

О.Г. ГОРОДЕЦКАЯ, канд.техн.наук,
 Н.П. ГРЕВЦОВА (БПИ),
 КИМ ГЕН ЧАН (ИЯФ УССР),
 Н.С. КОСТЮКОВ, д-р техн.наук (ВНИИЭК),
 М.И. МУМИНОВ, канд.техн.наук (ИЯФ УССР)

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И АМОРФНОЙ ФАЗ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ КЕРАМИК

Перспективными материалами для применения в атомной энергетике являются керамические диэлектрики сложного фазово-минералогического состава — ГБ-7 и УФ-46 [1, 2]. Такой состав керамик обуславливает сложный состав стеклофазы в отличие от кристаллической фазы, которая представлена в основном зернами корунда. Так как керамики включают в свой состав кристаллическую и аморфную фазы, то общая электропроводность σ керамик будет зависеть не только от состава отдельных фаз, но также от количества и распределения последних в объеме керамик.

Для выяснения вклада отдельных фаз в общую электропроводность керамик были изучены температурные зависимости электропроводности образцов керамик ГБ-7, УФ-46, сапфира, стекол, близких по составу к стеклофазам керамик ГБ-7 и УФ-46. Измерения электропроводности проводились как в обычных условиях, так и в процессе γ -облучения ^{60}Co .

Химический состав стеклофаз керамических материалов ГБ-7 и УФ-46 рассчитывался на основе химического и фазового анализа (табл. 1). При этом предполагалось, что все оксиды, не образующие кристаллической фазы, входят в состав стеклофазы.

Табл. 1. Химический состав керамик и стеклофаз, мас. дол., %

Оксид	Керамика ГБ-7	Керамика УФ-46	Стеклофаза ГБ-7	Стеклофаза УФ-46
Al_2O_3	97,09	76,32	18,60	18,51
SiO_2	0,92	15,28	44,00	59,29
Fe_2O_3	0,08	0,30	—	1,67
BaO	—	3,16	—	5,56
CaO	0,90	1,80	18,90	3,34
MgO	—	1,88	—	6,25
B_2O_3	0,92	—	19,4	—
Na_2O	0,09	0,41	—	1,95
K_2O	—	0,70	—	3,16
TiO_2	—	0,15	—	0,27

Синтез расчетных стеклофаз осуществляли методом сплавления шихты. В качестве исходных сырьевых материалов использовали обогащенный кварцевый песок и реактивы марок "ч." и "ч.д.а."

Опытные стекла варились в газовой печи в кварцевых тиглях емкостью 0,5 и 3,0 л при температуре 1830–1850 К в течение 2 ч. Скорость подъема температуры составляла $520 \text{ K}\cdot\text{ч}^{-1}$. Среда в печи слабоокислительная.

Для получения более однородной стекломассы варку стекол осуществляли в два этапа. Сваренное стекло подлежало гранулированию с последующей переплавкой усредненной фритты и отливкой в форму. С целью предотвращения образования "мошки" к фритте добавляли некоторое количество шихты с серноокислым аммонием (1 % от веса шихты). Отжиг полученных образцов производили в муфельной печи в течение 2 ч при температуре на 310–320 К ниже температуры начала размягчения соответствующего стекла.

Для измерений электропроводности готовились образцы в виде дисков ϕ 35 мм и толщиной 0,5–1,0 мм, на которые напылением в вакууме наносились электроды из алюминия. Электропроводность в процессе облучения измерялась в ячейке, изготовленной по методу разделительной камеры [3].

Из рис. 1 следует, что наклоны зависимостей $\lg \sigma \sim f(1/T)$ для образцов керамики УФ-46 и ее стеклофазы одинаковы в исследованном температурном интервале, т.е. электропроводность керамики УФ-46 в отсутствие излучения в основном обусловлена электропроводностью стеклофазы.

Наклон зависимости $\lg \sigma \sim f(1/T)$ для керамики ГБ-7 ниже, чем для соответствующей стеклофазы. Однако резкое увеличение электропроводности керамики и стеклофазы ГБ-7 начинается при одинаковых температурах, что также указывает на превалирующий вклад стеклофазы в общую электропроводность керамики ГБ-7 при температурах выше 450 К. Несколько меньшая энергия активации носителей заряда в керамике ГБ-7, видимо, обусловлена влиянием границ раздела кристаллической и аморфной фаз, так как перемещение носителей заряда по границам зерен может быть облегчено [4].

Исследования электропроводности керамик и их стеклофаз в поле γ -излучения ^{60}Co мощностью 0,55 Кл/(кГс) показали: в области низких температур преобладает радиационная составляющая электропроводности, которая значительно медленнее, чем темновая электропроводность, растет с повышением температуры (рис. 2). Следует отметить, что радиационная электропроводность керамик значительно выше, чем у соответствующих стеклофаз. Причем для стеклофазы ГБ-7 практически отсутствует температурная зависимость радиационной электропроводности до температуры $\sim 500 \text{ K}$, в то время как для керамики ГБ-7 аналогичная зависимость выражена явно. Для стеклофазы УФ-46 участок независимос-

ти радиационной электропроводности выделить не удалось, так как у стеклофазы УФ-46 наблюдается резкий рост темновой электропроводности уже при низких температурах и температурный интервал, где преобладает радиационная электропроводность, узок.

Качественные различия в температурном ходе радиационной электропроводности керамик и стеклофаз, значительно большие,

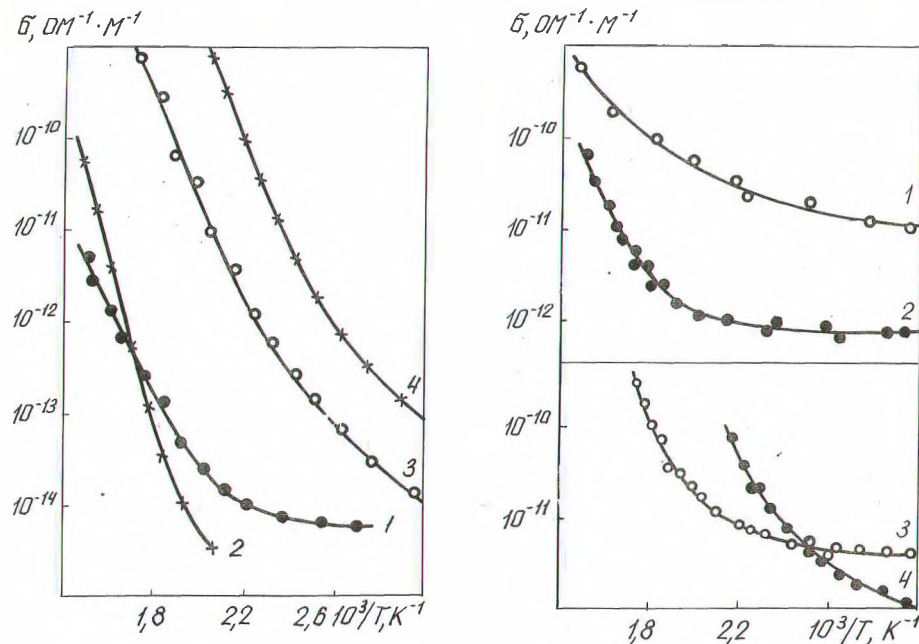


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности необлученных образцов керамик и стеклофаз. 1 — керамика ГБ-7; 2 — стеклофаза ГБ-7; 3 — керамика УФ-46; 4 — стеклофаза УФ-46.

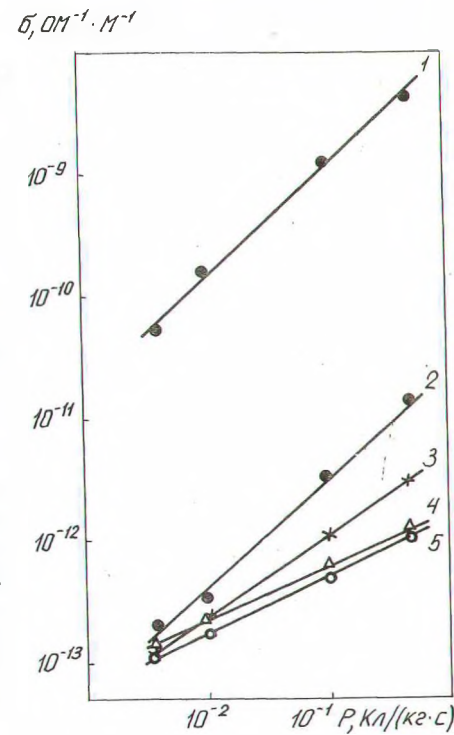
Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности керамик и стеклофаз в процессе гамма-облучения ^{60}Co мощностью дозы 0,55 Кд/(кг·с). 1 — керамика ГБ-7; 2 — стеклофаза ГБ-7; 3 — керамика УФ-46; 4 — стеклофаза УФ-46.

чем у стеклофаз, значения радиационной электропроводности керамик указывают на то, что основной вклад в радиационную электропроводность данных керамик вносит их кристаллическая фаза — корунд. Этот вывод подтверждается также данными исследований мощностных зависимостей радиационной электропроводности керамик, стеклофаз и сапфира (рис. 3).

Мощностные зависимости радиационной электропроводности исследованных материалов удовлетворительно описываются соотношением $\sigma_r = A \cdot P^\Delta$, где A — постоянный коэффициент, характеризующий тип материала; P — мощность дозы гамма-излучения.

Значения Δ для материалов дали следующие величины: сапфир:

Рис. 3. Мощностные зависимости радиационной электропроводности различных материалов. 1 — сапфир; 2 — керамика ГБ-7; 3 — керамика УФ-46; 4 — стеклофаза ГБ-7; 5 — стеклофаза УФ-46.



$\Delta = 0,96 \pm 0,15$; керамика ГБ-7: $\Delta = 0,93 \pm 0,14$; керамика УФ-46: $\Delta = 0,74 \pm 0,12$; стеклофаза ГБ-7: $\Delta = 0,50 \pm 0,08$; стеклофаза УФ-46: $\Delta = 0,51 \pm 0,08$.

Из этих данных следует, что величины Δ для стеклофаз значительно меньше, чем у соответствующих керамик и близки к 0,5, в то время как для сапфира и керамики ГБ-7, в которой содержание корунда составляет 90–92 мас. дол., %, они близки к 1. Это также подтверждает вывод о том, что величина радиационной электропроводности керамик в основном обусловлена радиационной электропроводностью кристаллической фазы — корундом.

ЛИТЕРАТУРА

- Будников П.П. Новая керамика. — М., 1969. — 310 с.
- Костюков Н.С., Харитонов Ф.Я., Антонова Н.П. Радиационная и коррозионная стойкость электрокерамики. — М., 1973. — 222 с.
- Костюков Н.С., Маслов В.В., Муминов М.И. Радиационная стойкость диэлектриков. — Ташкент, 1981. — 213 с.
- Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. — М., 1962. — 222 с.

УДК 666.112

Г.Г. МАМЕДОВА, М.Т. МЕЛЬНИК,
Л.Г. ХОДСКИЙ, канд-ты техн. наук (ИОНХ АН БССР)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ TiO_2 НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{F}$

В последнее время появилось значительное количество работ, посвященных изучению титансодержащих стекол, что связано с расширением их практического использования в различных областях техники, в том числе и в производстве эмалей.