

文章编号:1000-4734(2004)03-0315-05

三类高强度悬式瓷绝缘子的成分特征和产品性能的关系

龚国洪¹, 刘世荣¹, 邓华兴¹, 伍正平², 尹祚莹¹

(1. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 2. 贵州省毕节电瓷厂, 贵州 毕节 551700)

摘要:采用原子吸收光谱(AAS)、X射线衍射(XRD)、偏光显微镜(OM)和分析型透射电镜(TEM)等技术手段,对贵州产70kN和日本进口120kN、210kN三类瓷绝缘子的化学组成、矿物成分特征和产品性能的关系进行了研究。结果表明,三类产品的主化学成分为SiO₂、Al₂O₃。矿物相有刚玉、莫来石、石英和长石。产品除含有偏光显微镜可分辨的晶体外,在电镜下还见有微米级以下的显微矿物。不同等级的产品,不但结晶相含量不同,晶体大小、分布状态各有特征。指出贵州产70kN产品应控制K₂O含量,并用部分工业氧化铝替代铝矾土,通过调整工艺提高结晶相的含量。

关键词:高强度瓷绝缘子;化学成分;矿物相;粒度

中图分类号:P579; TB321 **文献标识码:**A

作者简介:龚国洪,男,1956年,副研究员,矿物学及矿物材料专业。

悬式瓷绝缘子具有原材料广、耐污、抗老化和耐急冷热等优良性能。随着特种陶瓷材料和超高压、高强度悬式瓷绝缘子的不断开发和应用,高强度悬式瓷绝缘子越来越被有关学者所重视^[1-4]。

悬式瓷绝缘子按抗拉强度等级分为普通瓷和高强瓷,70kN以上,即100,120,160,210,300,500kN为高强度瓷,以70~210kN等级应用最广。随西电东送的实施,我国对高强度悬式瓷绝缘子的需求量极大,目前,160~210kN几乎全部采用进口的日本产品。国产高强度悬式瓷绝缘子品种少、可靠性低、失效率高、寿命短。我们对多类国产和进口悬瓷产品的组成特征、显微结构及瓷质性能与产品质量的关系进行研究对比,以期为生产高等级优质瓷绝缘子提供依据。

1 样品制备和检测条件

1.1 样品制备

将贵州产70kN,日本产NGK120kN和210kN悬式绝缘子成品剥去外釉,保留胎心层用于本项研究。取部分胎心层样品,研磨至约200目,供原子吸收光谱法(AAS)和X射线衍射(XRD)测定;切取多个截面,磨制成30 μm厚的光薄片,供偏

光显微镜分析其矿物组成和结构;取少量胎心层颗粒,在酒精溶液中研磨,并经超声波分散,制得含有样品细微颗粒的悬浮液,滴悬浮液至透射电镜(TEM)专用微筛铜网上,自然凉干,再喷镀导电碳膜,制得透射电镜分析用样品,用于观察胎心层的矿物特征。

1.2 检测条件

AAS: P-E603型,在波长248.3~766.0 nm,狭缝0.2~0.7 nm范围内测定K、Na、Ca、Mg和Fe,用分光光度计测定Si、Fe、Al,采用Zn、Al溶量法。

XRD: 日本理学公司产D/Max-2200型X射线衍射仪,Cu K_α辐射,石墨单色器滤波,管电压40 kV,管电流30 mA。狭缝: DS/SS 1°、RS/RSM 0.3 mm,扫描速度3°/Min。

TEM: 日本电子公司产JEM-2000FX II,配Link ISIS能谱仪。采用透射电子成像分析技术,加速电压140 kV,放大倍数1~8万倍,选区能谱成分分析束斑直径1~50 μm。

2 三类悬瓷的化学成分

采用AAS和溶量法测定,贵州产70kN,日本产NGK120kN和210kN的化学组成分析结果见表1。

表 1 高强瓷绝缘子的化学成分 ($w_B/\%$)

Table 1. Chemical composition of high-strength porcelain insulators

编 号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂
70kN	52.30	39.52	0.94	3.88	0.75	0.56	0.38	1.88
120kN	62.36	31.70	1.10	2.45	0.69	0.64	0.45	0.50
210kN	56.04	38.54	0.90	1.99	1.46	0.24	0.18	0.38
国内 ^[5]	38~55	35~55	<1.0	3~4		<1.5		-
国外 ^[6]	49~53	36~40	≤1.0	1.95	1.38	≤0.5	≤0.3	≤0.5

注:中国科学院地球化学所分析测试中心分析。

三类悬瓷的化学成分有如下特征:

(1)日本产 NGK210kN 样品强度高,机械性能和热稳定性能在三个样品中最优,其成分组成恰好与国外使用成分范围相吻合。

(2)NGK120kN 样品的 SiO₂ 含量高于国内外的成分范围,而 Al₂O₃ 的含量仅 31.70%, 低于表 1 中给定的 Al₂O₃ 含量最低值。表明 Al₂O₃ 含量近于普通瓷的含量时,也能烧出较高强度的瓷绝缘子产品。

(3)贵州产 70kN 等级最低,其机械性能和热稳性及其它指标均低于 NGK120kN 和 210kN。从成分分析结果看,70kN 样的主成分 SiO₂、Al₂O₃ 含量在适宜范围内,但 K₂O、TiO₂ 含量明显偏高。

为满足各种等级瓷绝缘子生产工艺和产品的性能指标,坯料的有效成分 SiO₂、Al₂O₃、K₂O、Na₂O 的含量至关重要。SiO₂/Al₂O₃ 比值合理, K₂O、Na₂O 配比适中,烧结温度适宜,有利于结晶相增加,提高瓷质的机械性能。增加 Al₂O₃ 含量,使烧成温度范围增宽^[3],刚玉和莫来石的含量增多,既可改善瓷质的机械强度,也可增强瓷质的热稳定性能。K₂O、Na₂O 和 CaO(尤其是 K₂O)是助熔成分,含量过高会使烧成温度范围变窄,瓷件易出现过烧而变形粘连^[4]。由此可推测,70kN 瓷绝缘子 K₂O 含量过高对产品性能有不利的影响。

Fe、Ti 是导电、着色和变价元素。Fe 会降低产品的白度,Fe、Ti 因价态易变,形成游离态进入某些配位体,会影响瓷件的机械性能和绝缘性能。

70kN 瓷绝缘子采用煅烧矾土作原料,其 Al₂O₃ 含量为 85%, TiO₂ 3.7%~4%。日本产 NGK120kN 和 210kN 所用原料为工业氧化铝, Al₂O₃ > 99%, 刚玉 > 95%, 对产品质量有明显的贡献,不仅产品颜色洁白,生料中原生刚玉含量较高、均匀分布,而且在烧结反应过程中,有更多的 Al₂O₃ 可与玻璃

相中的 SiO₂ 反应生成莫来石,从而提高瓷件的机械强度。

综上,从化学组成角度看,贵州产 70kN 瓷绝缘子应控制 K₂O 和 Fe、Ti 含量。由于其它主成分均与 NGK210kN 相类似,只需对原料稍加调整,如用部分工业氧化铝替代高铝矾土,也可生产出高等级的瓷绝缘子。

3 矿物成分特征

3.1 矿物的物相组成

XRD 检测结果如图 1 所示,样品 70kN、120kN 和 210kN 谱图均表明: 2θ 从 15°~30° 有一宽大的谱峰,谱峰最高点恰是 SiO₂ 玻璃相位置,显示了以 SiO₂ 玻璃相为主,通过计算机检索与人工判别可知,结晶质部分均为刚玉(Al₂O₃- α)、莫来石(3/2O₃·2SiO₂)、石英(SiO₂)和钾长石(K[AlSi₃O₈])等组成,三张谱图均显示样品中还有部分非稳定的过渡态,尤以 70kN 样较多,并聚集在 2θ 为 10°~25° 的区域,120kN、210kN 样的过渡相相对较少。

图 1 标出的数字为面网间距(d)值,刚玉约为 0.347, 0.255, 0.208, 0.160, 0.237, 0.173 nm; 莫来石约为 0.535, 0.343, 0.339, 0.221, 0.288, 0.269, 0.254 nm; 石英约为 0.334, 0.182 nm; 钾长石约为 0.334, 0.323 nm。三张图谱上的 2θ 值 25°~28°, d 值 0.333~0.348 nm 峰重叠了刚玉、莫来石、石英和钾长石等特征峰,该区域的 d 值, 70kN: 0.3328, 0.3378, 0.3455 nm; 120kN: 0.3358, 0.3487, 0.3434 nm; 210kN: 0.3338, 0.3373, 0.3414, 0.3472 nm 各峰的特征不尽相同, 70kN 谱图中 0.3455 nm 实为莫来石 0.343 nm 和刚玉 0.347 nm 的叠加谱线。120kN 谱图中 0.3358 nm 实为石英 0.334 nm 和莫来石 0.338 nm 的叠加谱线,表明在该 2θ 值 25°~28° 区域 70kN、120kN 谱图中,莫来石、刚玉和石英峰叠加现象严重,表示各相结晶较差。而 210kN 谱图中该区域分别表示刚玉 0.347 nm, 莫来石 0.341, 0.338 nm, 石英 0.334 nm 等峰未出现叠加且清晰可见,表示该样主晶相结晶完好。

3.2 结晶相的含量

从三个样的 XRD 谱图中不难看出,刚玉、莫

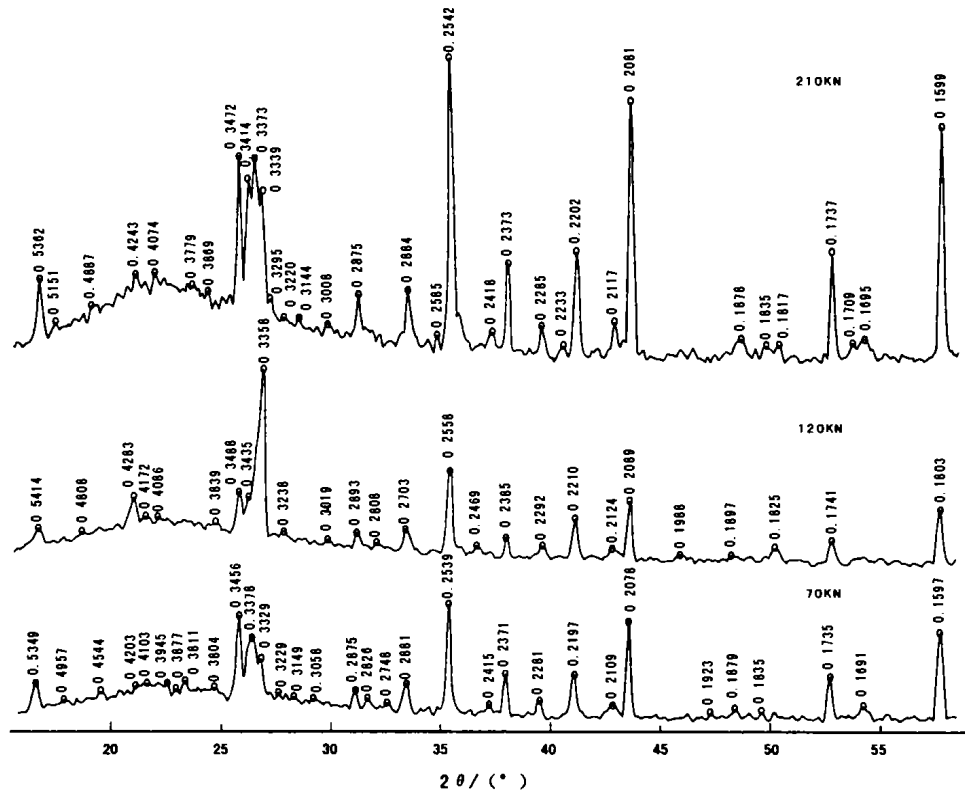


图 1 70kN、120kN 和 210kN 瓷绝缘子的 XRD 谱图

Fig. 1. XRD patterns of 70kN, 120kN and 210 kN porcelain insulators.

来石二相的主要特征峰峰高呈现出 70kN < 120kN < 210kN, 刚玉 $d = 0.255 \text{ nm}$ 所对应的峰高(cps)为 412(70kN), 382(120kN), 1190(210kN); 莫来石 $d = 0.338 \text{ nm}$ 所对应的 cps 为 240, 196, 708。120kN 样中 0.3358 nm 峰为莫来石和石英的叠加峰, 其中石英对该峰的贡献较大, 虽然从莫来石、刚玉的积分强度来看, 120kN 要小于 70kN, 但 120kN 样石英的结晶相较 70kN 样多, 而 210kN 样刚玉和莫来石 (0.255, 0.338 nm) 的积分强度值较 70kN、120kN 大, 直接反映了 210kN 样中刚玉、莫来石含量较高,

根据 XRD 分析得到的每个相对应的衍射峰强度数据可估算出结晶相的多少, 表 2 列出了三个样主结晶相的相对含量。从 70kN 到 120kN 到 210kN, 晶质依次增多。70kN 晶质相仅有 35%, 而 210kN 达 48%。三类样品均以刚玉、莫来石为主要矿物成分, 其次为石英和长石。210kN 样中刚玉含量明显高于其它样品, 达到 20.67%。表明瓷质性能与结晶相含量密切相关。以刚玉、莫来石为主要结晶相的三类样品, 刚玉、莫来石含量愈多, 机械强度就愈高。

表 2 70kN、120kN 和 210kN 瓷绝缘子的物相组成 ($w_B/\%$)

Table 2. Phase composition and relative contents (%) of 70kN, 120kN and 210kN porcelain insulators.

样号	刚玉	莫来石	石英	钾长石	斜长石	晶质	非晶质
70kN	13.18	13.51	4.52	2.20	1.60	35	65
120kN	12.70	14.10	9.58	2.60	1.00	40	60
210kN	20.67	17.35	5.78	1.80	1.40	48	52

分析者: 中国科学院地球化学所分析测试中心。

3.3 晶质相的微观特征

由于非晶质相在正交偏光下呈现全消光, 而刚玉、莫来石、石英、长石在偏光显微镜下有不同的光性, 故可利用偏光显微镜对三类样品的 $30 \mu\text{m}$ 厚的光薄片中大干 $10 \mu\text{m}$ 的矿物特征及分布进行研究。从图 2 可以看出, 三类样品晶质含量、晶体大小及分布都有差异, 表现为:

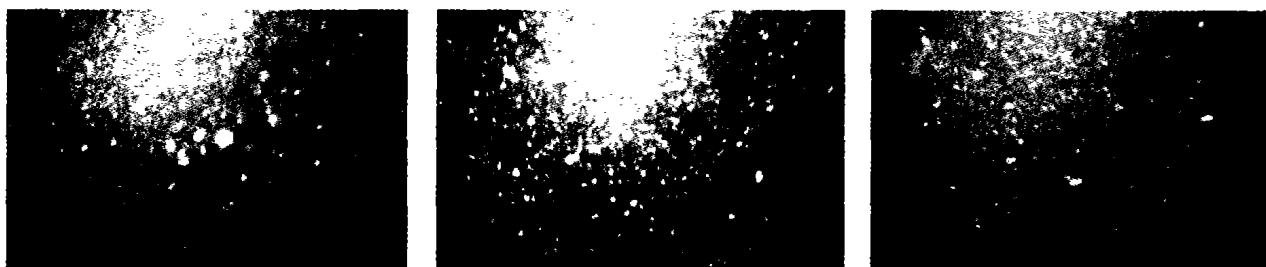
(1) 70kN 样品中全消光的非晶质相占主体, 结晶相少。晶粒大小差异明显, 最大斑晶 $100 \mu\text{m}$ 。120kN 样品中结晶相较多, 粒径较集中, 50% 以上的晶粒粒径为 $30 \sim 60 \mu\text{m}$, 最大斑晶 $85 \mu\text{m}$ 。210kN 样品在与 70kN、120kN 相同的倍数下观察时发现, 结晶相少于 70kN、120kN, 但提高光学显微镜的放

大倍率,可见有很多细小的晶体分散于基体中,多数粒径小于 $40\ \mu\text{m}$ 。

(2)120kN 中晶体分布较均匀,70kN 样品的晶体分布,个别区域结晶相比较多,而有的区域却稀

少。

(3)三类样品中,刚玉晶形都发育较好,呈粒状、短柱状、形态规整,莫来石则晶形多样,有棒状、针状、片状等。210kN 样品中,莫来石多呈针状。



70kN 样品的正交偏光图像(5.6×10)

120kN 样品的正交偏光图像(5.6×10)

210kN 样品的正交偏光图像(5.6×10)

图2 三类样品的正交偏光图像

Fig. 2. OM images of 70kN, 120kN and 210 kN porcelain insulators.

利用 TEM 对三类样品中颗粒小于 $10\ \mu\text{m}$ 的结晶相进行研究。选择自形、半自形的颗粒,用选区电子衍射判别晶质相和非晶质相,再用能谱选区成分分析技术对结晶相做物相鉴定和常微量元素含量分析。结果发现,三类样品均含有微米级和微米级以下的刚玉、莫来石、石英、长石晶体,它们呈自形、半自形结构。图3为 NGK210kN 样品中的莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)晶体,呈四方粒状,晶形

发育完整,大小为 $0.4\ \text{mm} \times 0.6\ \text{mm}$ 。图4为 NGK120kN 样品中的钾长石和石英。钾长石($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$),呈规则的柱状形态,大小 $0.8\ \text{mm} \times 0.4\ \text{mm}$,石英(SiO_2)则呈不规则粒状,大小 $0.3\ \text{mm} \times 0.5\ \text{mm}$ 。除 Si、Al、O 主成分外,矿物中还共生有微量 Fe。图5为 70kN 样品中的刚玉(Al_2O_3)晶体,呈四方粒状,最大达 $1.3\ \text{mm} \times 1.8\ \text{mm}$,共生有微量 Si。

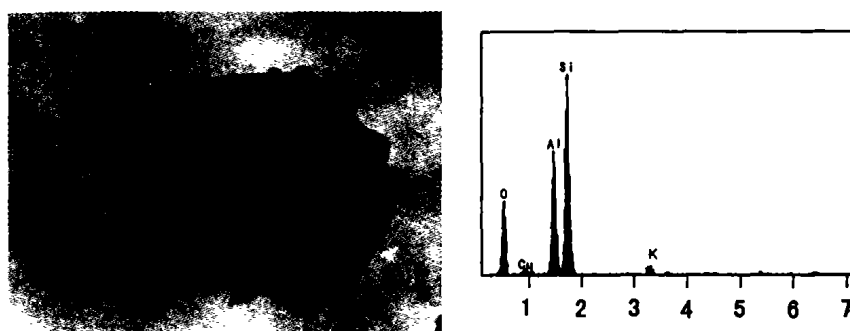


图3 莫来石的 TE 形貌象及其 EDS 谱线

Fig. 3. TEM image and EDS spectrun of mullite.

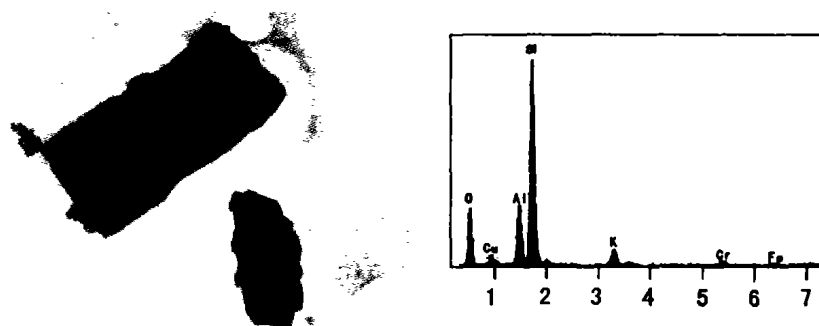


图4 钾长石、石英的 TE 形貌象及其 EDS 谱线

Fig. 4. TEM image and EDS spectrun of K-feldspar and quartz.

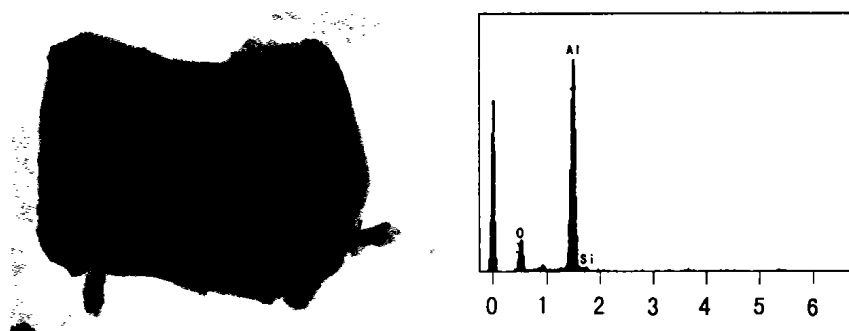


图5 刚玉的TE形貌象及其EDS谱线

Fig.5. TEM image and EDS spectrum of corundum.

从上述图中还可看出,样品中除自形、半自形结构的晶体外,还有许多晶体的碎屑物、晶体与玻璃质的连生颗粒,它们是瓷质结构的重要组分,其发育程度,可能对材料的力学性能有重要的影响。

4 结论

(1)瓷质结构与瓷体性能取决于结晶相的发育程度、结晶相含量、晶体的大小分布和晶体在玻璃相中的分布特征等。分析结果表明,以刚玉、莫来石为主体的结晶相含量增加,有利于提高机械强度,如210kN样品的结晶相含量达48%,而70kN样品仅35%。其次,在控制生产工艺过程中,使瓷体中微细晶粒($< 40 \mu\text{m}$)增多,晶体分布

均匀,对提高产品质量至关重要。

(2)三个样品的主要成分Si、Al均处于或接近常规成分范围。70kN样品有 K_2O 、 TiO_2 含量偏高的特点。作为助溶成分的 K_2O ,含量过高会使瓷件易出现过烧现象。 TiO_2 含量过高则会影响产品的机械性能和绝缘性能。因此,贵州产70kN瓷绝缘子需对原料稍加调整,如控制 K_2O 含量,用部分工业氧化铝替代矾土料,降低其 TiO_2 含量。

(3)要重视原料粒级的配比。小于 $40 \mu\text{m}$ 粒径的颗粒量多,在烧结过程中,有利于提高原子或正负离子的扩散速度,形成更多的晶粒边界和通道,导致物质的传递加快,易于烧结。

参考文献:

- [1] 滨野健也. 陶瓷的机械强度[J]. 瓷器, 1974, (1): 37.
- [2] Sma T. Applicability of propagation data to failure prediction in porcelain [J]. *J Am Ceram Soc*, 1980, 63(3): 166.
- [3] Derek, Taylor. Strength-component size relationship for high-tension insulator [J]. *Trans and J Brit Ceram Soc*, 1989, 88(6): 209.
- [4] 张清纯. 陶瓷材料的力学性能[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [5] 陈显贻. 电瓷原料检验和生产工艺控制[M]. 西安: 西安电瓷所, 1985, 30.
- [6] 周义华, 等. 国外电瓷制造技术[M]. 西安: 西安电瓷所, 1986, 68.

COMPOSITIONAL CHARACTERISTICS AND PERFORMANCES OF HIGH-STRENGTH PORCELAIN INSULATORS

GONG Guo-hong, LIU Shi-rong, DENG Hua-xing, WU Zheng-ping, YIN Zuo-ying

Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Factory of Circuit Porcelain, Bijie 551700, China)

Abstract: This paper deals with the relations between the compositional characteristics and performances of high-strength suspension porcelain insulators of 70kN, 120kN and 210kN by the AAS, XRD, OM and TEM techniques. The results showed that the major chemical compositions of porcelain insulators are SiO_2 and Al_2O_3 , the major crystal-phases are corundum, mullite, quartz, feldspar and so on. These insulators are microcrystals of micrometer scale except crystals under microscopic observation. These three samples show some difference in crystalline weight, crystal size and distribution. The raw materials of 70kN can be roasted to become high-strength porcelain insulators by adjusting K_2O weight and uniform distribution in the construction of porcelain insulators.

Key words: high-strength porcelain; composition; mineral phase; crystal size