

VLIV ZÁŘENÍ GAMA NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI KORUNDU

VLASTIMIL BROŽEK*, MIROSLAV MATUŠEK**, JAN ŽEMLIČKA***

*) Vysoká škola chemicko-technologická, Suchbátarova 5, 166 28 Praha

**) Výzkumný ústav skla a bižuterie, Jablonec

***) Fyzikální ústav ČSAV, Na slovance 2, 180 40 Praha 8

Došlo 30. 8. 1982

Byl sledován vliv záření gama na změny mechanických vlastností korundu: mikrotvrdosti a modulu pružnosti monokrystalů, broušící schopnosti volného i vázaného korundového zrna, třišťivosti a individuální pevnosti korundových zrn. Velikosti změn jsou odvislé od dávky záření a při testování na 5-ti procentní statistické hladině významnosti se pohybují v rozmezí 4—20 %. Zjištěné změny lze zdůvodnit vznikem radiálních poruch, které snižují pevnost vazby ve struktuře krystalů korundu.

ÚVOD

Z literatury[1],[2] je známo, že záření gama ovlivňuje některé fyzikální vlastnosti oxidu hlinitého v různých jeho modifikacích. Berman a Foster[3] měřili tepelnou vodivost monokrystalického i polykrystalického safíru před ozářením paprsky gama a po něm a zjistili, že ozářením se výrazně zvyšuje tepelná vodivost při teplotách v rozmezí 2 až 100 K. Intenzita efektu je závislá na koncentraci počátečních krystalových defektů. Gabrysh a d.[4] pozorovali snížení optické propustnosti safíru, jestliže byl vystaven působení tlaku 3 000 MPa po ozáření zářením gama. Sledováním změn optické propustnosti monokrystalů legovaných korundů ve směsném poli neutron—gama jsou se zabývali i u nás[5]. Dalmai a d.[6] zjistili, že záření gama zvyšuje katalytickou aktivitu gibbsitu při rozkladu kyseliny mravenčí a řada dalších autorů pozorovala zvýšení katalytické účinnosti hydroxidu hlinitého při dehydrogenačních reakcích[7].

Obecně lze říci, že záření gama způsobuje ve struktuře krystalických látek s iontovým charakterem vazby radiální poruchy typu barevných center, popř. při vysokých integrálních dávkách se může změnit struktura. Do určité míry, zejména u chemicky slabších vazeb, dochází k radiolýze a změně oxidačního stupně. Tím samozřejmě dojde k následným změnám dalších fyzikálních vlastností.

Systematickému studiu vlivu záření gama na mechanické vlastnosti oxidu hlinitého nebyla dosud věnována potřebná pozornost, i když lze mít za to, že vědomosti tohoto typu mohou mít svůj význam zejména v souvislosti s použitím keramických materiálů při konstrukci jaderných energetických zařízení. V této práci předkládáme výsledky sledování vlivu záření gama na tyto mechanické vlastnosti monokrystalického a polykrystalického korundu:

1. mikrotvrdost monokrystalů korundu
2. broušící schopnost volného i vázaného korundového brusiva
3. individuální pevnost zrn korundového brusiva
4. třišťivost zrn korundového brusiva
5. modul pružnosti monokrystalů korundu.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Uvedené mechanické vlastnosti byly proměřovány na vzorcích korundu před jeho ozářením definovanými dávkami záření gama a po něm. K ozařování bylo použito tvrdé záření gama radionuklidu ^{60}Co v zařízení Gamacell AEC (Kanada) s celkovou aktivitou $1,5 \cdot 10^{11}$ Bq a expozičním příkonem 28,7 mA/kg. Hodnota celkové dávky záření se pohybovala od 0,2 MGy do 2,0 MGy.

K proměření jednotlivých mechanických vlastností korundových vzorků byly použity tyto metody:

1. **Mikrotvrdost** byla proměřována na Vickersově mikrotvrdoměru PMT-3 (SSSR) při zatížení indentoru závažím o hmotnosti 100 g. K měření byly použity planoparalelně vybroušené a vyleštěné destičky monokrystalů leukosafíru v krystalografické rovině 0001.

2. **Brousicí schopnost korundového brusiva** byla proměřována na zařízeních vlastní konstrukce jednak u volného a jednak u vázaného brusiva běžného komerčního typu A 99 o zrnitosti 200/160 μm , vyrobeného ve Spojených závodech na výrobu karborunda a elektritu Benátky n/Jiz. V prvním případě bylo měření uskutečněno tak, že brusivo bylo speciálním dávkovačem uváděno ve vodní suspenzi na litinovou desku, rotující konstantní rychlostí kolem své osy. K rotující desce byl pákovým mechanismem přitlačován konstantní silou skleněný hranolek definovaných rozměrů, který byl brusivem odbrušován. Mírou brousicí schopnosti korundového brusiva bylo množství skla, odbroušené za jednotku času z jednotky plochy broušeného skla.

Ve druhém případě bylo měření uskutečněno na brousících kotoučích o průměru 350 mm, které byly vyrobeny ze směsi brusiva A 99 a fenolformaldehydové pryskyřice jako pojiva. Jeden kotouč byl vyroben z neozářeného brusiva a druhý z ozářeného brusiva. Při měření byl k válcové straně kotouče, rotujícího konstantní rychlostí, přitlačován pákovým mechanismem roubík skla, který se odbrušoval. Mírou brousicí schopnosti kotouče bylo opět množství odbroušeného skla za jednotku času z jednotky plochy broušeného skla.

3. **Individuální pevnost korundových zrn** byla opět proměřována na zrnech brusiva A 99 o zrnitosti 200/160 μm , na speciálním jednoúčelovém zařízení IPD-1, vyvinutém a zkonstruovaném ve VÚPM Šumperk pro měření individuální pevnosti diamantů. Paralelní ověření analýz bylo provedeno na obdobném zařízení DA-2 (SSSR). Korundové zrno bylo přitom umístěno mezi dvě transparentní korundové destičky nacházející se v zorném poli optického mikroskopu. Na jednu z destiček byla vyvozována proměnná měřitelná síla, která se plynule zvyšovala, až do okamžiku prasknutí zatěžovaného zrna. Potřebná síla byla odečtena na indikačním zařízení.

4. **Tříštivost zrn korundového brusiva** byla zjišťována pomocí kulového laboratorního mlýnku typu Fritsch. Neozářené a ozářené brusivo A 99 200/160 μm bylo před mletím v kulovém mlýnku a po něm podrobeno pečlivé granulometrické analýze optickou metodou na přístroji Microvideomat II Opton Oberkochen (NSR), který umožňoval přímo stanovit počet částic spadajících svou velikostí do určitých velikostních intervalů. Za míru tříštivosti korundových zrn jsme považovali zvětšení měrného povrchu brusiva, ke kterému došlo vlivem roztříštění zrn v kulovém mlýnku za definovaných podmínek. Zvětšení měrného povrchu bylo posuzováno na základě následující úvahy: Označíme-li počet zrn o velikosti x_i (střední hodnota i -tého velikostního intervalu) symbolem N_i , je povrch všech zrn ve vzorku dán výrazem $S_c = \sum_i k_1 \cdot N_i \cdot x_i^2$ a jejich objem výrazem $V_c =$

$= \sum_i k_2 \cdot N_i \cdot x_i^3$, kde k_1 a k_2 jsou tvarové koeficienty. Měrný povrch brusiva, tj. plocha povrchu zrn vztažená na jednotku jejich objemu, je pak dán výrazem

$$S_m = K \frac{\sum_i N_i \cdot x_i^2}{\sum_i N_i \cdot x_i^3}$$

Potřebné sumace v tomto výrazu lze vypočíst z dat optogranulometrické analýzy vzorků, provedené před mletím v kulovém mlýnku a po něm. Za míru tříštivosti lze pak považovat poměr $\frac{S_m \text{ (před mletím)}}{S_m \text{ (po mletí)}}$, který lze snadno vypočíst, jestliže předpokládáme, že mletím se podstatně nezmění průměrný tvar zrn, tzn. že tvarový faktor K ve výrazu S_m považujeme za konstantní.

5. Modul pružnosti monokrystalů korundu byl posuzován na základě měření průhybu tyčinkových monokrystalů, vypěstovaných ve směru osy z v délkách 100 až 240 mm Verneuilovou metodou. Tyčinky měly průměr 3 až 4 mm. Modul pružnosti tyčinek před jejich ozáření zářením gama a po něm byl měřen na zařízení vlastní konstrukce. Tyčinky byly umístěny na dvou prismatických podporách a uprostřed (kolmo na osu z) zatěžovány silou 10 N. Jejich průhyb byl měřen mikrometrickým indikátorem. Podle délky a průměru měřené tyčinky se hodnota průhybu pohybovala v rozmezí 50 až 930 μm . Změna modulu pružnosti vlivem ozáření byla posuzována ze změny průhybu tyčinky. Mezi oběma veličinami platí vztah

$$E = P \cdot l_m^3 / 48 \cdot I \cdot f,$$

kde E je modul pružnosti v tahu,

P je zatěžovací síla,

l_m je vzdálenost podpěr,

I je moment setrvačnosti průřezu tyčinky vzhledem k neutrální ose,

f je měřený průhyb tyčinky.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Výsledky měření jsou shrnuty v tabulce I. S výjimkou měření tříštivosti korundových zrn byla měření opakována vícekrát na větším počtu vzorků. V tabulce I jsou uvedeny střední hodnoty naměřených veličin, jejich směrodatné odchylky s a počty nezávislých měření n . V těch případech, kdy bylo provedeno více měření, byly rozdíly ve středních hodnotách měřených mechanických veličin před ozářením zářením gama a po něm testovány testem t na 5-ti procentní hladině významnosti rozdílu průměrů. Ve všech případech byly zjištěné rozdíly ve středních hodnotách měřených veličin na této hladině významnosti signifikantní. Lze tedy v tabulce I uvedené relativní změny mechanických vlastností, k nimž dochází v materiálu vlivem záření gama, považovat za statisticky prokázané.

Zjištěné změny mechanických vlastností způsobené zářením gama jsou vzájemně konzistentní a lze je interpretovat takto: Vlivem záření gama dochází k poruchám v krystalové mřížce alfa-korundu a důsledkem těchto poruch je snížení mechanické pevnosti materiálu. Jelikož záření gama je při průchodu korundovou hmotou do určité míry absorbováno, projeví se snížení pevnosti především v povrchových vrstvách materiálu. Tím lze vysvětlit, proč relativně největší změny způsobené zářením gama byly zjištěny u mikrotvrdoti, při jejímž měření vniká indentor

Vliv záření gama na mechanické vlastnosti korundu

Vlastnost	Definice [rozměr]	Hodnota před ozářením s — směrodatná odchylka n — počet měření	Hodnota po ozáření dávkou záření gama			Relativní změna po ozáření v % původní hodnoty		
			0,2 MGy	1,0 MGy	2,0 MGy	0,2 MGy	1,0 MGy	2,0 MGy
<i>Mikrotvrdost dle Vickerse na ploše 0001</i>	$H_v = \frac{P}{kd^2}$ $[H_v] = \text{MPa}$ P — síla působící na indentor (10 N) kd^2 — plocha v tisku	22 100 $s = 2\ 200$ $n = 20$	—	18 800 3 200	17 100 1 680	—	—15	—23
<i>Brousící schopnost volného korundového zrna A 99</i>	$U = \frac{\Delta G}{\Delta t S q}$ $[U] = \text{cm/min}$ ΔG — odbroušené sklo (g)	0,264 $s = 0,008$ $n = 10$	0,266 0,010	0,276 0,007	—	0	+4	—
<i>Brousící schopnost vázaného korundového zrna A 99 (zrnění 160/200 μm)</i>	Δt — doba broušení (min) S — broušená plocha (cm^2) q — měrná hmotnost skla (g/cm^3)	0,279 $s = 0,007$ $n = 10$	0,299 0,009	0,319 0,007	—	+7	+14	—

<p><i>Tříštivost</i> korundového zrna A 99 (zrnění 160/200 μm) (Posuzováno ze změny měr- ného povrchu, S způsobené mletím)</p>	$S_m = K \frac{\sum N_i x_i^2}{\sum N_i x_i^3} = K\sigma$ <p>N_i — počet částic o velikost x_i x_i — velikost částic (μm) K — tvarový koeficient</p> <p>Posuzována změna faktoru σ</p>	<p>0,0632</p>	<p>—</p>	<p>0,0716</p>	<p>—</p>	<p>—</p>	<p>+12</p>	<p>—</p>
<p><i>Individuální pevnost</i> korundových zrn A 99 (zrnění 160/200 μm)</p>	<p>P — destrukční síla na 1 zrno $[P] = N$</p>	<p>13,39 $s = 6,35$ $n = 250$</p>	<p>—</p>	<p>12,33 5,46</p>	<p>—</p>	<p>—</p>	<p>—8</p>	<p>—</p>
<p><i>Modul pružnosti</i> (Posuzováno ze změny prů- hybu f korundové tyčinky při zatížení 10 N)</p>	$E = \frac{4Pl_m}{3\pi D^4 f} =$ $= \text{konst.} \frac{l}{f}$ <p>Posuzována relativní změna f (μm) za jinak stejných podmínek.</p>	<p>l (rel. hodn.) $n = 8$</p>	<p>—</p>	<p>—</p>	<p>1,08 $s = 0,04$</p>	<p>—</p>	<p>—</p>	<p>—8</p>

pod povrch materiálu jen asi do hloubky kolem 6 μm . Narušení pevnosti vazby Al—O v mřížce korundu má pochopitelně za následek snížení modulu pružnosti a snížení individuální pevnosti korundového zrna, ovšem zde je změna méně výrazná, protože vnitřek korundových tyčinek nebo brousicích zrn je zářením gama méně narušen. Snížením pevnosti vazby v krystalové mřížce korundu vlivem záření gama lze vysvětlit i odpovídající zvýšení tříštivosti korundového zrna a zvýšení jeho brousicí schopnosti. Ozářením „zkrhlé“ korundové zrno při broušení účinněji obnovuje své řezné hrany a vykazuje proto poněkud vyšší brousicí schopnost nežli zrno neozářené. K obdobným závěrům jsme došli i při ozařování keramicky vázaného korundového brusiva neutrony[8].

Literatura

- [1] Gitzen W. H.: *Alumina as a Ceramic Material*. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio 1970.
- [2] Kirchner J. F., Bowman R. E.: *Effect of Radiation on Materials and Components*, Reinhold Publ. Corp., New York 1964.
- [3] Berman R., Foster E. L.: *Proc. Roy. Soc. (London) A 231*, 130 (1955).
- [4] Gabrysh A. F. et al.: *J. Franklin Inst.* 282, 135 (1966).
- [5] Barta Č., Barta Č. ml., Brožek V., Hájek B., Tríska A.: *Proc. 13. celostátní konference o anorg. chemii*, Pardubice 1981.
- [6] Dalmai G. et al.: *Compt. rend.* 256, 3468 (1963).
- [7] Cicišvili G. V., Sidamonidze Š. I.: *Soobšč. AN Gruz. SSR 31*, 569 (1963).
- [8] Brožek V., Kořínek J., Špička J.: *Sborník 4. sekce celostátního setkání chemiků*, Vysoké Tatry 1980.

ВЛИЯНИЕ ГАМА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОРУНДА

Властимил Брожек*, Мирослав Матушек**, Ян Жемлиčka***

*Химико-технологический институт, 166 28 Прага

**Научно-исследовательский институт стекла и бижутерии, Яблонец

***Физический институт ЧСАН, Прага

Излучение радионуклида ^{60}Co вызывает в исследуемом пределе дозирования 0,1—2,0 МГи изменения механических свойств корунда. Выше статистического 5 %-ного уровня значения проявляется наиболее остро понижение микротвердости монокристаллов, полученных методом Вернейлла, понижение индивидуальной прочности корундовых поликристаллических зерен и понижение модуля упругости монокристаллов. Наоборот, повышается ломкость поликристаллического корунда и в соответствии с тем повышаются величины вторичных механических характеристик, как напр. повышение абразивной способности свободного и прежде всего связанного корундового абразива. Величины изменений физико-механических параметров, т. е. микротвердости, индивидуальной прочности, ломкости, модуля упругости и абразивной способности в зависимости от величины дозы излучения приводятся в таблице 1. Установленные изменения можно обосновать возникновением нарушений радиации, которые понижают прочность связи в структуре кристаллов корунда.

THE EFFECT OF GAMMA RADIATION ON THE MECHANICAL PROPERTIES
OF CORUNDUM

Vlastimil Brožek*), Miroslav Matušek**), Jan Žemlička***)

**) Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague*

****) Research Institute of Glass and Glass Jewellery, Jablonec*

****) Physical Institute of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague*

Radiation of the ^{60}Co brings about changes in the mechanical properties of corundum within the dose range 0.1—2.0 MGy. Above the statistical 5 % significance level, the most pronounced effect is a decrease in microhardness of monocrystals prepared by the Verneuil method, a decrease in the individual strength of corundum polycrystalline grains, and a decrease in the elasticity modulus of the monocrystals. On the other hand, the brittleness of polycrystalline corundum increases together with the values of secondary mechanical characteristics, such as an increasing grinding ability of free and bound corundum abrasives. The changes in physico-mechanical parameters, namely microhardness, individual strength, brittleness, modulus of elasticity and grinding ability are listed in Table I in terms of the radiation doses involved. The respective changes can be explained by the creation of radiation defects which reduce the bond strength in the corundum crystal structure.
