

三类高强度悬式瓷绝缘子的成分和物相分析

龚国洪¹, 唐荣炳¹, 尹祚莹¹, 邓华兴¹, 伍正平²

(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: 为探讨高原牌 70 kN 和进口 120、210 kN 瓷绝缘子的成分和结构性能, 文中采用原子吸收光谱(AAS)和 X 射线衍射(XRD)方法, 对三类产品进行了检测。结果表明, 有效成分除 K₂O 外, 70 kN 和 210 kN 的 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 含量接近。主晶相基本相同, 有刚玉、莫来石、石英和长石等; 结晶相总量: 70 kN 35%、120 kN 40%、210 kN 48%, 这表明机械强度愈大, 结晶相含量愈高, 只需调整 70 kN 原样的部分成分、粒度和工艺, 即可生产出高等级(如 210 kN)瓷绝缘子。

关 键 词: 化学成分; 物相分析; 瓷绝缘子

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2002)03-0174-03

高强度悬式瓷绝缘子是超高压、大吨位、远距离输电线路中, 用于支持和绝缘导体的器件; 通常由粘土矿物、长石和铝氧原料(或煅烧高铝矾土)经高温 1350℃左右烧结而成。国际电工委员会(IEC)^[1]以性能和机械强度将其分为 70 kN(千·牛顿)、120 kN、160 kN、210 kN、300 kN 和 500 kN 等, 其中以 120~210 kN 应用较广。我国“西电东送”的超远距离输电线路中也会用到 160 kN 以上等级的绝缘子。目前日本、美国等国处于世界领先地位^[2]。我国现有的 120~300 kN 产品主要从日本进口。日本于 20 世纪 90 年代初在我国唐山组建了专产 210 kN 以下等级的电瓷厂。国内以大连电瓷厂为骨干企业; 贵州毕节电瓷厂近年生产出 70 kN 以下产品, 均无法满足市场需要, 每年需花大量外汇进口日本 NGK 产品。本文拟对贵州产高原牌 70 kN 产品进行测试, 从成分和结构方面与 NGK 产品比较, 为提高瓷绝缘子等级提供依据。

1 样品及检测方法

样品采自高原牌 70 kN 与 NGK 120 kN、210 kN 产品, 去釉, 保留胎心层。不过筛, 直接将粗细颗粒研磨至约 200 目。

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

XRD: D/Ma α -2200 型 X 射线衍射仪, CuK 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 0.33 mm, 扫描速度 3°/Min。

2 结果与讨论

2.1 成分分析

主成分 SiO₂、Al₂O₃、K₂O 等均通过多次复查, 结果较为吻合(表 1)。

表 1 高强瓷绝缘子的化学成分(%)
Table 1 Chemical composition(%) of high strength porcelain insulator

编 号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂
70 kN	52.30	39.52	0.94	3.88	0.75	0.56	0.38	1.88
120 kN	62.36	31.70	1.10	2.45	0.69	0.64	0.45	0.50
210 kN	56.04	38.54	0.90	1.99	1.46	0.24	0.18	0.38
国内 ^[3]	38~55	35~55	<1.0	3~4		<1.5		
国外	49~56	36~40	≤1.0	1.95	1.38	≤0.5	≤0.3	≤0.5

分析者: 中国科学院地球化学所分析测试中心

从表 1 可知, 120 kN 的 SiO₂ 高于国内外其他产品, 而 Al₂O₃ 含量最低, 表明 Al₂O₃ 含量近于普通瓷时, 也能烧结出较高吨位的瓷绝缘子产品。210 kN 样等级高, 机械性能和热稳定性能在三个样品中最佳, 成分都在给定的国外产品范围之内, Al₂O₃ 含量最低点。70 kN 样等级最低, 表明机械性能和热稳定性及其他指标均低于 120 kN 和 210 kN。非常接近上述国外高强瓷产品的成分, 其中 Al₂O₃ 含量 39.52%, 均高于另两个样, 有害成分 Fe₂O₃ 仅 0.94%, 表明其原料优质。K₂O、Na₂O 总量为 4.63%, 其中 K₂O 含量 83.8%, 这会直接降低烧成温度, 致使瓷质中玻璃相增多、结晶相减少, 而瓷质密

收稿日期: 2001-10-24 收到, 2001-11-22 改回
基金项目: 贵州省科委工业科技攻关资助项目(990509)
第一作者简介: 龚国洪(1956—), 男(土家族), 副研究员, 矿物学及矿物材料专业。

度降低。

坯料的有效成分 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 和 Na_2O 的含量对瓷绝缘子生产工艺和产品的性能指标至关重要。 SiO_2 、 Al_2O_3 比值合理, K_2O 、 Na_2O 配比适中, 烧结温度适宜, 能导致结晶相增加, 提高瓷质的机械强度。 Al_2O_3 含量增高使烧成温度范围加宽^[3], 刚玉和莫来石的结晶相增多, 既可提高瓷质的机械强度, 又能增强热稳定性能。若 K_2O 、 Na_2O 和 CaO 含量过高, 增加助溶性能, 使烧成温度范围变窄, 瓷件易出现过烧而变形粘连^[4]。而表 1 结果证实, 低等级的 70 kN 瓷绝缘子成分范围除 K_2O 含量过高外, 其他成分均与 210 kN 成分相类似, 只需稍加调整, 就能生产出高等级(如 210 kN)瓷绝缘子产品。

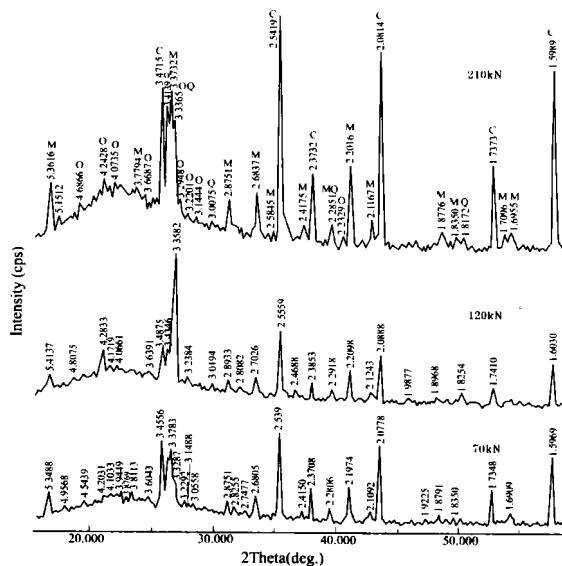
瓷质整体结构是机械性能和电气性能的综合反映, 包括成分、物相、粒度和烧结工艺等。对成分而言, 70 kN 样原料较优, 而机械性能和电气性能仅达到 70 kN 的各项指标。作者认为应重视原料的晶粒度: 晶粒过大, 烧结后在晶界处易出现应力集中而产生裂纹; 晶粒细小, 应力会减少和分散, 减少裂纹的形成^[5]。计算多晶材料弯曲强度公式: $\sigma = AG^{-a}$, G 为平均粒径, A 和 a 为常数, 表明当晶粒由 $1\mu\text{m}$ 长大到 $100\mu\text{m}$ 时, 其强度仅为原强度的 $1/10$ 。试验得出高强度料的最佳颗粒度组成范围为^[5]: $\geq 5\mu\text{m}$ 43% ~ 48%, $\geq 10\mu\text{m}$ 25% ~ 31%, $\geq 20\mu\text{m}$ 5% ~ 12%。高原牌 70 kN 干坯料测试结果为: $\geq 5\mu\text{m}$ 15% ~ 20%, $\geq 10\mu\text{m}$ 20% ~ 25%, $\geq 20\mu\text{m}$ 高达 30% 以上, 还有少量约 $80\mu\text{m}$ 的颗粒; 这显然与上述最佳颗粒度范围差异较大。瓷质的工艺性质除升温速率外, 主要取决于 $5\mu\text{m}$ 左右颗粒的数量。由微细晶粒组成的多晶体比单晶体易于烧结^[6,7], 因为多晶体内部存在很多晶粒边界——晶界。在烧结过程中, 晶界除消除缺位外, 还可导致原子或离子形成快速扩散通道, 使物质在液相中得以快速传递, 有利于微小晶粒长大和均匀分布。光学显微结构观察指出, 70 kN 瓷品粗晶粒较多, 表面粗糙, 组织结构较为松散。而 120 kN 和 210 kN 瓷品无论手感或光学显微结构, 质感非常细腻, 组织结构非常致密。

70 kN 和 120 kN、210 kN 颜色差异较大, 后二者颜色似白玉, 白度达 93% ~ 97%。而 70 kN 近浅灰色, 白度仅 70% ~ 75%。这种色差的原因除 70 kN 原料选料、筛选和淘洗工艺控制不严格而带入的杂质或着色元素外, 还有原料从煅烧矾土料中带入 TiO_2 和杂质成分较高的影响, 这种铝矾土中 Al_2O_3 含量约 85%, TiO_2 3.7% ~ 4%, 真比重 3.5 ~ 3.70。Fe、Mn、Ti 在氧化还原气氛中因价态易变形成游离态或进入某些配位体, 影响瓷件的绝缘性能和机械强度^[8,9]。120、210 kN 所用原料为工业氧化铝^[3], $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99\%$, 刚玉 $> 95\%$, 真比重 3.9, 坯料中通常

加入工业氧化铝 20% 以上。作者建议, 70 kN 样可适当加入部分工业氧化铝, 在烧结过程中, 除原料中的原生刚玉可均匀分布, 还有较多的 Al_2O_3 与玻璃相中的 SiO_2 反应生成莫来石或本身发生晶形转变为刚玉^[10], 以提高瓷件的机械强度。

2.2 XRD 结果

XRD 检测结果见图 1。三个样品的谱图均表明: 2θ 从 $12^\circ \sim 30^\circ$ 有一宽大的鼓包, 最高点是 SiO_2 玻璃相的位置, 显示 SiO_2 玻璃相含量最高。结晶相均由刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)、莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、石英(SiO_2)和钾长石($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$)等组成, 三个谱图均显示样品中还有部分杂质, 尤以 70 kN 样较多, 并聚集在 2θ $10^\circ \sim 25^\circ$ 区域, 120 kN 与 210 kN 样的杂质相对较少。



C. 刚玉; M. 莫来石; Q. 石英; O. 长石

图 1 70 kN、120 kN 和 210 kN 瓷绝缘子的 XRD 谱图

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

图中主要较强峰有: 刚玉 d 近似值为 0.347、0.255、0.208、0.160、0.237、0.173 nm; 莫来石 d 近似值为 0.535、0.343、0.339、0.221、0.288、0.269、0.254 nm; 石英 d 值为 0.334、0.182 nm; 钾长石 d 近似值有 0.334、0.323 nm。三个图谱上的 2θ 从 $25^\circ \sim 28^\circ$, d (nm) 0.333 ~ 0.348 分别代表了刚玉、莫来石、石英和钾长石的特征峰, 该区域的 d (nm) 值, 70 kN: 0.3328、0.3383、0.3455; 120 kN: 0.3358、0.3435、0.3487; 210 kN: 0.3338、0.3373、0.3414、0.3472。各峰的特征不尽相同, 70 kN 谱图中 0.3455 实为莫来石 0.343 和刚玉 0.347 的叠加谱线, 120 kN 谱图中 0.3358 实为石英 0.334 和莫来石 0.338 的叠加谱线。表明在该 2θ 区域 70 kN、120 kN 谱图中 d 值如莫来石、刚玉和石英峰出现叠加现象, 表明各相结晶

较差。而 210 kN 谱图中该区域分别表示刚玉 (0.347)、莫来石 (0.341、0.338) 与石英、长石 (0.334) 等峰未出现叠加且清晰可见, 示主晶相结晶完好。

瓷质结构、性能与刚玉、莫来石等结晶相的多寡和分布状态密切相关, 刚玉、莫来石结晶相愈多, 机械强度就愈高。以刚玉、莫来石和石英三者未叠加的主要特征峰为例, 三个样的 XRD 谱图积分强度分别为 1500 高度时不难看出, 主体峰高依次 70 kN ≈ 120 kN 而小于 210 kN, 从每个 d (nm) 值的积分强度更体现了三者结晶相的关系(表 2)。

表 2 70kN、120kN、210kN 瓷绝缘子主晶相积分强度
Table 2 Major crystal phase intensity of 70 kN、120 kN and 210 kN porcelain insulator

样号	70 kN		120 kN		201 kN	
$d \cdot I$ 对应值	d/nm	I	d/nm	I	d/nm	I
刚玉	0.2539	532	0.2553	442	0.2542	1290
莫来石	0.5349	201	0.5412	192	0.5362	445
石英	0.1816	76	0.1825	122	0.1817	167

分析者: 中国科学院地球化学所分析测试中心

120 kN 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。从莫来石、刚玉的积分强度看, 120 kN 虽然小于 70 kN, 但 120 kN 样石英的结晶相较 70 kN 样多。而 210 kN 样刚玉和莫来石 (0.2542, 0.5362 nm) 的积分强度值均大于 70 kN、120 kN, 间接反映了 210 kN 样中刚玉、莫来石含量较高。表 3 列出了三个样主晶相的相对含量。

表 3 70、120 和 210 kN 瓷绝缘子的物相含量(%)
Table 3 Relative contents(%) of 70, 120 and 210 kN porcelain insulator

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

综上所述, 70 kN 瓷绝缘子的成分与 210 kN 的成分非常接近, 只要调整粗度比、增加 5 μm 细粒径原料和烧结工艺, 用该料方生产高等级 120 kN、210 kN 瓷绝缘子是可行的。适当加入部分工业氧化铝, 增加其瓷件中的结晶相刚玉、莫来石含量, 是改善瓷品性能的重要工艺因素。

参考文献:

[1] 西安电瓷所. 绝缘子避雷标准汇编[R], 1998.
[2] 胡海泉. 日本陶瓷材料研究现状的概述[J]. 中国陶瓷, 1987, (4): 34- 38.
[3] 陈显贻. 电瓷原材料检验和生产工艺控制[R]. 西安电瓷所, 1985.
[4] 李家治, 等. 中国古代陶瓷科学技术成就[M]. 上海: 上海科技出版社, 1985.
[5] 姚军, 赵瑞华, 陆小玄, 徐如恬. 电瓷显微结构分析[R]. 西安电瓷所, 1992. 114- 115.
[6] 严东生. 陶瓷的显微结构与性能, I. 陶瓷显微结构的形成及其现代研究方法[J]. 硅酸盐学报, 1981, 9(1): 64- 79.
[7] 符锡仁, 郭祝昆. 陶瓷的显微结构与性能, II. 陶瓷的显微结构对某些性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 1982, 10(1): 105- 115.
[8] 唐荣炳, 龚国洪, 尹祚莹. 陶瓷釉矿物学特征的电子自旋共振 (ESR) 研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1999, 18(4): 295- 298.
[9] 龚国洪, 唐荣炳, 尹祚莹. 陶瓷釉矿物学特征研究[J]. 高校地质学报. 2000, 6(4): 327- 332.
[10] 万隆, 等. 提高陶瓷强度的研究[A]. 电工陶瓷第七次学术年会暨学术交流会论文集[C]. 2001, 26

A Study on the Chemical Compositions and Phases of High Strength Porcelain Insulator

GONG¹ Guo-hong, TANG¹ Rong-bing, YIN¹ Zuo-ying, DENG¹ Hua-xing, WU² Zheng-ping

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

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

Abstract: This paper introduced the research of high strength suspension porcelain insulator of 70kN, 120kN and 210kN by the analyses of chemical compositions and XRD, the results showed that ①the major chemical compositions (%): 70kN: SiO₂ 52.30, Al₂O₃ 39.52, Fe₂O₃ 0.94, K₂O 3.88; 120kN: SiO₂ 62.36, Al₂O₃ 31.70, Fe₂O₃ 0.90, K₂O 1.99. ②The major crystal-phase have corundum, mullite, quartz and potassium feldspar, etc., their for relative contents 70kN 35%、120kN 40% and 210kN 48% respectively. ③The raw materials of 70kN can be used to yield the insulators of 120kN or 210kN by adjusting part of chemical compositions, particle size and technology.

Key words: chemical composition analyses; X ray powder diffraction; high strength suspension porcelain insulator