

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ОТЖИГ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В СПЛАВАХ ЦИРКОНИЯ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

В.Н. Борисенко, Ю.Т. Петрусенко, Д.Ю. Баранков

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: vborysenko@kipt.kharkov.ua

Исследованы процессы возврата при изотермическом отжиге точечных дефектов в малолегированных сплавах Zr-Sc, Zr-Dy, Zr-Y, Zr-Gd, Zr-La после низкотемпературного облучения электронами с энергией 2 МэВ. Установлено, что энергия миграции собственных межузельных атомов в цирконии равна 0,34 эВ, а энергия миграции вакансий - 0,74 эВ. Показано, что в матрице циркония в окружении легирующих атомов иттрия и гадолиния может существовать две конфигурации межузельных атомов с различными энергиями связи.

ВВЕДЕНИЕ

Энергии активации миграции радиационных дефектов, а также энергии их взаимодействия с атомами примеси играют важную роль в процессах радиационного повреждения сплавов. На данный момент существует разрозненная информация о значениях энергии активации миграции межузельных атомов (E_i^m) и вакансий (E_v^m) в цирконии. Так, разброс значений E_i^m , определенной различными методами, составляет 0,1...0,30 эВ [1-4], а для E_v^m - 0,57...0,72 эВ [1,5-7]. В проведенных ранее исследованиях [8-10] показано, что надразмерные атомы легирующих элементов редкоземельных металлов эффективно взаимодействуют с радиационными дефектами в цирконии. Результатом такого взаимодействия является образование межузельно-примесных и вакансионно-примесных комплексов. В этой связи представляет интерес определение энергии миграции собственных точечных дефектов в цирконии, а также энергии связи (взаимодействия) межузельных атомов с атомами легирующих элементов.

Целью данной работы было определение энергии миграции межузельных атомов и вакансий в цирконии, а также определение энергии связи межузельных атомов циркония в примесных ловушках, образованных атомами надразмерных примесей Dy, Y, Gd и La.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения исследований были приготовлены сплавы Zr-Sc, Zr-Dy, Zr-Y, Zr-Gd и Zr-La с концентрацией легирующих элементов (0,15±0,02) вес.%, а из них изготовлены образцы по технологии, описанной в работах [8-9].

Измерение удельного электросопротивления образцов выполняли стандартным потенциометрическим методом. Форм-фактор образцов определяли с помощью правила Маттисена. Для измерения электросопротивления образцов использовали компьютеризированную

измерительную систему [8-10]. Погрешность измерений не превышала $\pm 5 \cdot 10^{-12}$ Ом·см.

Облучение проводили в ННЦ ХФТИ на электростатическом ускорителе электронов ELIAS. Энергия электронов составляла 2 МэВ, плотность тока - 10 мкА/см². Неоднородность плотности тока электронов не превышала $\pm 5\%$. Образцы были облучены до флюенса $1,4 \cdot 10^{19}$ е⁻/см². Температура образцов в процессе облучения составляла ~ 82 К. После облучения образцы были подвергнуты серии изотермических отжигов. В интервале температур от 90 до 130 К изотермические отжиги проводили с шагом 5 К, при этом электросопротивление измеряли по истечении 5, 11, 21, 38 и 72 мин отжига. В интервале от 130 до 300 К изотермические отжиги проводили с шагом 10 К, а электросопротивление измеряли по истечении 7, 20, 45 и 94 мин отжига. Температурная нестабильность при изотермических отжигках не превышала $\pm 0,1$ К.

Эффективные энергии активации процессов возврата определяли с помощью метода "отношения угловых коэффициентов" [11].

При вычислении спектров энергий активации базировались на теории Примака для кинетических процессов, распределенных по энергии активации [12-13]. Ранее данный метод был применен для получения спектров энергий активации на стадии I возврата в серебре, меди, золоте и алюминии [14-16]. В своих вычислениях авторы использовали кинетическое уравнение процессов первого порядка. В работах [17-19] для получения спектров энергий активации на стадии III возврата в меди, серебре, золоте и алюминии использовали кинетическое уравнение процессов второго порядка.

В настоящей работе при вычислении спектров энергии активации процессов, протекающих на стадиях II и III возврата, использовали кинетическое уравнение второго порядка:

$$-\left(\frac{dn(E)}{dt}\right) = An^2(E)e^{-(E/kT)},$$

где $n(E)$ - концентрация дефектов, имеющих энергию активации E ; A - частотный множитель; T - температура; t - время; k - постоянная Больцмана. При этом вычисления базируются на следующих предположениях:

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Независимые процессы имеют различные энергии активации.

2. Процессы подчиняются уравнению реакции второго порядка.

3. Частотный множитель во всем интервале постоянен.

4. Частотный множитель приблизительно известен.

Поскольку вклад каждого дефекта пропорционален какому-то удельному электросопротивлению, то начальное удельное электросопротивление (ρ_0), обусловленное всеми дефектами, будет равно:

$$\rho_0 = \int_0^{\infty} n(E) f dE,$$

где f – удельное электросопротивление, вызванное парой Френкеля. Предположим еще, что f не зависит от E .

Для следующих вычислений заменим $n(E)$ на функцию распределения $p(E)$, которую определим как

$$p(E) = n(E) f,$$

эта функция имеет размерность (Ом·см)/эВ.

В конечном виде функцию распределения можно записать следующим выражением [16]:

$$p_{01}(\bar{E}) = \frac{\rho_n(t'_n) - \rho_n(t''_n)}{\int_0^{\infty} I'_n dE}, \quad (1)$$

где $\rho_n(t'_n) - \rho_n(t''_n)$ – наблюдаемое изменение удельного электросопротивления в течение n -го отжига в интервале времени от t'_n до t''_n ; \bar{E} – средняя энергия активации протекающего процесса, которая определяется из выражения

$$\bar{E} = \frac{\int_0^{\infty} E I'_n dE}{\int_0^{\infty} I'_n dE},$$

где

$$I'_n = \left[1 + (A/f) p_{01} \sum_{i=1}^{n-1} t_i e^{-E/kT_i} + t'_n e^{-E/kT_n} \right]^{-1} - \left[1 + (A/f) p_{01} \sum_{i=1}^{n-1} t_i e^{-E/kT_i} + t''_n e^{-E/kT_n} \right]^{-1}.$$

Выражение (1) может быть решено относительно $p_{01}(\bar{E})$ методом итерации. При этом следующее значение $p_{01}^k(\bar{E})$ вычисляется до тех пор, пока оно не будет удовлетворять неравенству

$$0.99 < p_{01}^k(\bar{E}) / p_{01}^{k+1}(\bar{E}) < 1.01.$$

На рис. 1 приведены кривые изотермического отжига радиационно-индуцированного прироста удельного электросопротивления облученных образцов циркония и его сплавов. Видно, что после облучения прирост удельного электросопротивления в сплавах имеет меньшую величину по сравнению с чистым цирконием. Данное уменьшение объясняется наличием в сплавах дополнительной рекомбинации межузельных атомов с вакансиями в процессе облучения [10]. Такая рекомбинация происходит при попадании межузельных атомов в зону действия полей упругих деформаций, которые создаются надразмерными атомами легирующих элементов. Под действием данного поля энергия миграции межузельного атома уменьшается на величину, пропорциональную силе отталкивания междоузлия от атома примеси, что приводит к уменьшению количества близких пар Френкеля.

Следует отметить, что после отжига при температуре 300 К во всех сплавах, за исключением сплава Zr-Sc, сохранилось большее количество радиационных дефектов, чем в чистом цирконии. Данный факт указывает на образование вакансионно-примесных комплексов, устойчивых при температурах выше стадии III возврата.

На рис. 2 показаны спектры, полученные по данным кривым изотермических отжигов, изображенных на рис. 1, которым соответствует скорость изохронного отжига, равная 0,1 К/мин. На этом же рисунке приведены аналогичные спектры для скорости изохронного отжига - 0,53 К/мин [8-9]. Видно, что форма спектров совпадает, а при меньшей скорости отжига стадии возврата сдвинуты в область более низких температур, и более четко проявляется расщепление стадии III возврата. При этом в сплаве Zr-Du наблюдается расщепление на две подстадии, а в сплавах Zr-Y и Zr-Gd – дополнительная слабовыраженная третья подстадия. В сплавах Zr-Sc и Zr-La расщепление стадии III возврата не происходит.

В таблице приведены значения радиусов атомов циркония и легирующих элементов, объемный размерный фактор атомов легирующих элементов, а также эффективные энергии активации процессов на разных стадиях возврата, которые были получены методом “отношения угловых коэффициентов”. Как следует из приведенных данных, легирование практически не влияет на энергию активации процесса, протекающего на подстадии I_E . Для подстадии I_F в сплавах наблюдается незначительное увеличение энергии активации. Принято считать, что на подстадии I_E свободно-мигрирующие межузельные атомы аннигилируют с собственными вакансиями, а на подстадии I_F – с “чужими” вакансиями [1, 20-23]. Следовательно, энергия активации на подстадии I_F в цирконии соответствует энергии миграции собственных межузельных атомов.

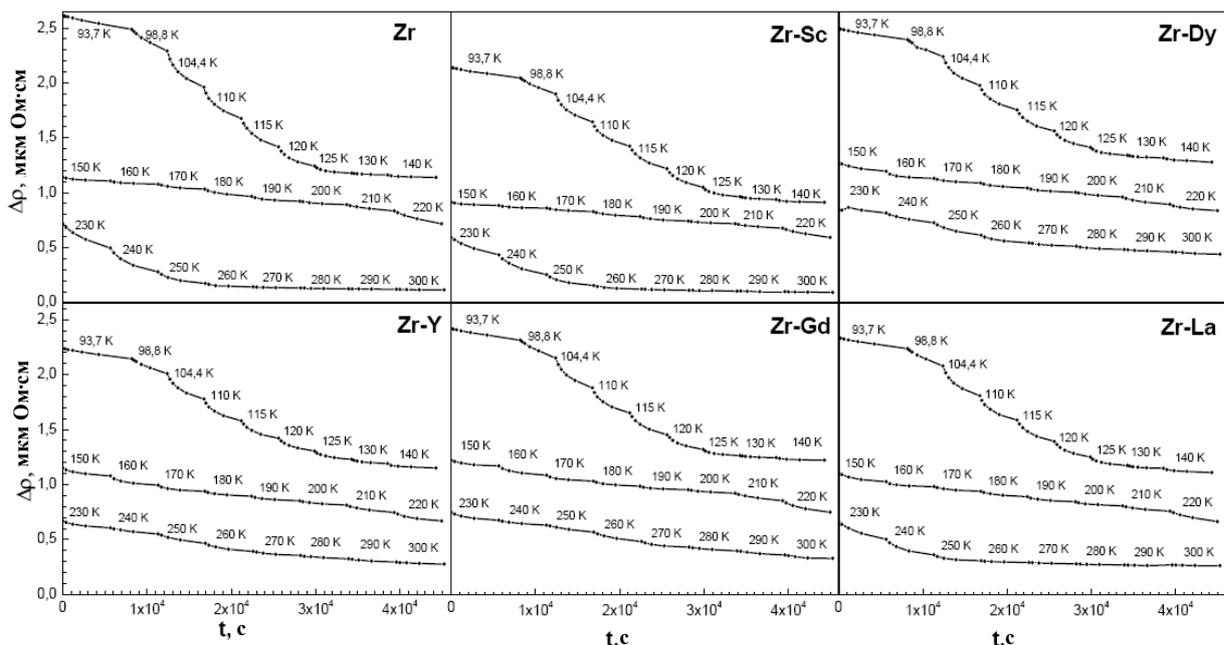


Рис. 1. Кривые изотермического отжига циркония и его сплавов, облученных электронами с энергией 2 МэВ при температуре 82 К до флюенса $1,4 \cdot 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2$

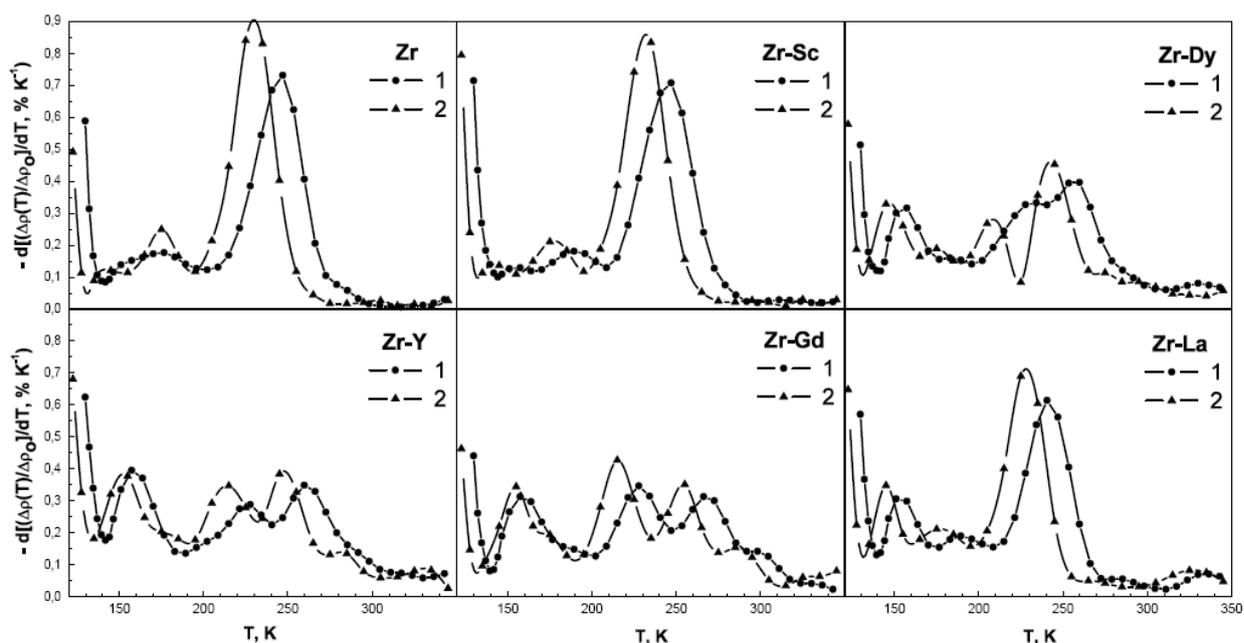


Рис. 2. Спектры изохронного отжига циркония и его сплавов (стадии II и III), облученных электронами с энергией 2 МэВ при температуре 82 К до флюенса $1,4 \cdot 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2$: 1 – скорость изохронного отжига 0,53 К/мин [7-8]; 2 – скорость изохронного отжига 0,1 К/мин (настоящая работа)

Образец	Радиус атома [25], Å	Объемный размерный фактор, %	Подстадия I _F (88...113 К), эВ	Подстадия I _F (113...140 К), эВ	Стадия II (140...200 К), эВ	Стадия III (200...300 К), эВ
Zr	1,602	-	0,30	0,34	-	0,74
Zr+0,30 ат.%Sc	1,641	7,48	0,30	0,36	-	0,74
Zr+0,08 ат.%Dy	1,773	35,56	0,29	0,37	0,46	0,67; 0,79
Zr+0,15 ат.%Y	1,801	42,09	0,30	0,36	0,47	0,67; 0,80
Zr+0,09 ат.%Gd	1,802	42,32	0,29	0,35	0,48	0,69; 0,82
Zr+0,10 ат.%La	1,877	60,84	0,30	0,35	0,44	0,74

Стадия III возврата ассоциируется с началом миграции вакансий [23, 24]. Таким образом, полученная на этой стадии энергия активации для циркония должна соответствовать энергии миграции вакансий.

Определенная в настоящей работе величина энергии миграции собственных межузельных атомов (0,34 эВ) удовлетворительно согласуется со значением, полученным из данных по измерению внутреннего трения (0,30 эВ, [4]). Вычисленное значение энергии миграции вакансий (0,74 эВ) сравнимо с величиной 0,6...0,7 эВ [6], полученной методом аннигиляции позитронов в предварительно облученном электронами цирконии, а также близко к величине 0,72 эВ, полученной из анализа температурной зависимости скорости роста петель дислокаций в цирконии [7].

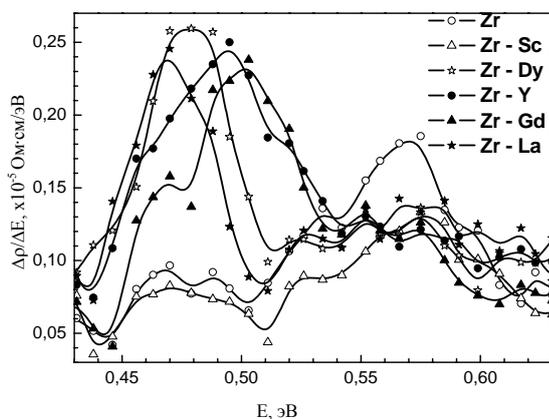


Рис. 3. Спектры энергий активации циркония и его сплавов (стадия II), облученных электронами с энергией 2 МэВ при температуре 82 К до флюенса $1,4 \cdot 10^{19} \text{ e}^-/\text{см}^2$

На рис. 3 приведены спектры энергий активации циркония и его сплавов, вычисленные для стадии II возврата. Стадия II ассоциируется с освобождением межузельных атомов из примесных ловушек, а также перегруппировкой межузельных кластеров [23]. При легировании циркония иттрием или гадолинием наблюдается более широкий интервал энергий освобождения межузельных атомов из примесных ловушек по сравнению со сплавами Zr-Dy и Zr-La. Из этого можно заключить, что в области легирующих атомов иттрия и гадолиния существуют, как минимум, две возможные конфигурации межузельных атомов с различными энергиями связи.

Для сплава Zr-Sc на спектре энергий активации (см. рис. 3) и спектре возврата (см. рис. 2) подстадии, отвечающие распаду межузельно-примесных комплексов, отсутствуют. Это указывает на то, что подобные комплексы, устойчивые до температур начала стадии II возврата, в данном сплаве не образуются. Такую особенность логично объяснить малым различием размера атомов скандия и циркония (см. таблицу) и, как следствие, малой дилатацией кристаллической решетки в этом сплаве.

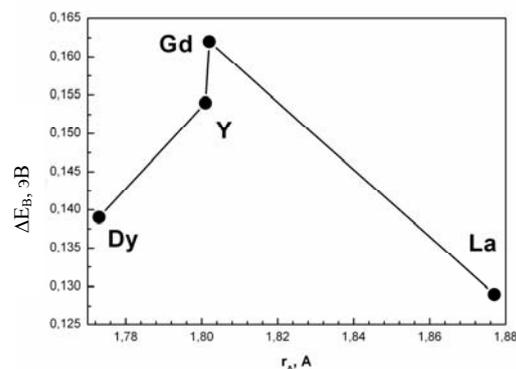


Рис. 4. Зависимость энергии связи собственного межузельного атома с атомом примеси от радиуса атома примеси

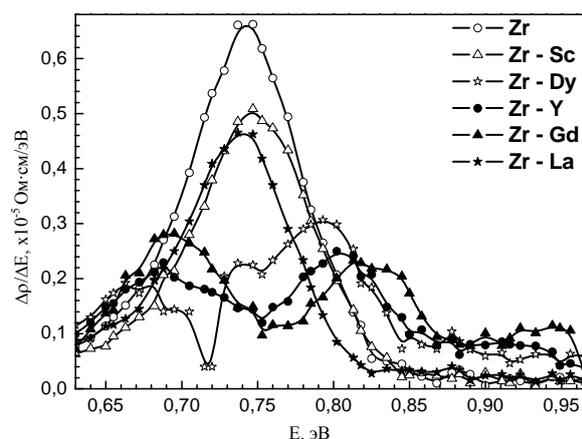


Рис. 5. Спектры энергий активации циркония и его сплавов (стадия III), облученных электронами с энергией 2 МэВ при температуре 82 К до флюенса $1,4 \cdot 10^{19} \text{ e}^-/\text{см}^2$

Поскольку пики на спектрах возврата и спектрах энергий активации в интервале стадии II обусловлены освобождением межузельных атомов из примесных ловушек, то можно оценить энергию связи этих ловушек: $E_B = E_A - E_M$, где E_A – энергия активации, соответствующая максимуму на спектре (см. рис. 3), а E_M – энергия миграции собственного межузельного атома, которая в нашем случае соответствует энергии активации подстадии I_F для чистого циркония (0,34 эВ). На рис. 4 приведена зависимость энергии связи межузельного атома в примесных ловушках от радиуса атома легирующего элемента. Данная зависимость является немонотонной. С увеличением радиуса атома примеси наблюдается рост энергии связи, а затем резкое уменьшение в случае легирования лантаном. Такое поведение при легировании лантаном является странным, поскольку атом лантана имеет наибольший размер из всех исследуемых легирующих элементов (см. таблицу) и, следовательно, вокруг него должны быть области растяжения и сжатия с максимальными значениями. Поскольку захват межузельного атома происходит в области растяжения, то в этом случае энергия связи межузельного атома с атомом лантана должна быть

максимальной. Данное несоответствие, возможно, обусловлено тем, что при образовании твердого раствора атом лантана занимает не один, а два вакантных узла, что приводит к созданию иного поля упругих деформаций.

На рис. 5 показаны спектры энергий активации циркония и его сплавов, вычисленные для интервала температур стадии III возврата. Положения максимумов для сплавов циркония со скандием и лантаном практически совпадают с положением максимумов для чистого циркония и близки к значениям энергии активации, определенной методом “отношения угловых коэффициентов” (см. таблицу). В сплавах, в которых наблюдается расщепление стадии III на две подстадии, при увеличении размера легирующего атома происходит смещение максимума второй подстадии в область больших значений энергий активации. В сплавах Zr-Sc и Zr-La расщепление отсутствует. В случае легирования скандием это можно объяснить малым отличием между размерами атомов скандия и циркония (см. таблицу). В случае легирования лантаном отсутствие расщепления может быть объяснено изменением конфигурации полей упругих деформаций вокруг атома лантана. Как было отмечено выше, это может быть вызвано тем, что атом лантана в твердом растворе занимает два вакантных узла.

ВЫВОДЫ

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы.

- В сплавах Zr-Dy, Zr-Y, Zr-Gd и Zr-La образуются межузельно-примесные и вакансионно-примесные комплексы. В сплаве Zr-Sc такие комплексы не образуются.

- При уменьшении скорости изохронного отжига наблюдается смещение стадий II и III возврата в область низких температур.

- Определенные в настоящей работе энергии миграции собственных межузельных атомов и вакансий в цирконии составляют соответственно 0,34 и 0,74 эВ.

- В сплавах Zr-Y и Zr-Gd в окрестности легирующих атомов, вероятно, существует две конфигурации межузельных атомов с различными энергиями связи.

- С увеличением радиуса атома легирующего элемента наблюдается немонотонное изменение энергии связи в межузельно-примесных ловушках: близкий к линейному рост для последовательности сплавов Zr-Dy, Zr-Y, Zr-Gd и резкое уменьшение в сплаве Zr-La.

- Качественное отличие результатов, полученных для сплава Zr-La, от данных для других исследованных сплавов позволяет сделать предположение, что при образовании твердого раствора атом лантана занимает два вакантных узла.

В заключение авторы выражают благодарность Вьюгову П.Н. за предоставленные для исследований сплавы циркония.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. S.N. Buckley and S.A. Manthorpe. Dislocation loop nucleation and growth in zirconium – 2.5 wt% niobium alloy during 1 MeV electron irradiation // *Journal of Nuclear Materials*. 1980, v. 90, p. 169.
3. C.H. Woo, H. Huang, W.J. Zhu. Low-dimension self-interstitial diffusion in α -Zr // *Applied Physics A*. 2003, v. 76, p. 101.
4. R. Pichon, E. Bisogni, and P. Moser. Frottement interne dans le zirconium irradié aux neutrons a 77 K // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 1973, v. 20, p. 159.
5. S.N. Buckley, R. Bullough, and M.R. Hayns. The direct observation of irradiation damage in zirconium and its alloys // *Journal of Nuclear Materials*. 1980, v. 89, p. 283.
6. 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.
7. C. Hellio, C.H. de Novion, and L. Boulanger. Influence of alloying elements on the dislocation loops created by Zr ion or by electron irradiation in α -zirconium // *Journal of Nuclear Materials*. 1988, v. 159, p. 368.
8. 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 // *ВАИТ. Серия ФРП и РМ*. 2007, №6, с.51.
9. В.Н. Борисенко, Ю.Т. Петрусенко, Д.Ю. Баранков, П.Н. Вьюгов. Изохронный отжиг сплавов Zr-Sc и Zr-Y, облученных 2 МэВ электронами // *Там же*. 2008, №2, с.10.
10. В.Н. Борисенко, Ю.Т. Петрусенко, Д.Ю. Баранков, П.Н. Вьюгов. Накопление и отжиг радиационных дефектов в цирконии, легированном редкоземельными металлами // *Там же*. 2009, №2, с.46.
11. А. Дамаск и Дж. Динс. *Точечные дефекты в металлах*. М.: «Мир», 1966, с. 150.
12. W. Primak. Kinetics of processes distributed in activation energy // *Physical Review*. 1955, v. 100, p. 1677.
13. William Primak. Large temperature range annealing // *Journal of Applied Physics*. 1960, v. 31, p. 1524.
14. G.D. Magnuson, W. Palmer, and J.S. Koehler. Isothermal annealing below 60 K of deuteron irradiated noble metals // *Physical Review*. 1958, v. 109, p. 1990.
15. Walter Bauer, John W. DeFord, and James S. Koehler. Low-temperature annealing spectrum of electron-irradiated gold and cadmium // *Physical Review*. 1962, v. 128, p. 1497.
16. K. Herschbach. Isothermal annealing of deuteron-irradiated Al and Au below 60 K // *Physical Review*. 1963, v. 130, p. 554.

17. F. Dworschak, K. Herschbach, and J.S. Koehler. Experiments on stage III annealing in noble metals // *Physical Review*. 1964, v. 133, p. A293.
18. Y.N. Lwin, M. Doyama, and J.S. Koehler. Stage III annealing study of electron-irradiated pure aluminum // *Physical Review*. 1968, v. 165, p. 787.
19. C. Lee and J.S. Koehler. Stage-III annealing in gold after electron irradiation // *Physical Review*. 1968, v. 176, p. 813.
20. H.H. Neely. Recovery of electron-irradiated zirconium at low temperatures // *Canadian Journal of Physics*. 1968, v. 46(5), p. 321.
21. 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.
22. 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.
23. W. Schilling and K. Sonnenberg. Recovery of irradiated and quenched metals // *Journal of Physics F: Metal Physics*. 1973, v.3, p.322.
24. 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.
25. W.B. Pearson. *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. Wiley Interscience, New York, 1972, Ch.4.

Статья поступила в редакцию 23.07.2010 г.

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ВІДПАЛ РАДІАЦІЙНИХ ДЕФЕКТІВ У СПЛАВАХ ЦИРКОНІЮ З РІДКОЗЕМЕЛЬНИМИ МЕТАЛАМИ

В.М. Борисенко, Ю.Т. Петрусенко, Д.Ю. Баранков

Досліджено процеси відновлення при ізотермічних відпалах крапкових дефектів у малолегованих сплавах Zr-Sc, Zr-Dy, Zr-Y, Zr-Gd, Zr-La після низькотемпературного опромінення електронами з енергією 2 МеВ. Встановлено, що енергія переміщення власних міжвузлових атомів у цирконію дорівнює 0,34 еВ, а енергія переміщення вакансій – 0,74 еВ. Показано, що в матриці цирконію навколо легуючих атомів ітрію та гадолінію може існувати дві конфігурації міжвузлових атомів із різними енергіями зв'язку.

ISOTHERMAL ANNEALING OF RADIATION DEFECTS IN ZIRCONIUM ALLOYS WITH RARE-EARTH METALS

V.N. Borysenko, Yu.T. Petrusenko, D.Yu. Barankov

The recovery processes at the isothermal annealing of point defects in zirconium low-doped alloys Zr-Sc, Zr-Dy, Zr-Y, Zr-Gd, Zr-La have been investigated after the low-temperature electron irradiation by 2 MeV. It has been found that the migration energy of interstitial atoms in zirconium is equal to 0.34 eV as well as the migration energy of vacancies equals 0.74 eV. It is shown that two arrangement configurations of interstitial atoms with different binding energies may exist around yttrium and gadolinium impurity atoms in the zirconium matrix.