магнитными линзами до 4 мм в диаметре и сканировали по площади $20 \times 40 \text{ мм}$, из которой четырехкоординатным коллиматором вырезали необходимую рабочую площадь облучения. Все образцы были облучены до дозы $1,4 \cdot 10^{19} \text{ е/см}^2$. Абсолютная погрешность определения дозы облучения составляла $\pm 5 \%$. В процессе облучения температура образцов не превышала 82 К.

После облучения проводился 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, временем отжига 12 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны кривые возврата удельного электросопротивления при изохронном отжиге Zr и сплавов Zr-Dy, Zr-Gd, Zr-La, облученных 2 МэВ электронами при температуре 82 К до дозы $1,4 \cdot 10^{19} \text{ е/см}^2$.

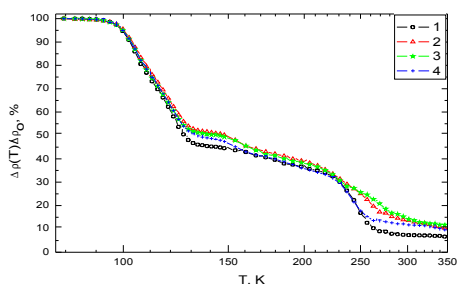


Рис. 1. Кривые изохронного отжига Zr и сплавов Zr-Dy, Zr-Gd, Zr-La, облученных электронами с энергией 2 МэВ при температуре 82 К до дозы $1,4 \cdot 10^{19} \text{ е/см}^2$: 1 – чистый Zr; 2 – сплав Zr-Dy; 3 – сплав Zr-Gd; 4 – сплав Zr-La

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

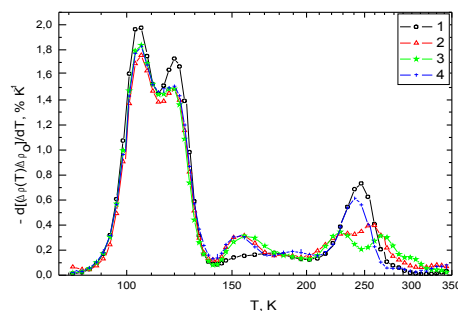


Рис. 2. Спектры изохронного отжига Zr и сплавов Zr-Dy, Zr-Gd, Zr-La, облученных электронами с энергией 2 МэВ при температуре 82 К до дозы $1,4 \cdot 10^{19} \text{ е/см}^2$: 1 – чистый Zr; 2 – сплав Zr-Dy; 3 – сплав Zr-Gd; 4 – сплав Zr-La

Разностные кривые спектра изохронного отжига Zr и спектров сплавов показаны на рис. 3.

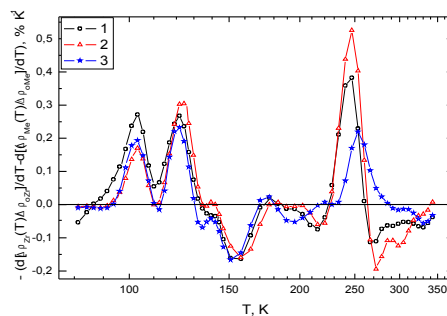


Рис. 3. Зависимости разности между спектром изохронного отжига Zr и спектрами сплавов Zr-Dy, Zr-Gd и Zr-La от температуры отжига: 1 – разность между спектром Zr и сплава Zr-Dy; 2 – разность между спектром Zr и сплава Zr-Gd; 3 – разность между спектром Zr и сплава Zr-La

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

Таблица 1

Данные изохронного отжига Zr и сплавов Zr-Dy, Zr-Gd, Zr-La, облученных 2 МэВ электронами при температуре 82 К до дозы $1,4 \cdot 10^{19} \text{ е/см}^2$

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 _n , К	Отжиг на стадии, %	T _n , К	Отжиг на стадии, %	T _n , К	Отжиг на стадии, %	T _n , К	Отжиг на стадии, %	
Zr	105	28,362	120	26,175	176	9,536	245	28,465	7,257
Zr-Dy	105	25,177	120	23,040	156	13,004	234; 257	25,344	13,002
Zr-Gd	105	27,876	120	22,536	159	12,808	228; 268	23,955	13,589
Zr-La	105	26,614	120	24,356	154; 189	13,475	241	23,666	11,613

В спектрах отжига (см. рис. 2) в температурном интервале 85...140 К наблюдаются 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.

Легирование циркония гадолинием, диспрозием или лантаном приводит к уменьшению отжига (возврата) на подстадиях I_E и I_F. Это уменьшение можно объяснить взаимодействием атомов примеси со свободно диффундирующими междоузельными атомами, с образованием комплексов междоузлие-примесь. Распад этих комплексов происходит на стадии II (температурный интервал 140...205 К). Об этом свидетельствует наличие четко выраженного пика в интервале температур 140...175 К для всех сплавов и отсутствие его в спектре чистого Zr. Можно отметить, что к концу стадии II практически все образовавшиеся на стадии I комплексы междоузлие-примесь в сплаве Zr-La распадаются, в то время как в сплавах Zr-Dy и Zr-Gd некоторое их количество сохраняется. Этот вывод следует из сравнения кривых отжига (см. рис. 1). Так в районе температур конца стадии II (~ 205 К) кривые для чистого Zr и сплава Zr-La практически совпадают, в то время как кривые для сплавов Zr-Dy и Zr-Gd лежат немного выше кривой для чистого Zr. Исходя из вышеизложенного можно предположить, что на подстадиях I_E и I_F в сплавах Zr-Dy и Zr-Gd образуются, как минимум, две устойчивые конфигурации междоузлие-примесь, из которых одна распадается на стадии II в районе температур 140...175 К, а вторая сохраняет стабильность вплоть до начала стадии III отжига. Возможен также второй вариант развития этого процесса: в конце стадии I (подстадии I_E и I_F) образуется только одна конфигурация комплексов междоузлие-примесь, которая в районе температур 140...175 К частично распадается с образованием новой, более устойчивой конфигурации, остающейся стабильной вплоть до температур начала стадии III. В сплаве Zr-La распад комплексов междоузлие-примесь второго вида происходит на стадии II в интервале температур 175...205 К. На это указывает наличие слабо выраженного пика с максимумом при 189 К (см. рис. 2).

Влияние атомов легирующих элементов на процессы отжига радиационных дефектов в матрице циркония более наглядно демонстрируют разностные кривые спектра изохронного отжига Zr и спектров сплавов (см. рис. 3). 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: атом легирующего элемента–радиационный дефект.

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 видно, что на подстадии I_E максимальное количество комплексов междоузлие-примесь образуется в сплаве Zr-Dy, а на подстадии I_F – в сплаве Zr-Gd. Этот вывод подтверждается также величиной отжига на этих подстадиях (см. табл. 1).

Легирование циркония диспрозием или гадолинием приводит к расщеплению стадии III на две

подстадии (см. рис. 2). Расстояние по температуре между пиками подстадий в случае легирования Dy составляет 23 К, а в случае Gd – 40 К. Это расстояние пропорционально размеру атома легирующего элемента (табл. 2).

Таблица 2

Радиусы атомов [25] и их размерный фактор относительно атома циркония

Атом	Радиус атома, Å	Размерный фактор, $(R_{Me}^3 - R_{Zr}^3) / R_{Zr}^3, \%$
Zr	1,602	-
Dy	1,773	35,56
Gd	1,802	42,32
La	1,877	60,84

В случае легирования лантаном, размер атома которого больше атома Gd, расщепление пика на стадии III не наблюдается.

В работах [10, 11] показано, что стадия III отжига в цирконии обусловлена началом свободной миграции вакансий. В результате на этой стадии происходит отжиг вакансий и образование вакансионных кластеров. Введение примесных атомов в кристаллическую решетку может приводить к образованию вакансионно-примесных комплексов. В нашем случае первая подстадия стадии III в сплавах Zr-Dy и Zr-Gd может быть обусловлена процессом рекомбинации освобожденных при распаде междоузельно-примесных комплексов междоузельных атомов с вакансиями. Этот вывод косвенно подтверждается отсутствием расщепления стадии III в сплаве Zr-La, в котором не образуются междоузельно-примесные комплексы, стабильные вплоть до температур начала этой стадии.

Необходимо отметить смещение второй подстадии стадии III в область более высоких температур в сплаве Zr-Gd в сравнении со сплавом Zr-Dy (см. рис. 2 и табл. 2). Это смещение можно объяснить, предположив, что в сплаве с легирующим элементом большего радиуса (в нашем случае Gd) более ярко выражено доминирование процесса образования вакансионно-примесных комплексов над процессами образования вакансионных кластеров или аннигиляцией вакансий на других видах стоков. На образование вакансионно-примесных комплексов в сплавах также указывает большая доля дефектов, которые сохраняются к концу стадии III отжига в этих системах в сравнении с чистым цирконием (см. табл. 1).

Для более детальной интерпретации отжига на стадии III в сплавах Zr-La, Zr-Dy и Zr-Gd необходимо выполнить измерения энергий активации исследуемых процессов.

ВЫВОДЫ

С использованием метода низкотемпературного облучения высокоэнергетичными электронами и измерения электрического сопротивления исследованы процессы отжига радиационных точечных дефектов в малолегированных сплавах Zr-Gd, Zr-Dy, Zr-La.

Получены спектры изохронного отжига чистого циркония и сплавов Zr-Gd, Zr-Dy, Zr-La после облу-

чения электронами с энергией 2 МэВ при температуре 82 К. Определены температурные интервалы основных стадий отжига. Обнаружено расщепление стадии III в сплавах Zr-Dy и Zr-Gd.

Экспериментально установлено, что примесные атомы La, Dy и Gd эффективно взаимодействуют с точечными дефектами в циркониевой матрице. Результатом такого взаимодействия может быть образование междоузельно-примесных и вакансионно-примесных комплексов. Этот эффект заметно влияет на процессы аннигиляции и перераспределения радиационных дефектов и должен учитываться при разработке и модификации сплавов на основе циркония для активной зоны энергетических ядерных реакторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. H.H. Neely. Recovery of electron-irradiated zirconium at low temperatures // *Canadian Journal of Physics*. 1968, v. 46, N5, p. 321.
2. H.H. 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, в. 3(26), 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 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. 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. Н.П. Лякишев. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. М.: "Машиностроение", 1997, т. 2.
25. W.B. Pearson. *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. Wiley Interscience, New York, 1972, Ch.4.

ИЗОХРОННИЙ ВІДПАЛ СПЛАВІВ Zr-La, Zr-Dy I Zr-Gd, ОПРОМІНЕНИХ 2 МеВ ЕЛЕКТРОНАМИ

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

Досліджено процеси відпаду крапкових дефектів у малолегованих сплавах Zr-Gd, Zr-Dy, Zr-La після низькотемпературного опромінення електронами з енергією 2 МеВ. Визначені температурні інтервали основних стадій відпаду. Знайдено розщеплення піка стадії III відпаду в сплавах Zr-Dy и Zr-Gd. Приведена інтерпретація цього розщеплення.

**ISOCHRONAL ANNEALING Zr-La, Zr-Dy and Zr-Gd ALLOYS
AFTER 2 MeV ELECTRON IRRADIATION**

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

The processes of annealing point defects in low-alloy materials, Zr-Gd, Zr-Dy, Zr-La, after the low-temperature irradiation by 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-Dy and Zr-Gd alloys has been detected and interpreted.