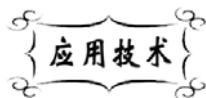


中图分类号: TQ174.75
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2018) 01-0068-07
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.03.004



泾阳土在特高压瓷绝缘子中的应用研究

栾艺娜, 杨 明, 赵海洋, 官云霞

中材江西电瓷电气有限公司山东分公司, 山东 淄博 255000

摘 要: 在特高压瓷绝缘子坯体配方中引进泾阳土, 使瓷件烧成温度适当降低, 在解决吸红的同时提高产品强度, 从而解决特高压瓷绝缘子的吸红和拉裂问题。

关键词: 铝矾土; 泾阳土; 特高压瓷绝缘子

Improving the Properties of UHV Porcelain Insulator by Adding Jingyang Clay

LUAN Yi-Na, YANG Ming, ZHAO Hai-Yang, GONG Yun-Xia

Sinoma Jiangxi porcelain Electric Co., Ltd, Shandong Branch, Zibo 255000, China

Abstract: In this paper, we used Jingyang clay as the additives to prepare the UHV porcelain insulator. It shown that adding Jingyang clay may reduce the sintering temperature of the UHV porcelain, overcome the red absorption and finally improve the strength of the product. No high temperature cracking and no red absorption were observed in the final product.

Key words: Bauxite; Jingyang clay; UHV porcelain insulator

自 2014 年底 12 条特高压线路被纳入国家大气污染防治计划输电通道后, 特高压建设进度大大加快。近年来, 我国特高压投资增速不断加大。按照国家电网规划, 2017 年 12 条线全部并网输电, 因此 2016 年和 2017 年为特高压建设的高峰期, 总计约 3000 亿元的特高压投资均将在 2017 年前完成确认, 对特高压设备企业利好巨大。中材电瓷作为特高压输送中所需瓷绝缘子的生产企业, 近年来共完成特高压订单 8500 万元, 给企业带来了可观的经济效益。

在抓住机遇的同时也面临着技术的挑战。特高压瓷绝缘子所用主要原料为优质铝矾土^[1]。随着优质资源的枯竭, 近年来原料的性能已经开始难以满足特高压瓷绝缘子生产的技术要求, 这使得产品易出现吸红现象, 导致合格率下降^[2]。此外, 特高压瓷绝缘子产品杆径在 300 mm 以上, 长度在

收稿日期: 2017-03-16

收到修改稿日期: 2017-05-09

基金项目: 中央国有资本经营预算重大技术创新及产业化项目 (财企 [2011] 338号)。

通讯作者: 栾艺娜 (1982 -), 女, 山东淄博人, 工程师。E-mail: lyna0226@163.com。

2000 mm 以上, 每件产品重达 500 kg, 瓷件吊烧应力大。特殊的先坐后吊烧成工艺, 仅凭增加熔剂量来提高液相量, 不仅不能彻底解决吸红问题, 同时会导致瓷件高温粘度下降。在烧成过程中收缩起吊后超出应力, 就容易出现拉裂掉头^[3,4]。因此, 如何做到产品既不吸红又不拉裂就成为了特高压瓷绝缘子生产中面临的一个难题。

吸红指的是电瓷件在经过孔隙性试验要求施加的压力与持续的时间后, 新断面有品红渗透现象。有吸红现象存在就说明瓷件的烧结致密程度不够^[1], 这在电瓷产品里将被判为废品。造成吸红的原因应归结为配方和烧制制度两方面的因素。本文将重点从配方方面研究解决措施。通过在特高压瓷绝缘子坯体配方中引进泾阳土, 达到瓷件烧成温度适当降低的目的, 以期在解决吸红的同时提高产品的抗拉能力, 生产出符合质量要求的特高压瓷绝缘子。

1 实 验

1.1 增加熔剂长石的系列实验

本研究所用原料的化学成分列于表 1, 系列配方列于表 2, 各配方的化学成分列于表 3。其中, 1# 配方为基础配方, 2#、3#、4# 是在 1# 配方基础上增加熔剂原料长石, 目的是在 1# 配方的基础上降低烧成温度。

表 1 原料化学成分 (wt%)
Table 1 Chemical composition of raw materials (wt%)

Raw Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	I.L
Sintered Bauxite	7.64	85.55	0.93	3.93	0.21	0.27	1.1	0.062	0.069
Feldspar	67.13	18.1	0.28	0.068	0.27	0.082	11.48	2.38	0.36
Zhangcun Clay	45.37	36.23	1	0.95	0.22	0.26	7.99	1.29	5.19
Kaolinite	53.77	44.69	0.46	0.57	0.18	0.13	0.079	0.027	0
Zuoyun Clay	56.27	27.04	1.55	0.99	0.38	0.45	1.32	0.059	11.73
Jingyang Clay	45.2	35.88	1.4	1.6	0.11	0.33	9.59	0.13	5.36

表 2 不含泾阳土试样配方组成 (wt%)
Table 2 Composition used for samples without Jingyang clay addition (wt%)

Sample No.	Sintered Bauxite	Feldspar	Zhangcun Clay	Kaolinite	Zuoyun Clay
1#	49	12	9	11	19
2#	49	12.5	9	11	19
3#	49	13	9	11	19
4#	49	13.5	9	11	19

表 3 不含泾阳土试样配方化学成分比较 (wt%)
Table 3 Composition between the samples without Jingyang clay addition (wt%)

Sample No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	I.L
1#	32.49	57.41	0.92	2.27	0.25	0.27	2.90	0.45	2.74
2#	32.66	57.21	0.92	2.26	0.25	0.26	2.94	0.46	2.73
3#	32.83	57.02	0.92	2.25	0.25	0.26	2.98	0.47	2.72
4#	33.00	56.82	0.91	2.24	0.25	0.26	3.02	0.47	2.70

按表 2 各配方原料组成比例, 在实验室配 500 g 料, 经快速磨湿磨、烘干、制粉, 在 110 MPa 压力下冷等静压成型, 打磨成直径为 15 mm、长度为 18 cm 的白坯试条。将白坯试条在烘箱内 60°C ~ 70°C 温度下放置至少 4 h。

配方 1# ~ 4# 各制作成 1 cm³ 的试块各 8 块, 一并放进箱式电阻炉中烧结, 在 900°C 以后的升温速率控制 2°C/min 左右^[5,6]。在 1230°C ~ 1300°C 之间每间隔 10°C 取出一组试块, 经冷却后测试不同烧结温度下试块的吸水率、开孔气孔率和体积密度。

1.2 配方中引进泾阳土

在配体配方中引进 5 wt% 的泾阳土, 相应减少熔剂长石 3.5 wt%, 同时对大同土的量进行适当调整, 最终配方见表 4 和表 5 中 5#。

按照 1.1 中的方法, 将 1#、5# 各八组试块烧结冷却, 测出 1230°C ~ 1300°C 之间各试块的吸水率、开孔气孔率和体积密度。

表 4 含泾阳土试样配方组成 (wt%)
Table 4 Composition used for samples with Jingyang clay addition (wt%)

Sample No.	Sintered Bauxite	Feldspar	Zhangcun Clay	Kaolinite	Zuoyun Clay	Jingyang Clay
1#	49	12	9	11	19	0
5#	49	8.5	9	6	19	5

表 5 含泾阳土试样配方化学成分 (wt%)
Table 5 Chemical composition between the samples without Jingyang clay addition (wt%)

Sample No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	I.L
1#	32.49	57.41	0.92	2.27	0.25	0.27	2.90	0.45	2.74
5#	30.79	58.37	1.00	2.40	0.24	0.28	3.08	0.38	3.10

1.3 检测方法

试块的体密、吸水率、孔隙率测试采用抽真空后排水法测试; 采用日本理学株式会社的 D/MAXIII 型 X 射线衍射仪对含泾阳土试样进行了 X 射线衍射分析 (XRD); 采用瑞士梅特勒-托利多公司的 TGA/DSCI 型同步热分析仪测试了样品的 TG 曲线; 采用深圳高品检测设备有限公司的 GP-TS2000S 型电子式万能试验机进行三点式抗折强度试验。

2 结果与分析

2.1 增加熔剂长石对配方烧成温度的影响

称量烧成后试块的干重 w_0 、湿重 w_1 、浮重 w_2 , 而后由以下公式分别计算试样的吸水率 A 、体积密度 ρ 和开口孔隙率 n :

$$A = (w_1 - w_0) / w_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$\rho = w_0 / (w_1 - w_2) \quad (2)$$

$$n = (w_1 - w_0) / (w_1 - w_2) \times 100\% \quad (3)$$

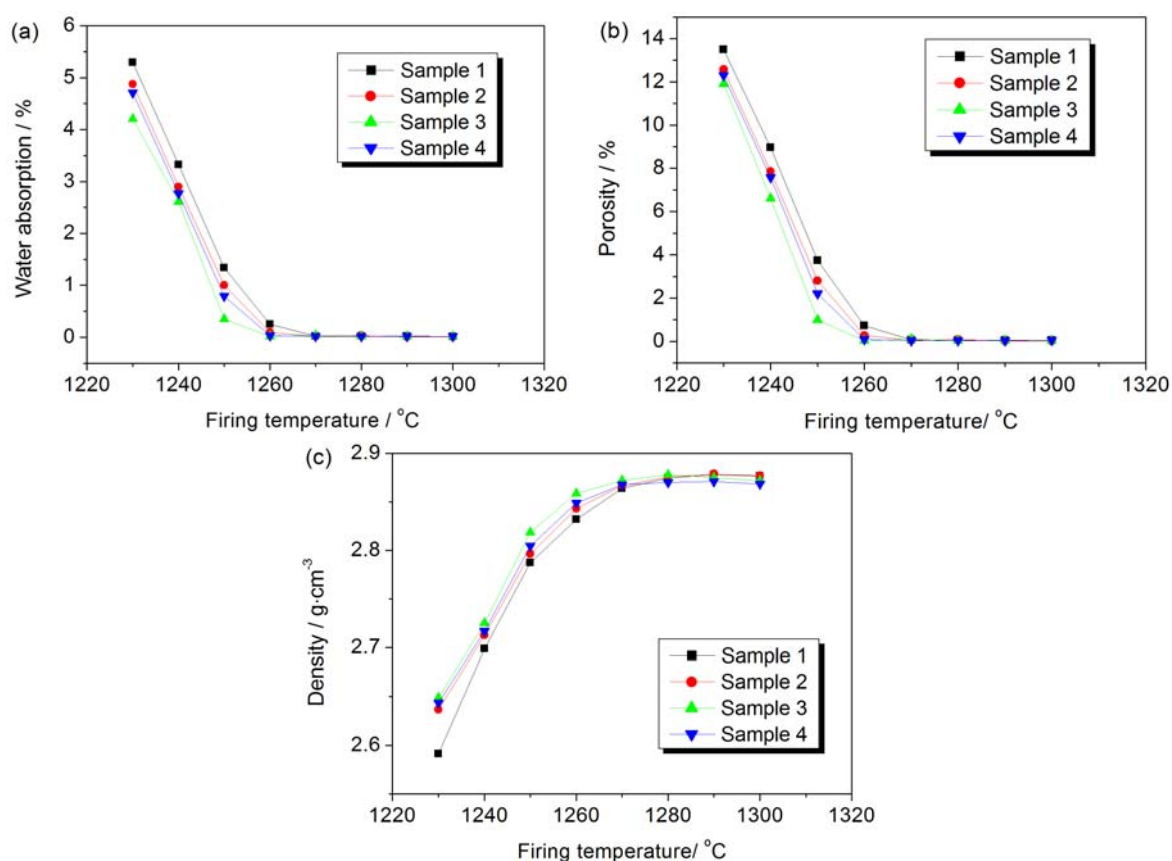


图 1 试样 (a) 吸水率、(b) 孔隙率及 (c) 体积密度随烧成温度的变化关系
Figure 1 Variation of (a) water absorption, (b) porosity and (c) bulk density of the samples with firing temperature

图 1 给出了实验结果。通过对图 1 分析得知: 1# ~ 4# 配方最高体密度对应的烧成温度为 1280°C ~ 1290°C。1#、2#、3# 配方孔隙率趋于零的起始烧成温度约为 1270°C, 4# 配方孔隙率趋于零的起始烧成温度为 1260°C。根据热膨胀曲线和样品的实际烧结性能测试以及考虑应力大小, 设计要求还原焰烧成特高压瓷绝缘子的最高烧成温度为 1260°C, 对应的试块采用硅碳棒电阻炉烧成时瓷块开始不吸红 (开口气孔率趋于零) 的起始温度应为 1250°C。图 1 所示结果表明, 1# ~ 4# 配方均不能满足设计要求。也就是说, 按照这四组配方生产的产品都会存在吸红现象。

在这种情况下, 如果继续增加长石量, 则会出现拉裂掉头。这主要是因为对任何一种熔剂矿物而言, 瓷体的强度和体密度都是随熔剂矿物加入量的增加而下降。为保证铝质瓷的高强度, 应当限制熔剂矿物原料用量^[1]。因此, 长石含量增加到一定程度后就不能继续增加, 也就是说在 1# 配方的基础上通过增加熔剂长石, 即使产品烧至 1260°C 也很难做出合格产品。

2.2 引进泾阳土对配方烧成温度及其强度的影响

类似 2.1 节说明的方法到了含泾阳土试样的吸水率、孔隙率及体积密度, 结果如图 2 所示。可以看出: 1# 试样最高体密度对应的烧成温度为 1290°C, 配方孔隙率趋于零的起始烧成温度为 1270°C; 而 5# 配方最高体密度对应的烧成温度则为 1270°C, 孔隙率趋于零的起始烧成温度为 1250°C。显然, 5# 配方达到了预期的“样品采用硅碳棒电阻炉烧成时瓷块开始不吸红 (开口气孔率趋于零) 的起始温度为 1250°C”的目的, 并且产品也没有出现拉裂问题。实现这一目标的原因可以

从以下几方面加以分析。

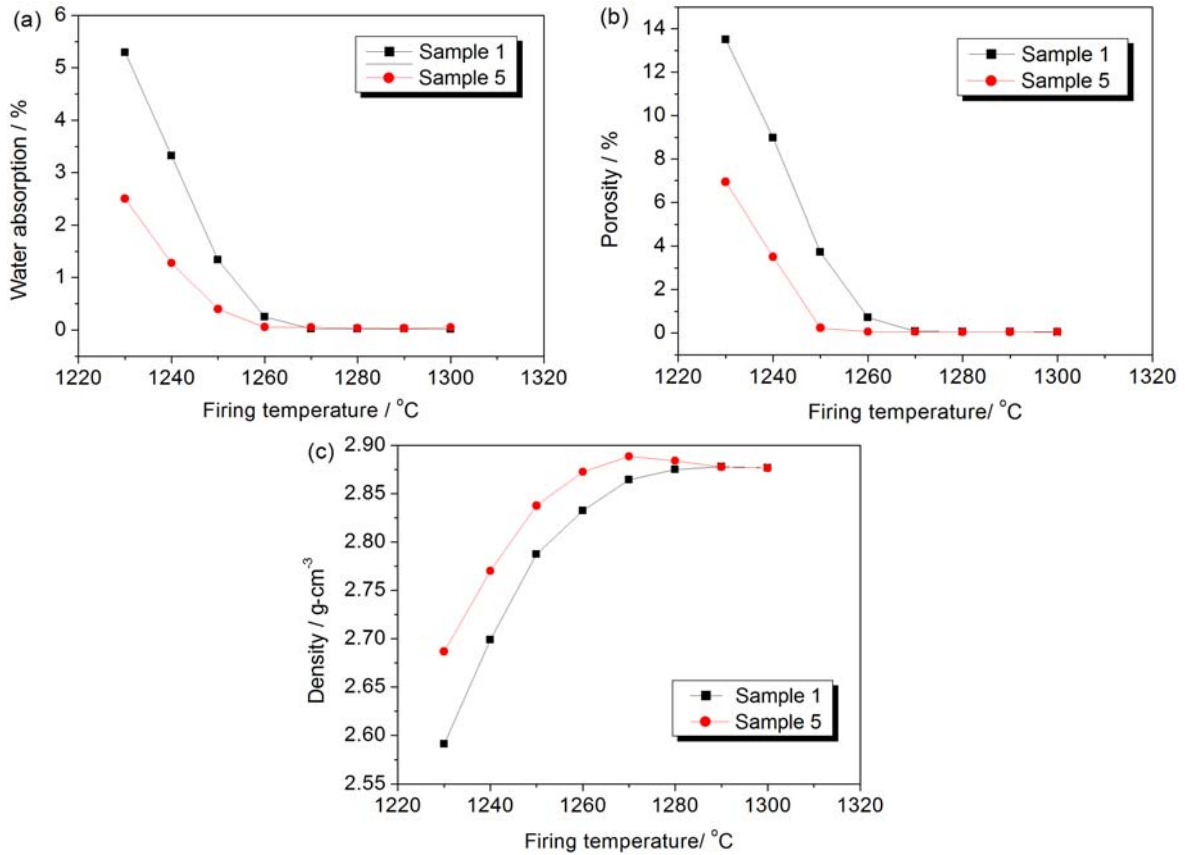


图 2 试样 (a)吸水率、(b) 孔隙率及 (c) 体积密度随烧成温度的变化关系
Figure 2 Variation of (a) water absorption (b) porosity and (c) density of the samples with firing temperature

(1) 矿物结构特点: 涇阳土、章村土皆为伊利石类矿物。伊利石是粘土的一种主要矿物类型。由于伊利石中含有较高数量的氧化钾, 而氧化钾是一种熔剂氧化物, 伊利石在加热时先发生脱水分解, 在 1200°C 左右形成铝硅酸盐熔体, 冷却时熔体中有针状莫来石晶体析出^[1]。正是考虑到了这些共性特点, 电瓷坯体中引进了章村土及涇阳土。图 3 示出了涇阳土和章村土的 X 衍射谱图, 可以看出, 和章村土相比, 涇阳土的衍射峰数目较多, 这说明涇阳土中高岭石的结晶程度较高, 可有效提高产品强度^[5], 因此, 5# 配方在提高强度方面优于 1# 配方, 可有效防止拉裂。

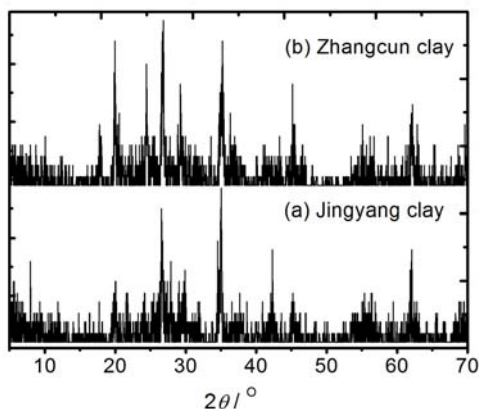


图 3 涇阳土和章村土的 X 射线衍射图谱对比
Figure 3 Comparison between the XRD patterns of Jingyang clay and Zhangcun clay

可以看出, 和章村土相比, 涇阳土的衍射峰数目较多, 这说明涇阳土中高岭石的结晶程度较高, 可有效提高产品强度^[5], 因此, 5# 配方在提高强度方面优于 1# 配方, 可有效防止拉裂。

(2) 化学组成特点: 由于涇阳土具有熔剂特性, 因此 5# 配方在引入涇阳土后将减少了长石的用量。由表 5 可以看出, 1# 配方中 $K_2O:Na_2O = 6.44$, 5# 配方中 $K_2O:Na_2O = 8.10$ 。相对于 1# 配方而言, 5# 配方为富钾配方体系。

对于本研究所考虑的高铝质瓷来说, 熔剂中 K_2O 、 Na_2O 含量不同, 熔融性能就有所不同。一般说来, 钾长石的熔融温度范围相对较宽, 所形成的熔体高温粘度也较高, 而 (富) 钠长石比

钾长石的熔融温度范围小许多, 高温粘度相对较低^[8]。高温粘度大, 在陶瓷生产过程中有利于控制烧成和防止变形^[1]。

在高强度铝质瓷中, 提高电瓷强度的途径之一是提高坯料中 Al_2O_3 的含量^[1]。由表 5 可知, 5# 配方中 Al_2O_3 量高于 1# 配方, 这就会使得 5# 产品的强度得到提高。以下实验验证了这一点。

将 1#、5# 两个配方白坯试条装入抽屉窑中随产品一起烧成, 最高烧成温度为 1260°C 。对烧成的试样三点抗折强度试验, 并按以下公式计算得到试样的抗折强度^[9]:

$$\sigma = \frac{8PLD}{\pi(D^4 - d^4)} \quad (4)$$

式中, σ 为圆柱形试样的抗折强度 (MPa), P 为试样的断裂荷载 (N), L 为跨距 (mm), D 为试样的外径 (mm), d 为试样的内径 (mm)。对于实心圆柱形试样, $d = 0$ 。

图 4 给出了实验结果。1# 配方的平均抗折强度为 170 MPa, 5# 配方的平均抗折强度为 185 MPa。后者强度明显高于前。这就使得 5# 配方在提高强度、防止拉裂方面优于 1# 配方。

(3) 熔剂氧化物的作用: 本研究中, 铝质瓷中熔剂氧化物一部分来自于直接加入的长石矿物原料, 另一个来源则为三层结构或混层结构的粘土矿 (主要为伊利石)。此外, 矾土中含量较高的 Fe_2O_3 和 TiO_2 在烧成时也发挥着一一定的熔剂作用^[1]。将表 5 中各成分换算成不含烧失量, 得到表 6。可以看出, 1# 配方中熔剂总量为 7.29%, 5# 配方中熔剂总量为 7.65%, 因此, 5# 配方在烧成过程中形成的液相量高于 1# 配方, 从而有效降低了烧成温度 (5# 配方的烧成温度比 1# 降低了 20°C)。

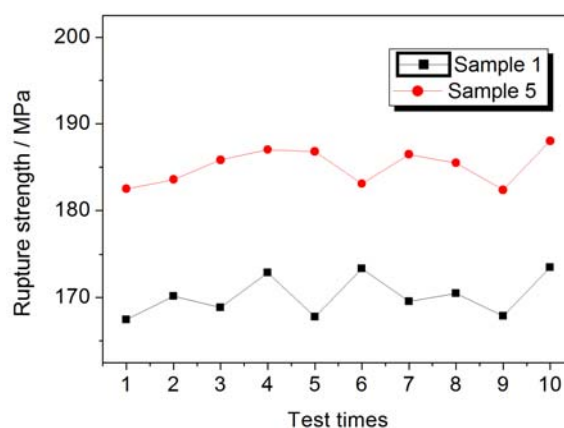


图 4 1# 配方与 5# 配方抗折强度比较
Figure 4 Comparison of the rupture strength between the samples 1# and 5#

表 6 1# 配方和 5# 配方化学成分比较 (不含烧失量, wt%)

Table 6 Comparison of the chemical composition between the samples 1# and 5# (wt%)

Sample No.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	I.L
1#	33.50	59.21	0.95	2.34	0.26	0.28	3.00	0.46	0
5#	31.89	60.46	1.04	2.49	0.25	0.29	3.19	0.39	0

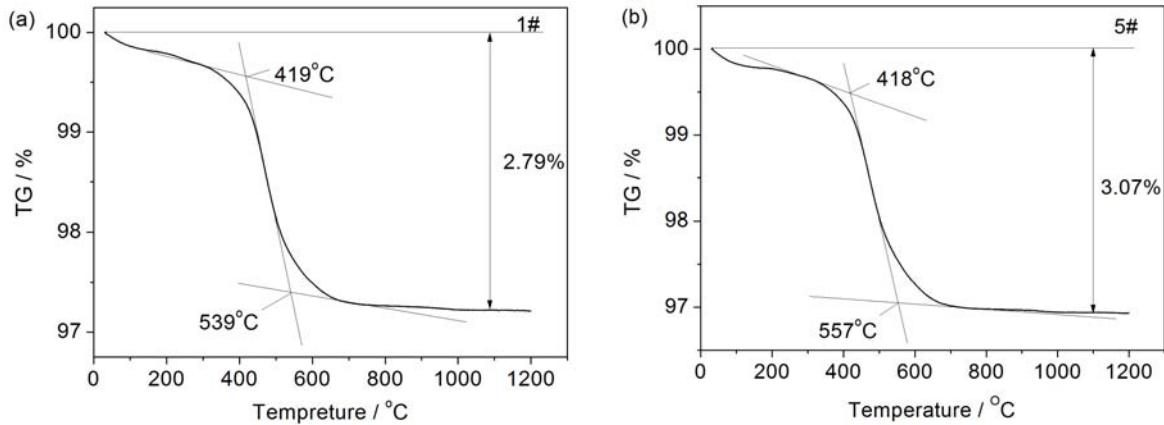


图 5 1# 配方和 5# 配方的 TG 曲线
Figure 5 TG curves of samples 1# and 5#

2.3 TG 曲线比较

1# 样品与 5# 样品的 TG 曲线见图 4。两个样品在 150°C 之前的失重主要是由于坯料逐渐脱去吸附水。1# 样品在 419°C 至 539°C 之间失重发生明显变化, 5# 样品在 418°C 至 557°C 之间失重发生明显变化, 700°C 以后失重量基本无变化。两个样品的总失重分别为 2.79% 和 3.07%。通过比较可以看出, 这两个配方的烧成制度基本相似。

3 结 论

在特高压电瓷的制作过程中, 采用常规增加长石降低烧成温度的方法解决吸红问题, 会因为高温粘度的下降而出现拉裂掉头。通过引进泾阳土可有效降低烧成温度, 在解决吸红的同时, 还增加了坯体的高温粘度, 增加了抗拉裂能力, 提高了产品强度。

参考文献

- [1] 李玉书, 吴落义, 李璜. 电瓷工艺与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [2] GB/T 775.1-2006, 绝缘子试验方法第一部分: 一般试验方法[S].
- [3] 宫云霞. 章村土提高电瓷绝缘子高温荷重性能的研究[J]. 现代技术陶瓷, 2016, 37 (2): 145-149.
- [4] 李再跨, 刘宏烈. 干法大棒形产品吸红缺陷的探讨[J]. 电瓷避雷器, 2012, (6): 4-6.
- [5] 丁彦霞, 宫云霞, 唐建新, 等. 泾阳土用于高铝质电瓷配方中的研究[J]. 现代技术陶瓷, 2015, 36 (1): 14-17.
- [6] 周海球, 肖汉宁. 用综合热分析技术评价陶瓷材料的烧结特性[R] // 2010 中国材料研讨会. 长沙: 中国材料研究学会, 2010.
- [7] 丁彦霞, 宫云霞, 杨海, 等. 低品位铝矾土在高铝质电瓷配方中的应用研究[J]. 现代技术陶瓷, 2013, (4): 17-19.
- [8] 张锐, 王海龙, 许红亮. 陶瓷工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [9] JC/T 413-2005, 辊道窑用陶瓷辊 [S].