

Природа и термическая устойчивость радиационных дефектов в монокристаллическом вольфраме

В. Н. БЫКОВ, Г. А. БИРЖЕВОЙ, М. И. ЗАХАРОВА, В. А. СОЛОВЬЕВ

УДК 621.039.531:669.27

Нарушения в металлах с ОЦК-решеткой вызванные нейтронным облучением, сходны с нарушениями в ГЦК-металлах [1]. В настоящее время наиболее изучены пять стадий отжига дефектов в ОЦК-металлах по классификации Ван Бюрена [2] и Томпсона [3]. Имеются некоторые сведения по шестой стадии, которая появляется при облучении большими интегральными потоками [1, 4 — 6] или при повышенных температурах [7]. Результаты по стадиям отжига радиационных дефектов в вольфраме приведены в табл. 1.

Анализ данных показал, что интерпретация типов дефектов, соответствующих различным стадиям отжига в вольфраме, неоднозначна. Кроме того, все эксперименты, как правило, проводились на поликристаллических образцах при дозах до $1,5 \cdot 10^{21}$ нейтр/см², в то время как процессы формирования и отжига дефектов

в моно- и поликристаллах могут существенно различаться, особенно при больших интегральных потоках нейтронов.

Ниже приведены результаты исследования природы радиационных дефектов и их устойчивости при температуре до 2200°С в монокристаллическом вольфраме, облученном при температуре 450—500°С дозой $1,4 \cdot 10^{22}$ нейтр/см² ($4 \cdot 10^{21}$ нейтр/см² с энергией $E > 1$ Мэв).

Материалы и методики исследования

Использовались монокристаллы вольфрама электроннолучевой зонной плавки с углами разориентировки между субзернами 30"—30' и плотностью дислокаций $2 \cdot 10^6$ см⁻². Содержание примесей в этих кристаллах по результатам химико-спектрального анализа составляло (вес. %): Ta $< 3 \cdot 10^{-2}$; Nb $< 1 \cdot 10^{-2}$; Mo $8 \cdot 10^{-3}$;

Стадии отжига дефектов в облученном вольфраме

Таблица 1

Температурный интервал, °К *	Стадия и подстадия отжига	Энергия активации, эв	Тип дефекта	Литература
20—100 15 30 38 60 75	I I ₁ I ₂ I ₃ I ₄ I ₅	0,06	До 45° — рекомбинация пар Френкеля; 45—100° — миграция свободных внедренных атомов	[1, 4]
100—400 190 270	II II ₁ II ₂	0,5—1,7	Не интерпретируется	[1, 4]
400—700 (0,15—0,17)	III	1,7—1,9	Собственные атомы внедрения, примесные атомы внедрения, вакансии	[4, 5, 8, 9—11]
720—920 (0,22—0,29) (0,22—0,25) (0,25—0,29)	IV IV ₁ IV ₂	Нет данных	Бивакансии, примеси, комплексы примесей	[4, 5, 9]
920—1270 (0,31—0,35)	V	3,1—3,3	Вакансии	[4, 5, 9, 12]
1270—1800 (0,35—0,45)	VI	Нет данных	Не интерпретируется	[1, 4, 6]

* В скобках указан максимум скорости отжига ($T/T_{пл}$).

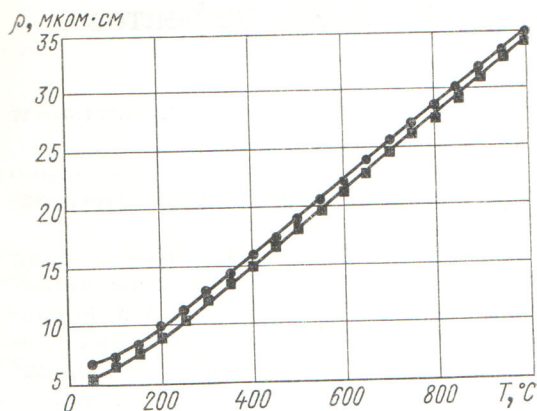


Рис. 1. Изменение удельного электросопротивления облученного и необлученного образцов монокристаллического вольфрама при нагреве со скоростью 2 град/мин:
○ — вольфрам облученный; ■ — вольфрам необлученный.

Ni, Co, Zn $< 3 \cdot 10^{-3}$ (каждого); Cr $2,8 \cdot 10^{-3}$; Zr, Ti, Pb, Al, Ca, Sb, Ba $< 1 \cdot 10^{-3}$ (каждого); Sn, Bi $< 3 \cdot 10^{-4}$ (каждого); Fe, Mg, Mn, Cu, Cd, Ag $< 1 \cdot 10^{-4}$ (каждого). Из средней части монокристаллического прутка [13] вытачивались образцы диаметром 2,5 мм и длиной 25 мм. После механической обработки наклепанный слой удалялся электролитической полировкой.

Образцы облучались в активной зоне реактора БР-5 в герметично заваренных трубках штатных пакетов. После облучения образцы вместе с образцами-свидетелями отжигались в высокотемпературной вакуумной печи при остаточном давлении не более $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. и температурах 200–2200° С (через 100° С) в течение 1 ч (изохронный отжиг) и при температурах 1000 и 1200° С в течение времени от 5 мин до 380 ч (изотермический отжиг).

Измерение удельного электросопротивления ρ при 298 и 77° К проводилось потенциометрическим методом [9] с погрешностью по 30 измерениям $\leq 1\%$ для комнатной температуры и 3,5% для температуры жидкого азота. Для измерения при 4,2° К использовался бесконтактный индукционный метод [15] с суммарной ошибкой в значении ρ , равной 5,5%.

Результаты исследований

Увеличение удельного электросопротивления $\Delta\rho$ образцов вольфрама за счет облучения составило три порядка при температуре 4,2° К, 139% при 77° К и 18% при 298° К (табл. 2).

На рис. 1 представлено изменение электросопротивления облученного и необлученного образцов вольфрама при непрерывном нагреве до 1000° С. В исследованном интервале темпе-

Значения удельного электросопротивления облученного и необлученного образцов монокристаллического вольфрама и сплавов W+Re, измеренные при 298, 77 и 4,2° К

Таблица 2

Характеристика образца	298° К		77° К		4,2° К	
	ρ , мком·см	$\Delta\rho/\rho$, %	ρ , мком·см	$\Delta\rho/\rho$, %	ρ , мком·см	$\Delta\rho/\rho$, %
Вольфрам необлученный	5,63	—	0,57	—	$10,2 \cdot 10^{-4}$	—
Вольфрам облученный	6,55	18	1,36	139	$9,5 \cdot 10^{-1}$	93000
Вольфрам облученный + отжиг до 2200° С, 1 ч	5,82	2,5	0,72	26	$2,6 \cdot 10^{-1}$	250
Вольфрам + 0,1% рения	5,99	6,4	0,75	31,6	$1,0 \cdot 10^{-1}$	90
» + 0,2% »	5,98	6,2	0,80	40,0	$1,5 \cdot 10^{-1}$	150
» + 0,9% »	6,4	13,7	1,52	167	$4,4 \cdot 10^{-1}$	430
» + 2,6% »	7,8	38,5	3,5	513	$7,7 \cdot 10^{-1}$	760

Примечание. Величина $\Delta\rho = \rho_{\text{обл}} - \rho_{\text{необл}}$ или $\Delta\rho = \rho_{\text{W+Re}} - \rho_{\text{W}}$.

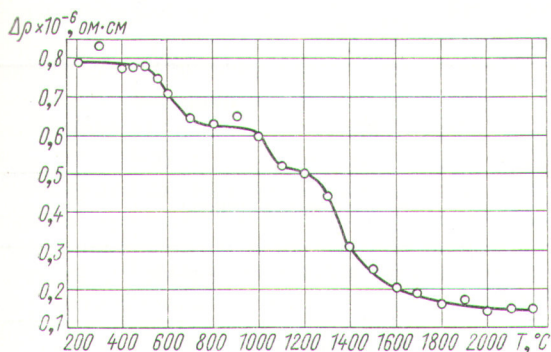


Рис. 2. Изменение прироста удельного электросопротивления (77°K) облученных монокристаллических образцов вольфрама при изохронном отжиге:

$\Delta\rho = \rho_{\text{обл}}$ (отжиг 1 ч) — $\rho_{\text{необл}}$ (отжиг 1 ч).

ратур удельное сопротивление облученного и необлученного образцов линейно увеличивается с ростом температуры. При этом вызванный облучением прирост электросопротивления ($\Delta\rho = 1,15 \text{ мком} \cdot \text{см}$) практически не изменяется при нагреве до 1000°C , что свидетельствует о высокой термической стабильности радиационных дефектов в вольфраме.

Анализ кривой изохронного отжига облученных образцов (рис. 2) показал, что отжиг проходит в три стадии при температурных интервалах $500\text{—}800$, $950\text{—}1200$ и $1200\text{—}1900^\circ \text{C}$. Относительное уменьшение $\Delta\rho$ на каждой стадии составляет 20,2; 16,5 и 43,3% соответственно. Начиная с 1900°C кривая изменения $\Delta\rho$ выходит на плато.

Представленный на рис. 3 спектр отжига свидетельствует о том, что максимумы скоростей отжига соответствуют $0,24$; $0,35$ и $0,45 T_{\text{пл}}$.

На рис. 4 приведены кривые изотермического отжига облученных образцов. Из кривой, соответствующей отжигу при 1000°C , видны две ступени восстановления ρ . При повышении температуры отжига до 1200°C наблюдается третья ступень.

Энергия активации Q отжига радиационных дефектов определялась по методу комбинированного изохронного и изотермического отжига [16]. Расчеты проводились по формуле

$$Q = \frac{kT_1T_2 \ln(t_1/t_2)}{T_1 - T_2},$$

где T_1 и t_1 — температура ($^\circ \text{K}$) и время изотермического отжига; T_2 и t_2 — температура ($^\circ \text{K}$) и время изохронного отжига; k — постоянная Больцмана. Для определения величин энергий активации использовались результаты изо-

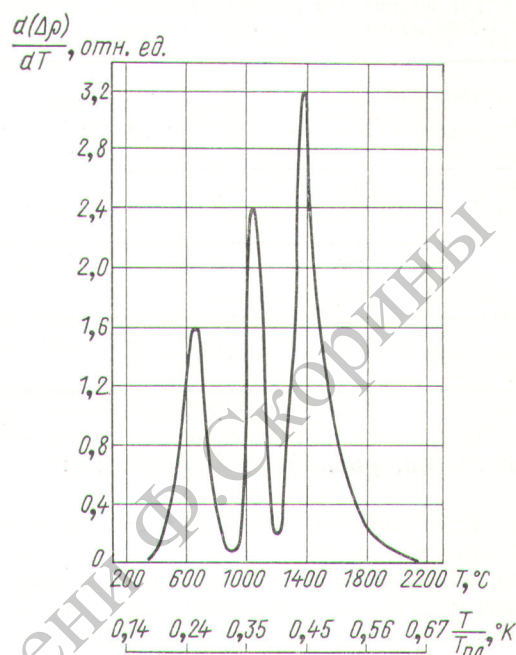


Рис. 3. Спектр отжига удельного электросопротивления облученного монокристаллического вольфрама: $\Delta\rho = \rho_{\text{обл}}$ (отжиг 1 ч) — $\rho_{\text{необл}}$ (отжиг 1 ч).

хронного (см. рис. 2) и изотермического (см. рис. 4) отжигов $\Delta\rho$. Полученные значения энергий активации приведены в табл. 3. Энергия активации стадии отжига с максимумом при $0,35 T_{\text{пл}}$ рассчитывалась также по спектру от-

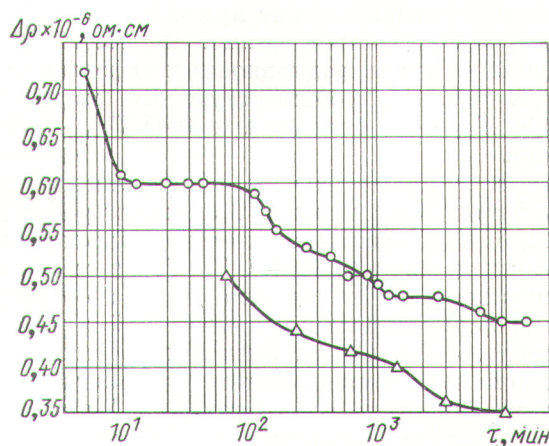


Рис. 4. Изменение прироста удельного электросопротивления (77°K) облученных монокристаллических образцов вольфрама при изотермическом отжиге:

$\Delta\rho = \rho_{\text{обл}}$ ($T = \text{const}$) — $\rho_{\text{необл}}$ ($T = \text{const}$); $\circ$ — $T = 1000^\circ \text{C}$; $\triangle$ — $T = 1200^\circ \text{C}$.

Отжиг дефектов в монокристаллическом вольфраме, облученном дозой $1,4 \cdot 10^{22}$ нейтр/см² ($4 \cdot 10^{21}$ нейтр/см² с энергией $E > Mэв$) при $0,20 \div 0,21 T_{пл}$

Температурный интервал отжига дефектов, °К	Максимум скорости отжига, $T/T_{пл}$	Энергия активации, эв	Вид дефекта	$\Delta\rho$, %
773—1073	0,24	$0,70 \pm 0,03$	Незначительные скопления атомов водорода	20,2
1223—1473	0,35	$3,2 \pm 0,3$	Одиночные вакансии, незначительные скопления вакансий	16,5
1473—2173	0,45	$6,4 \pm 0,5$	Комплексы дефектов (дислокационные петли, поры)	43,3

жига (см. рис. 3) по формуле [4]:

$$Q = 2,4k \frac{T_a^2}{\Delta T_a},$$

где T_a — температура максимума скорости отжига; ΔT_a — полуширина пика на половине высоты. Вычисленная величина $Q = 3,26$ эв совпадает со значением $Q = 3,2 \pm 0,3$ эв, полученным первым способом.

Обсуждение результатов

Таким образом, в результате облучения при температуре 450—500° С интегральным потоком $1,4 \cdot 10^{22}$ нейтр/см² ($4 \cdot 10^{21}$ нейтр/см² с энергией $E > 1$ Мэв) в монокристаллическом вольфраме накапливается три типа радиационных дефектов с энергиями активации $0,70 \pm 0,03$; $3,2 \pm 0,3$ и $6,4 \pm 0,5$ эв, максимумы скорости отжига которых лежат при $0,24 T_{пл}$; $0,35 T_{пл}$ и $0,45 T_{пл}$ соответственно. По общей классификации типов радиационных дефектов стадия при $0,24 T_{пл}$ соответствует IV стадии, при $0,35 T_{пл}$ — V стадии, при $0,45 T_{пл}$ — VI стадии.

Более полно изучена пятая стадия отжига дефектов в вольфраме. По данным работ [4, 5, 12, 17], V стадия отжига в вольфраме имеет максимум при $(0,31 \div 0,35) T_{пл}$ и энергию активации $3,1—3,3$ эв, что хорошо согласуется с энергией активации, полученной в настоящей работе $3,2 \pm 0,3$ эв. Значение энергии активации на этой стадии соответствует энергии миграции вакансий в вольфраме [12]. На основании этого можно заключить, что V стадия в монокристаллах вольфрама обусловлена отжигом вакансий, что согласуется с выводами работ, которые выполнены на поликристаллических образцах [4, 5, 9, 18, 19].

Четвертая стадия отжига радиационных дефектов наблюдалась в нескольких исследованиях [4, 5, 9], однако энергия активации отжига дефектов на этой стадии не приводится, а происходящие при этом процессы интерпретируются как отжиг би- и тривакансий. Однако значения энергии миграции моно- и мультивакансий в ОЦК-металлах близки друг к другу [16] и значительно больше энергии активации, определенной в настоящей работе $[0,70 \pm 0,03$ эв]. Все примеси внедрения, кроме водорода, имеют энергии активации миграции больше 1 эв [20]. Одним из механизмов, объясняющим эту стадию отжига, возможно, является миграция атомов водорода, не только присутствовавших до облучения, но и образовавшихся в результате (n, p)-реакций. Энергия миграции водорода в вольфраме равна 1 эв [21], что близко к энергии активации, полученной на IV стадии. Водород, имея незначительную растворимость в вольфраме [22], по-видимому, занимает маленькие поры и не отжигается в реакторе несмотря на низкую энергию активации. При повышении температуры в процессе отжига с 450 до 600° С растворимость водорода в вольфраме увеличивается в несколько раз [22], при этом водород мигрирует к стокам и на свободные поверхности.

Энергия активации стадии отжига с максимумом при $0,45 T_{пл}$ составляет $6,4 \pm 0,3$ эв, что близко к энергии активации самодиффузии в вольфраме, равной 6,6 эв [4]. На этой стадии отжигается около 50% общего прироста удельного электросопротивления $\Delta\rho$. В работах Кейса и др. [19] после завершения отжига дефектов на V стадии наблюдается отжиг $\Delta\rho$ при температурах до 1500° С [4], а на спектре отжига присутствует пик с максимумом при $0,45 T_{пл}$ [6]. При исследовании молибдена, облученного

дозой $3,5 \cdot 10^{19}$ нейтр/см² ($E > 1$ Мэв) при температуре 600° С [7], в электронном микроскопе наблюдается исчезновение комплексных дефектов типа внедренных и вакансионных петель (по терминологии Бримхолла и др. [7]) размером 70—1000 Å в интервале $(0,40 \div 0,45) T_{пл}$ с энергией активации, близкой к энергии активации самодиффузии. Все это приводит к мысли, что наблюдаемую в настоящей работе стадию отжига с максимумом при $0,45 T_{пл}$ можно классифицировать как VI стадию и связать ее с отжигом комплексных дефектов.

Интерпретация результатов отжига радиационных дефектов в монокристаллическом вольфраме, облученном при $(0,20-0,21) T_{пл}$ дозой $1,4 \cdot 10^{22}$ нейтр/см², приведена в табл. 3.

После полного отжига радиационных дефектов наблюдается различие между удельным сопротивлением облученных и необлученных образцов вольфрама (см. рис. 2, табл. 2). Аналогичные данные по неполному отжигу прироста удельного электросопротивления облученных поликристаллических образцов вольфрама были получены в работах [4, 5, 8, 9], объяснялось образованием рения в результате (n, γ)-реакций. Используя зависимость ρ от содержания рения [4, 5] (см. табл. 2), а также данные микрорентгеноспектрального анализа, расчетов ядерных реакций и измерений магнитной восприимчивости определяли количество накопившегося в результате облучения рения ($\sim 0,2\%$). Расхождение количества образовавшегося рения ($\sim 0,2\%$) с данными работ [4, 5] (3% рения) обусловлено существенным различием спектров нейтронов в используемых реакторах.

Выводы

1. Облучение монокристаллического вольфрама электроннолучевой зонной плавки интегральным потоком нейтронов $1,4 \cdot 10^{22}$ нейтр/см² ($4 \cdot 10^{21}$ нейтр/см² с энергией $E > 1$ Мэв) при температуре 450—500° С приводит к повышению удельного электросопротивления на 18% при температуре 298° К, на 140% при 77° К и почти в 1000 раз при 4,2° К, а также к накоплению рения в количестве 0,2 ат. %.

2. Обнаружены три стадии отжига радиационных дефектов в температурных интервалах: 500—800° С (IV стадия) — маленькие водородные скопления; 950—1200° С (V стадия) — одиночные вакансии и мелкие скопления вакансий; 1200—1900° С (VI стадия) — дислокационные петли и поры. Энергии активации для этих трех стадий составляют $0,70 \pm 0,03$, $3,2 \pm 0,3$

и $6,4 \pm 0,5$ эв соответственно, а максимумы скоростей отжига наблюдаются при 0,24; 0,35 и $0,45 T_{пл}$.

3. Изменение удельного электросопротивления монокристаллического вольфрама при облучении связано с образованием мелких скоплений атомов водорода (20,2%), одиночных вакансий и мелких скоплений вакансий (16,5%), комплексных дефектов (43,3%), а также с образованием рения (20%).

4. Большой интегральный поток нейтронов, высокая температура облучения $[(0,20 \div 0,24) T_{пл}]$ и отсутствие границ зерен как стоков для дефектов приводит к накоплению в монокристаллическом вольфраме в основном комплексных дефектов, устойчивых до 1900° С и приводящих в основном к изменению удельного электросопротивления.

Авторы признательны Ю. В. Конобееву за обсуждение результатов работы, а также Г. И. Журавлеву, Б. Н. Золотухину и А. А. Королеву за большую помощь в проведении эксперимента.

Поступила в Редакцию 31/VIII 1971 г.
В окончательной редакции 1/III 1972 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Nihoul. Radiation Damage Reactor Mat. Proc. Sympos. Vienna, 3 (1969).
2. H. Van Bueren. Z. Metallkunde, 46, 272 (1955).
3. M. Thompson. Philos. Mag., 5, 278 (1960).
4. L. Keys, Moteff J. Nucl. Materials, 34, 260 (1970).
5. L. Keys et al. Phys. Rev., 176, 851 (1968).
6. L. Keys et al. J. Nucl. Materials, 33, 337 (1969).
7. J. Brimhall, B. Mastel, T. Birlein. Acta metallurgica, 16, 781 (1968).
8. А. И. Иванов, Л. А. Елесин, Н. Ф. Правдюк. Radiation Damage Reactor Mat. Proc. Sympos. Vienna, IAEA, 1969, p. 289.
9. L. Keys, Y. Moteff. J. Appl., 40, 3866 (1969).
10. M. Kissinger, B. Mastel. Intern. Conf. on Vacanc. and Interst. (Jülich) 2, 693 (1967).
11. H. Kulmann, H. Schult z. Acta Metal., 14, 798 (1966).
12. D. Jeanotte, J. Galligan. Phys. Rev. Letters, 19, 232 (1967).
13. Ш. Ш. Пейзулаев и др. В сб. «Физико-химические основы кристаллизационных процессов глубокой очистки металлов». М., «Наука», 1970, стр. 128.
14. Б. Г. Лившиц. Физические свойства металлов и сплавов. М., Машгиз, 1956, стр. 164.
15. В. Б. Зернов, Ю. В. Шарвин. ЖЭТФ, 36, 138 (1959).
16. А. Дамаск, Дж. Динс. Точечные дефекты в металлах. М., «Мир», 1966, стр. 153.
17. H. Shultz. Acta Metallurgica, 12, 649 (1964).
18. J. Galligan, T. Oku. Phys. Stat. Sol., 36, K79 (1969).
19. L. Keys et al. Phys. Rev. Letters, 2, No. 2, 57 (1969).
20. Р. Гибала, К. Э. Верт. В сб. «Диффузия в металлах с объемноцентрированной решеткой». М., «Металлургия», 1969, стр. 139.
21. А. П. Захаров. Автореферат кандидатской диссертации. Ин-т физ. химии АН СССР, 1970.
22. А. А. Мазеев, Р. Г. Аварбэ, Ю. Н. Вильк. «Ж. физ. химии», 42, 641 (1968).