

О.Г.ГОРОДЕЦКАЯ, канд.техн.наук,
Н.Н.ЕРМОЛЕНКО, д-р техн.наук,
Н.П.ГРЕВЦОВА (БПИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТЕКЛОВИДНОЙ ФАЗЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ КЕРАМИК

Известно, что одним из показателей радиационной стойкости вещества является стабильность его структуры при облучении. Согласно литературным данным, кристаллические вещества при облучении, как правило, увеличиваются в объеме, плотность их при этом уменьшается [1]. Стекла в зависимости от их химического состава могут или увеличиваться или уменьшаться в размерах [2-4].

Данная работа посвящена исследованию изменения линейных размеров и прочности при изгибе стеклофаз высокоглиноземистых керамических материалов ГБ-7 и УФ-46, нашедших в настоящее время широкое применение в атомной энергетике. Исследуемые керамики являются многофазными материалами. Составляющие их фазы находятся в тесном взаимодействии друг с другом. Поэтому представляло интерес проследить влияние каждой из них на изменение механических характеристик изученных материалов под действием облучения.

Влияние γ -облучения источника Co^{60} на опытные материалы изучали в интервале доз $25,8-7,74 \cdot 10^6$ Кл/кг при температуре 310К. Облучение нейтронами производили в вертикальных каналах реактора ВВР-СМ при флюенсах $2 \cdot 10^{21}-2 \cdot 10^{24}$ м⁻²; температура радиационного нагрева не превышала при этом 420 К.

Установлена радиационная стабильность всех исследуемых материалов в отношении их линейных размеров и прочностных характеристик в условиях γ -облучения. Это, по-видимому, объясняется малой вероятностью структурных изменений при взаимодействии γ -излучения со стеклами и керамическими материалами, так как основную роль при этом играют ионизационные процессы [5-6].

Результаты исследования действия реакторного облучения на изменение линейных размеров опытных материалов приведены на рис. 1. Полученные данные подтверждают радиационную стойкость керамики УФ-46 при флюенсе 10^{23} м⁻² [7]. При больших потоках нейтронов наблюдается некоторое увеличение линейных размеров. Для материала ГБ-7, наоборот, характерно уменьшение этой характеристики на 0,05 % после облучения дозой $2 \cdot 10^{24}$ м⁻², что согласуется с результатами [1, 8].

Такое поведение исследуемых керамик обусловлено различиями в их фазовом составе, а также в химическом составе стеклофаз.

Стеклофаза материала ГБ-7 представляет кальцийсодержащее бесщелочное алюмоборосиликатное стекло. Для него уже при флюенсе 10^{21} м⁻² отмечено достоверное уменьшение линейных размеров, резко увеличивающихся с ростом интегрального потока нейтронов и достигающих при $2 \cdot 10^{24}$ м⁻² 0,6%. Полученные данные согласуются с результатами, свидетельствующими о быст-

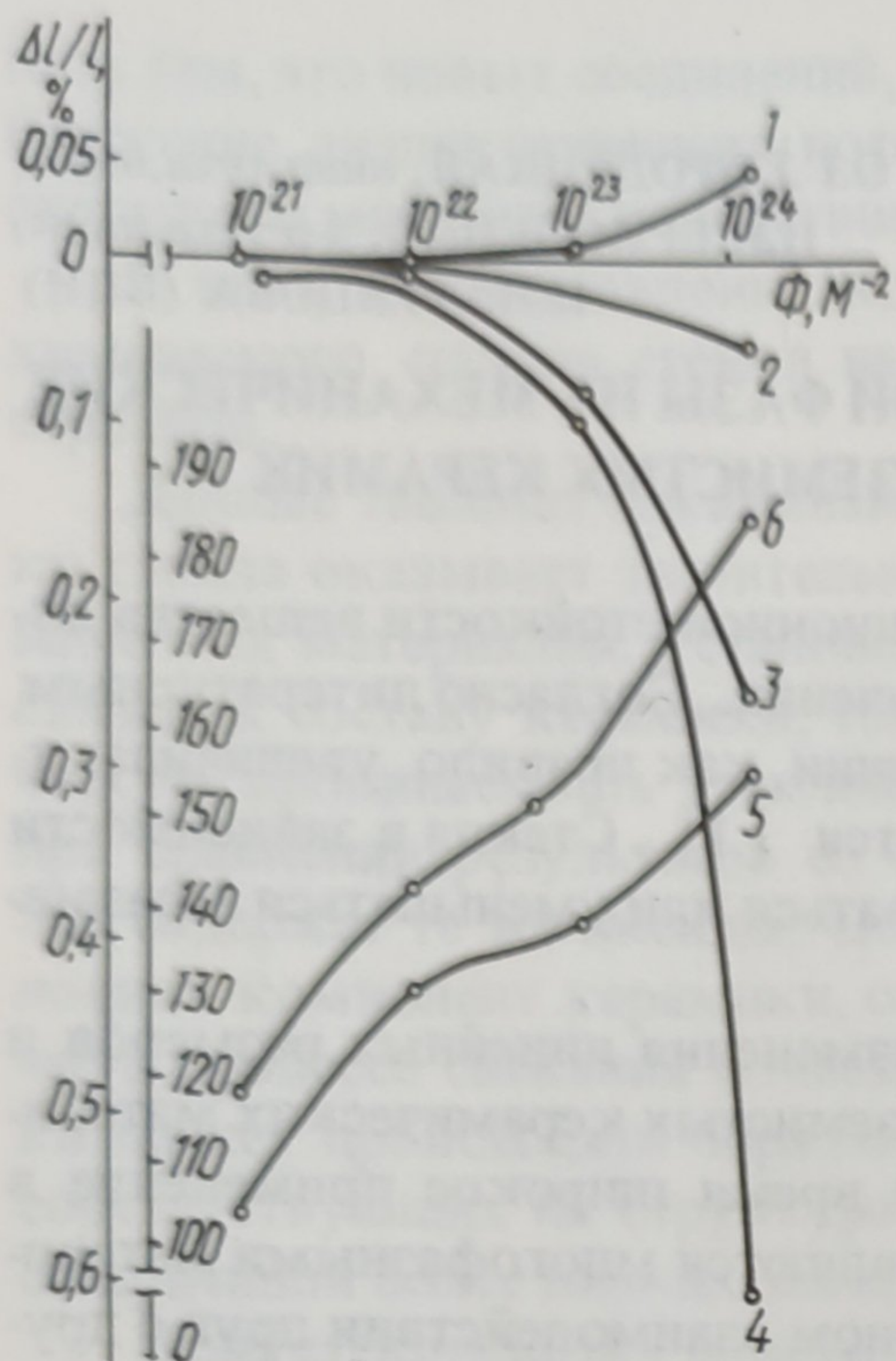


Рис. 1. Зависимость линейных размеров и прочности на изгибе от флюенса нейтронов:

1 — керамика УФ-46; 2 — керамика ГБ-7; 3,5 — стеклофаза УФ-46; 4,6 — стеклофаза ГБ-7.

процессам, происходящим в стекле при облучении. По всей вероятности, меньшая величина сжатия этого стекла по сравнению со стеклофазой керамики ГБ-7 обусловлена присутствием в его составе значительного количества катионов с большим ионным радиусом, способствующих увеличению линейных размеров, что коррелирует с экспериментальными данными других авторов [3,4]. Незначительная величина сжатия стеклофазы керамики УФ-46 не компенсирует увеличения линейных размеров корунда в этом материале при облучении, в результате чего наблюдается рост линейных размеров последнего на 0,05 %.

Экспериментальные данные по прочностным характеристикам стекол, прошедших реакторное облучение, представлены на рис. 1. Из рисунка следует, что у образцов обеих стеклофаз с ростом флюенса нейтронов наблюдается возрастание исследуемой характеристики. Такое упрочнение стекол коррелирует с их радиационным уплотнением, проявляющимся в уменьшении линейных размеров. Кроме того, большему уменьшению линейных размеров стеклофазы ГБ-7 соответствует и большее упрочнение ее при облучении.

Некоторые авторы [11] связывают упрочнение стеклофазы под действием облучения с ее кристаллизацией. Однако в данном случае рентгенофазовый анализ облученных опытных стекол свидетельствует об их рентгеноаморфности.

Необходимо отметить тот факт, что прочностные характеристики корунда, по различным данным [2, 13], при реакторном облучении уменьшаются. Стеклофазы исследуемых керамик, упрочняясь в результате облучения, в не-

ром возрастании плотности пирекса [4] и других боросиликатных стекол [9] при флюенсах $6,2 \cdot 10^{21} - 10^{22} \text{ м}^{-2}$.

В данном случае сильное сжатие борсодержащей стеклофазы компенсирует увеличение линейных размеров корунда (основной кристаллической фазы опытных керамик) [10] при облучении материала ГБ-7 и даже преобладает над ним. Это приводит в конечном счете к уменьшению линейных размеров последнего на 0,05 %.

Несколько по-иному ведет себя стеклофаза керамики УФ-46. Хотя для нее также характерно некоторое сжатие, но по абсолютному значению оно значительно меньше, чем у стеклофазы керамики ГБ-7, составляя при $2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2}$ лишь 0,25 %. Данное стекло является многокомпонентным, щелочным, алюмосиликатным. Можно предположить, что наличие такого большого числа катионов с различными геометрическими и энергетическими характеристиками и их взаимодействие приводят к довольно сложным

которой степени компенсируют снижение прочности при изгибе корунда до определенного флюенса ($2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2}$) [9], сохраняя этот параметр на достаточно высоком для практического использования уровне.

Изменение прочностных характеристик многофазных керамических материалов тесно связано с напряжениями, возникающими в них в процессе реакторного облучения. Величина этих напряжений и их направление различны для кристаллических и стекловидных фаз. Постоянное изменение и перераспределение напряжений в материале создает сложную картину изменения прочности при изгибе.

Для оценки степени влияния каждой фазы на исследуемую характеристику произведен расчет средних коэффициентов объемного радиационного расширения керамик ГБ-7 и УФ-46 ($\beta_{\text{ср}}^*$), а также напряжений, возникающих в каждой частице кристаллической ($\sigma_{\text{кр}}^{\text{Al}_2\text{O}_3}$) и стекловидной ($\sigma_{\text{ст}}$) фаз этих керамик при облучении флюенсами 10^{23} и $2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2}$ по описанной ранее методике [1]. Для вычисления коэффициентов объемного радиационного расширения стекловидных фаз ($\beta_{\text{ст}}^*$) использовали экспериментальные результаты изменения их линейных размеров в зависимости от дозы облучения. Коэффициенты линейного объемного радиационного расширения корунда ($\beta_{\text{Al}_2\text{O}_3}^*$) определяли из результатов исследования его плотности при соответствующих флюенсах по литературным данным [13]. Плотность стеклофаз ($\rho_{\text{ст}}$) после облучения устанавливали экспериментально. Снижение исходной плотности корунда ($\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$), равной $3,983 \text{ кг/м}^3$, [12] при облучении флюенсами 10^{23} и $2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2}$ принималось равным 0,1 и 0,61 %, соответственно, [13]. Результаты вычислений и исходные данные для расчетов приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, напряжения, возникающие в стекловидной и кристаллической фазах обоих керамических материалов, по абсолютной величине значительно меньше предельной прочности на изгиб последних при флюенсе 10^{23} м^{-2} [10].

Анализ полученных результатов для флюенса $2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2}$ свидетельствует о росте напряжений в обеих фазах опытных керамик. Причем если для материала ГБ-7 опасными являются напряжения, возникающие только в стекловидной фазе, то в керамике УФ-46 напряжения в обеих фазах могут привести к растрескиванию материала.

Расчетные данные хорошо подтверждают экспериментальные результаты работы [10], в которой показано, что предельная прочность при изгибе у исследуемых керамик начинает уменьшаться при флюенсе $2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2}$.

Заслуживает внимания тот факт, что если при флюенсе 10^{23} м^{-2} напряжения в стеклофазе обеих керамик примерно равны по величине, то при росте дозы облучения данный параметр для стеклофазы керамики УФ-46 почти в два раза меньше, чем для стеклофазы керамики ГБ-7. Причем сравнение величин напряжений в этих стеклофазах с прочностью при изгибе соответствующих им керамик показывает: в случае керамики УФ-46 напряжения в стеклофазе в два раза превышают ее прочность, а керамики ГБ-7 — в три раза.

Эти данные объясняют аномальное поведение керамики УФ-46 при облучении в реакторе потоком до 10^{25} м^{-2} [14]. Результаты проведенного исследования показали, что в данном случае играет роль не только соотношение в этом материале кристаллической и стекловидной фаз [14], но и особое стро-

Параметры керамических материалов ГБ-7 и УФ-46
после облучения

Параметр	Исходное значение		После облучения флюенсом, м ⁻²			
	ГБ-7	УФ-46	10 ²³		2 · 10 ²⁴	
			ГБ-7	УФ-46	ГБ-7	УФ-46
Плотность корунда $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, кг/м ³	3983	3983	3979	3979	3959	3959
Плотность стекла $\rho_{\text{ст}}$, кг/м ³	2630	2730	2635	2735	2677	2750
Весовая доля корунда $F_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	0,92	0,7	0,92	0,7	0,92	0,7
Весовая доля стекла $F_{\text{ст}}$	0,08	0,3	0,08	0,3	0,08	0,3
Коэффициент Пуассона корунда $\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Коэффициент Пуассона стекла $\mu_{\text{ст}}$	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Модуль Юнга корунда $E_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, МПа	$3,9 \cdot 10^5$	$3,9 \cdot 10^5$	$3,705 \cdot 10^5$	$3,705 \cdot 10^5$	$3,705 \cdot 10^5$	$3,705 \cdot 10^5$
Модуль Юнга стекла $E_{\text{ст}}$, МПа	$4,2 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^4$	$6,08 \cdot 10^4$	$5,52 \cdot 10^4$	$7,4 \cdot 10^4$	$6,24 \cdot 10^4$
Коэффициент всесторон- него сжатия корунда $K_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, МПа	$2,6 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^5$	$2,47 \cdot 10^5$	$2,47 \cdot 10^5$	$2,47 \cdot 10^5$	$2,47 \cdot 10^5$
Коэффициент всесторон- него сжатия стекла $K_{\text{ст}}$, МПа	$2,8 \cdot 10^4$	$2,53 \cdot 10^4$	$4,05 \cdot 10^4$	$3,68 \cdot 10^4$	$4,93 \cdot 10^4$	$4,16 \cdot 10^4$
Напряжения в корунде $\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, МПа	—	—	-19,8	-71,6	-148,0	-296,0
Напряжения в стекле $\sigma_{\text{ст}}$, МПа	—	—	147,0	114,0	1163,0	520,0
Коэффициент объемного радиационного расшире- ния корунда $\beta_{\text{Al}_2\text{O}_3}^* \cdot 10^{26}$, м ⁻²	—	—	1,0	1,0	0,31	0,31
Коэффициент объемного радиационного расшире- ния стекла $\beta_{\text{ст}}^* \cdot 10^{26}$, м ²	—	—	-2,7	-2,4	-0,9	-0,375
Коэффициент объемного радиационного расшире- ния керамики $\beta_{\text{ср}}^* \cdot 10^{26}$, м ²	—	—	0,92	0,71	0,28	0,25

ение структурного каркаса стеклофазы, приводящее к возникновению в ней при облучении минимальных напряжений и в конечном счете — к повышению прочности всего материала.

Таким образом, на основании экспериментальных данных показано положительное влияние стекловидной фазы на радиационную устойчивость исследуемых керамических материалов. Дальнейшее изучение свойств стеклофаз и их структуры будет способствовать более полному исследованию механизма поведения керамических материалов при больших флюенсах облучения и созданию керамик, отвечающих современным требованиям развития ядерной энергетики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Объемные изменения керамических материалов при облучении /Н.С.К о с т ю - к о в, Н.П. А н т о н о в а, Н.Н. М а р к и н а, Л.М. Ц у р к а н. — Электронная техника. Серия 6 Материалы. М., 1981, вып. 1, с. 54–58.
2. P a u m a l M., B o n n a r d M. Modifications des verres sous in fluence des rayonnements. — Silicates industriels, 1962, t. 27, N 1, p. 17–31.
3. Б ю р г а н о в с к а я Г.В., К и с и н Б.И., О р л о в Н.Ф. Влияние гамма-нейтронного излучения на некоторые физико-химические свойства стекол. — Оптико-механическая промышленность, 1967, № 3, с. 34–40.
4. P a u m a i G. Quelques effets des réactions (n, alpha) dans les verres. — Verres et Réfract., 1961, annee 15, N 5, p. 259–269; 1962, annee 16, N 1, p. 20–30; 1962, annee 16, N 2, p. 100–113.
5. Действие излучений на неорганические стекла/Г.В. Б ю р г а н о в с к а я, В.В. В а р г и н, Н.А. Л е к о, Н.Ф. О р л о в. — М., 1968. — 244 с.
6. В ы д р и к Г.А., К о с т ю к о в Н.С. Физико-химические основы производства и эксплуатации электрокерамики. — М., 1970. — 328 с.
7. Фазовые изменения высокоглиноземистой керамики под воздействием ионизирующих излучений/Н.П. А н т о н о в а, Н.С. К о с т ю к о в, Э.И. М е д в е д о в с к а я, Г.А. Н а й д е н о в а. — Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы, 1974, т. 10, № 1, с. 122–125.
8. Х а р и т о н о в Ф.Я., А н т о н о в а Н.П. Радиационная и коррозионная стойкость электрокерамики. — М., 1973. — 224 с.
9. Ф а й н б е р г Е.А., П и т е р с к и х С.Э. Влияние проникающей радиации на плотность электровакуумных стекол. — 1972, т. 8, № 10, Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы, с. 1834–1838.
10. M a s C h e s n e y, Gohnson J. E. Room-Temperature Dielectric Properties of Fast-neutron-Srradiated Fused Silika and α alumina. — g. Appb. Phys., 1964, vol. 35, N 9, p. 2784–2785.
11. Д у б и н и н Г.В. Влияние реакторного облучения на прочностные свойства некоторых марок электроизоляционных керамических материалов: Автореф. дис. ... канд.техн.наук. М., 1981. — 24 с.
12. C r a w f o r d G.H. Radiation Stocbility of nonmetoclic structures. — Progress in Nuelear energy, 1961. Ser. 5, vol. 3., p. 371–312.
13. A i s k m a n B.S., W a l k e r D.G. The effect of neutron irradiation on aluminium oxide, — g. Nuele. Mater., 1966, vol. 18, N 2, p. 197–205.
14. Влияние структуры на радиационную стойкость электрокерамики/Н.С.К о с т ю к о в, Н.П.А н т о н о в а, О.И.Б о г д а н о в а, Г.В.Д у б и н и н. — Конференция силикатной промышленности и науки о силикатах. Будапешт, 1981, с. 195–199.