

烧成助剂的添加对电瓷机械性能的影响*

李玉平[†], 徐小燕, 章鹏, 石忠强, 李晓琳

(湖南大学 材料科学与工程学院 湖南 长沙 410082)

摘要:烧成助剂的添加,直接影响了电瓷的晶相、玻璃相、气孔等物相构成,进而影响了其机械性能.本文在电瓷坯料中,分别外加质量分数2%的ZnO, TiO₂, ZrSiO₄粉末,然后分别球磨、脱水、真空练泥、挤制试条、与产品同时在工业窑炉中烧成,测得试条的抗弯强度,利用扫描电子显微镜观测其显微形貌, X射线衍射仪测定其物相.结果表明:烧成助剂的添加可使试条的抗折强度显著提高;样品的孔隙率减少,致密度有所提高,一次莫来石量明显减少,而二次莫来石较发育且多呈相互交织状,可见少量的石英和方石英相.

关键词:烧成; 助剂; 抗折强度; 显微结构; 电瓷

中图分类号: TM281

文献标志码: A

Influence of Sintering Additives on Mechanical Properties of Porcelain Insulator

LI Yuping[†], XU Xiaoyan, ZHANG Peng, SHI Zhongqiang, LI Xiaolin

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The sintering additives have directly influenced on the phase composition such as crystal phase, glass phase and pore, and then affected the mechanical properties of porcelain material. The additives (ZnO, TiO₂, and ZrSiO₄) with 2% were added respectively into the billets of porcelain, followed by manufacturing the mud, dehydration, vacuum pressing, extruded reagent strips and sintering simultaneously in industrial kiln with the products. The reagent strips were tested for their bending strengths. Meanwhile, the scanning electron microscopy (SEM) was adopted to observe the microstructure, and X-ray diffraction (XRD) was used to determine the phase. The results show that sintering additives can significantly improve the bending strength of the reagent strips, reduce the porosity of the samples, improve the density and reduce the amount of primary mullite dramatically, while secondary mullite developed and intertwined with small amounts of quartz and cristobalite phase.

Key words: sintering; additives; bending strength; microstructure; porcelain insulator

起着支持和绝缘作用,有时兼做其它电气部件的容器^[1]的电瓷是输变电系统的重要组成部分.电

瓷在特高压输电工程、电气化铁路工程、西电东送工程、城乡电网建设和改造等方面都起着十分重要

* 收稿日期:2016-04-06

基金项目:湖南省自然科学基金委员会与株洲市政府自然科学基金资助项目(14JJ5004), Natural Science Foundation of Hunan Province(14JJ5004)

作者简介:李玉平(1962—),男,湖南郴州人,湖南大学教授

[†] 通讯联系人, E-mail:liypli@hnu.edu.cn, E-mail:

的作用^[2-3].良好的机械强度、绝缘性能、冷热急变性、化学稳定性及抗老化性等是评价电瓷质量的重要依据,而努力提高电瓷性能,是电瓷研发的重要工作^[4].

电瓷的性能与其组成和结构,尤其是显微结构有很大的关系^[5-7].优化电瓷的显微结构,进而增强电瓷的机械性能,有效提高电瓷使用性能,具有很大的意义.一般来说,电瓷主要由晶相、玻璃相、气孔相等构成.就普通电瓷而言,晶相主要有莫来石相(一次莫来石和二次莫来石)、残余石英晶粒^[8]及刚玉相.晶相既有烧成过程中的物理化学反应形成的新相,也有从制瓷原料中保留下来的残余晶相.玻璃相是电瓷中含量较多的亚稳相,对电瓷的致密化有很大的意义^[9].气孔相则多是烧成过程中未完全排除的孔隙,还有一些因残余晶相的存在,冷却过程中在晶粒周围形成的微裂纹.在晶相、玻璃相及气孔相中,晶相对电瓷的性能起着至关重要的作用,而气孔相是导致电瓷性能劣化的主要因素.因此,设法提高晶相比例,降低气孔相的量,对提高电瓷的性能具有决定性的意义^[10-12].

电瓷烧成过程中产生足够的可以充填于坯料颗粒间空隙的玻璃液是减少电瓷孔隙的必要条件,而设法在烧成过程中促使玻璃液晶化,提高最终产品中的晶相比例,应该可以提高电瓷强度.根据这一思路,本文尝试添加一些具有较好结晶能力的ZnO、TiO₂和ZrSiO₄作为烧成助剂,既能保证体系中形成足够的玻璃液,又可促进玻璃液的晶化,从而优化电瓷的显微结构,取得了较好的效果,由此寻找到一种有效提高电瓷强度的手段.

1 实验

1.1 原料

采用某电瓷厂普通电瓷生产坯料,其属于粘土-石英-长石三元体系,化学成分见表1.以化学纯ZnO、TiO₂、ZrSiO₄粉末作为助剂,分别过200目筛,充分烘干备用.

表1 坯料的化学成分

Tab.1 Chemical compositions of raw materials

| 成分 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | TiO ₂ | LOI |
|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|------------------|------|
| 质量分数/% | 67.55 | 20.26 | 1.51 | 2.97 | 0.64 | 0.53 | 6.42 |

1.2 工艺过程

分别称取4份适量的生产用泥浆,计算干基质

量,其中三份分别外加质量分数为2%的ZnO、TiO₂、ZrSiO₄粉末之一,而另一份不加入任何助剂的作为空白样.将上述四样再继续分别球磨2h,使所加烧成助剂均匀分散于泥浆中;用石膏模脱水,至泥料水分为20%~22%;利用试验用小型真空练泥机揉制3次,阴干至水分为16%~17%,再挤出规格为Φ20mm×130mm试条.试条先置于室内自然干燥3d,再移至烘房与电瓷毛坯一同均匀干燥至发白状态,出烘水分控制在1.5%~2.0%间,用浸釉法手工上釉,每组试条各1/3数量制备棕釉样、灰釉样、无釉样.

将干燥后的样品随同批次产品一起装于自动控制的车底窑中,与普通电瓷毛坯一起烧成.其烧成曲线如图1所示.

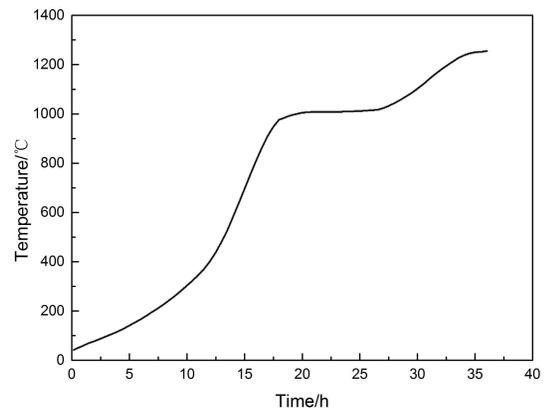


图1 电瓷烧成曲线图

Fig.1 The sintering curve of siliceous insulator

1.3 分析测试

用三点弯曲法在FR-103C电子万能试验机上测量抗弯强度;利用Hitachi S-4800场发射扫描电子显微镜观测样品的显微结构特征;采用德国布鲁克的D8 Advanced型X射线衍射仪测定样品的晶相构成,测试条件为CuKα靶($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$);利用Rietveld Quantification软件处理XRD数据以定量确定主要物相的种类及含量.

2 结果与讨论

2.1 添加烧成助剂对抗弯强度的影响

图2给出了分别外加质量分数2%的ZnO、TiO₂、ZrSiO₄的样品及没有添加烧成助剂的空白样品的抗弯强度情况.每组样品又分为纯瓷样、棕釉样和灰釉样.

实验结果表明:不论是否上釉,外加了2%烧成

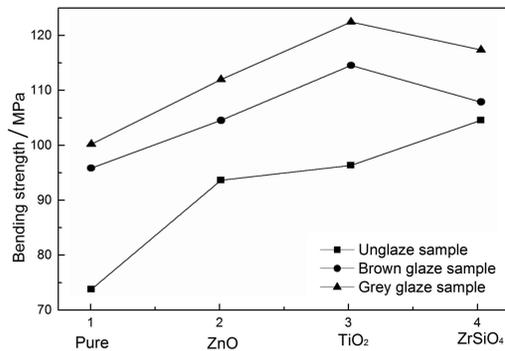


图 2 添加助剂对抗弯强度的影响

Fig.2 Evolution of bending strength with different additives

助剂样品的弯曲强度都较没有添加烧成助剂的空白样有显著提高.其中,1)未上釉的纯瓷样品中抗弯强度增大的顺序为 $ZrSiO_4 > TiO_2 > ZnO >$ 空白样,前三者的抗弯强度提高率均超过了 25%;2)棕釉样、灰釉样中抗弯强度增大顺序为 $TiO_2 > ZrSiO_4 > ZnO >$ 空白样,抗弯强度的提高效果略逊于未上釉的纯瓷,但抗弯强度提高率也达到了 10%~20%不等.外加相同的烧成助剂时,上釉样试条的抗弯强度更高,灰釉样尤为突出,这也证实了釉层能提高瓷件的机械性能,灰釉样的坯-釉匹配性更好.

ZnO 中, Zn^{2+} 离子半径小、场强大,在烧成高温过程中游离氧足够多时,可以形成 $[ZnO_4]$ 进入玻璃结构网络,使得无定形态的玻璃相易于分相、核化与晶化. Ti^{4+} , Zr^{4+} 由于场强小于 Si^{4+} ,当加入量少时

可加速玻璃分相,促进玻璃相析晶,诱导玻璃的整体晶化.

TiO_2 在许多不同组成的材料中都能作为助剂使用,其成核机理比较复杂,一般认为 Ti^{4+} 在玻璃结构中属于中间体阳离子,在不同的条件下它可能以 $[TiO_6]$ 或 $[TiO_4]$ 状态存在.高温时钛离子可能以四配位参加硅氧网络而与熔体很好地混溶;当温度降低时,四配位将转变为低温稳定态六配位,由于两者结构不同, TiO_2 就可能与其他 RO 类型的氧化物一起从硅氧网络中分离出来(分液),并以此为基础,形成晶核,促进玻璃相析晶.

这几种烧成助剂在电瓷的烧成过程中可能既达到了助熔的效果,也起到了促使其玻璃相晶化的作用,从而可显著地提高电瓷的抗弯强度.近年来许多研究^[13-15]表明, TiO_2 等助剂与体系中的 Al_2O_3 高温反应时可提高晶格活性,促进烧结.

2.2 添加助剂对显微结构的影响

外加质量分数 2% 的烧成助剂,本质上是由于助剂的加入影响了电瓷的显微结构,使其晶相、玻璃相和气孔相发生显著变化,甚至可使微裂纹的性状也产生相应的改变.

图 3 为空白样的 SEM 照片,(a)图中出现了明显的烧结不致密结构,孔洞较多且不均匀,除了围绕石英颗粒形成的明显裂纹,整体 SEM 图中大量微裂纹聚集且贯穿玻璃相扩展;(b)图中则可观察到莫来石的混合相,其中针状呈交联状态的二次莫来石很少,可见大量的短簇状的一次莫来石.说明样品缺乏足够的致密化,莫来石生长程度也不足.

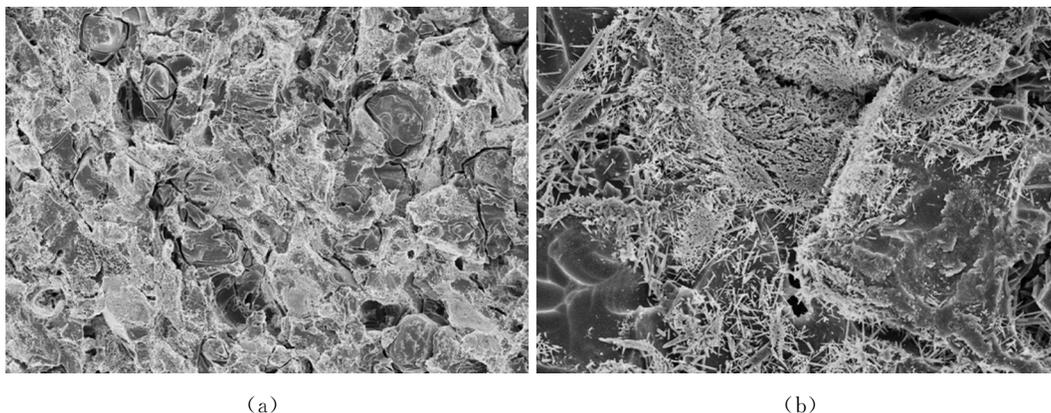


图 3 空白样的 SEM 图

Fig.3 SEM images of pure samples

图 4 所示依次为掺杂质量分数 2% ZnO, TiO_2 , $ZrSiO_4$ 助剂的 SEM 照片,与图 3 比较而言,低倍数显微结构图(c) (e) (g)可见孔隙率减少,致

密性有提高,仍可见围绕石英颗粒的裂纹,但玻璃相中的微裂纹聚集扩展趋势不如图(a)明显.其中(g)图掺杂 $ZrSiO_4$ 的样品整体显微结构最优,孔隙

率处于可接受水平,没有发现聚集的或者连通的孔隙,微裂纹只出现在较大的残余石英颗粒周围.

高倍数图(d)(f)(h)中表现为莫来石的混合相,但短柱簇状的一次莫来石量明显减少,取代的是呈良好交联态的针状二次莫来石,(h)图大裂纹中也

填充了交织状的二次莫来石.这说明一次莫来石向二次莫来石的转化程度在助剂 ZnO, TiO₂ 和 ZrSiO₄ 的作用下有效得到提高,且二次莫来石的形成也阻碍了裂纹扩展.

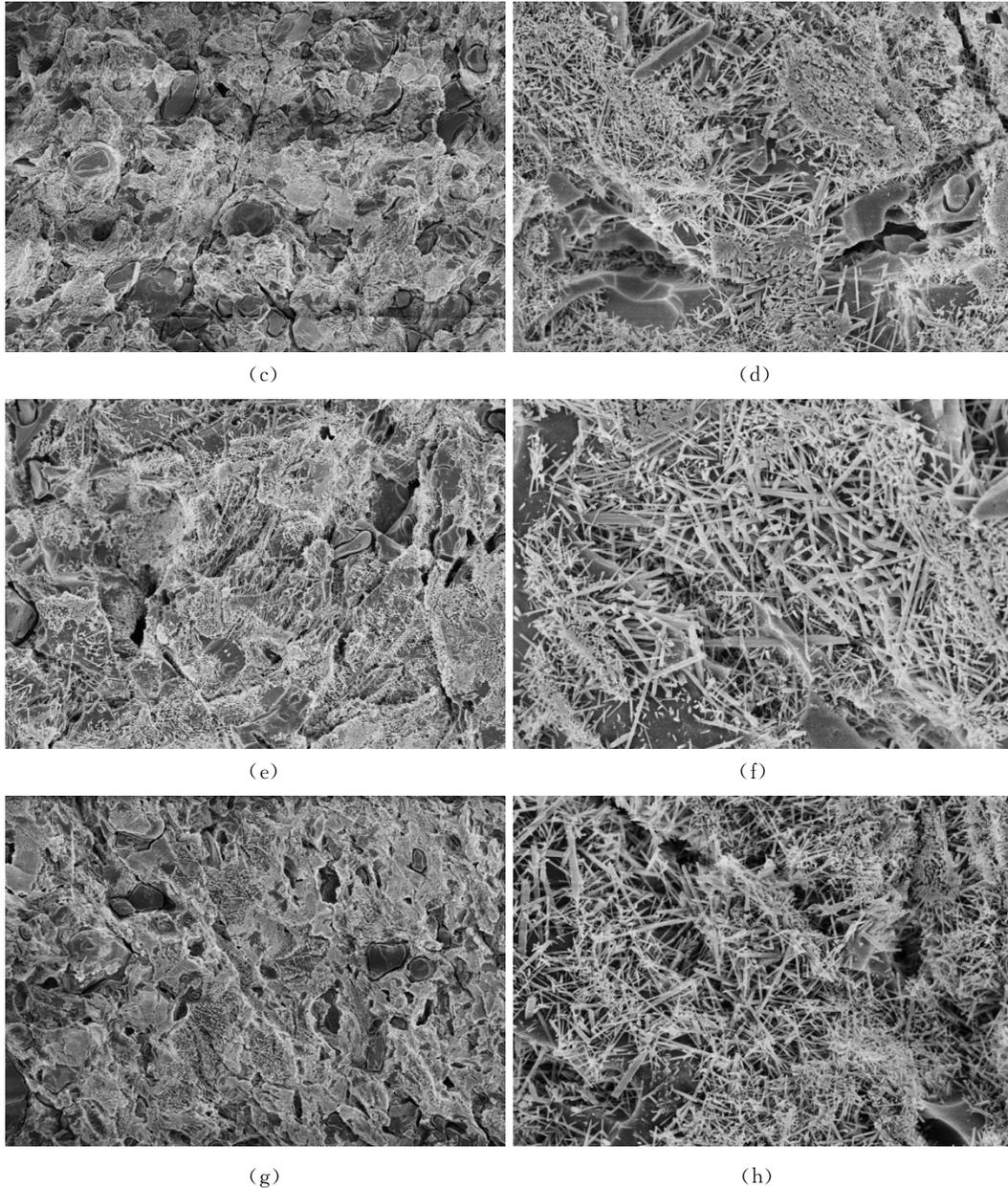


图4 添加2%助剂的样品SEM图

((c),(d)—ZnO;(e),(f)—TiO₂;(g),(h)—ZrSiO₄)

Fig.4 SEM images of different samples with 2% additives

提高瓷件的机械强度和稳定性,应合理调整瓷坯显微结构中晶相、玻璃相及气孔相的相对含量,使得晶相,尤其是二次莫来石相含量相对较高,而玻璃相填充在晶相之间呈连续分布态,气孔率低且异形气孔较少.

多孔洞、围绕石英颗粒聚集且贯穿玻璃相延伸

的微裂纹、少量的交联状二次莫来石是造成普通电瓷机械强度低的综合因素,对瓷件的整体性能极为不利.分别掺杂质量分数2%的 ZnO, TiO₂ 和 ZrSiO₄ 的样品,结构致密性增强、裂纹扩展趋势减弱、莫来石混合相中二次莫来石的比例均有不同程度的提高.

2.3 添加助剂对物相组成及含量的影响

各样品 XRD 分析结果如图 5 所示,普通电瓷空白样主要由莫来石相、石英颗粒、玻璃相即无定形相三组分构成,掺杂不同助剂后,瓷件物相组成发生改变,除均有不同含量的方石英相产生,同时也因为掺杂不同成分的助剂分别形成了其它的晶相。

掺杂助剂,即相当于非均匀成核,当玻璃相处在析晶温度区间时,能降低玻璃成核所需的能量,核化可在较低的温度下进行,新的晶相在核上吸附,长大成为细小的晶体.XRD 半定量分析结果列于表 2 中,空白样物相组成为莫来石相、石英颗粒相及无定形相.掺杂助剂后,其它三组瓷件显微结构组成中玻璃相含量均有明显降低,即晶相含量明显增加,这说明在硅质瓷绝缘子化学组成中掺杂助剂,达到了提高整体析晶率的效果,促进玻璃相向晶相转化。

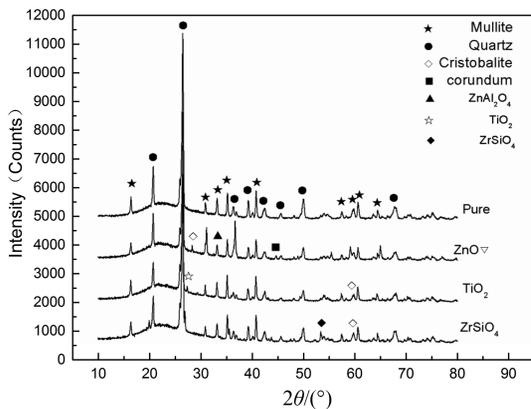


图 5 各样品粉料的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of different samples

由于不同助剂诱导析晶的能力不同,最终玻璃相含量的降低程度不同,分别掺杂质量分数 2% TiO_2 , ZnO , ZrSiO_4 的样品中玻璃相减少率高达 58%~75% 不等,这是提高机械强度的一个因素。

另一方面,掺杂后产生了方石英相,这是由于助剂的加入促进了富二氧化硅的无定形态中析出了方石英.方石英冷却时在约 267 °C 发生 β 相到 α 相的二级相变,产生约 2.8% 的体积变化,同时热膨胀系数会突然下降,由于热膨胀系数不匹配和体积变化效应而在内部产生空隙和应力,会使得材料力学性能严重下降,其本身热学性能和电学性能也比较差,因此方石英的析出不利于材料综合性能的提高,抑制方石英的析出或者通过适当的工艺来实现它在析出后的无定形化也是一个重要的研究课题^[16]。

表 2 样品 XRD 半定量分析结果

Tab.2 Semi-quantitative XRD analysis of siliceous porcelain

| | 空白样 | ZnO | TiO_2 | ZrSiO_4 |
|------|------|------|----------------|------------------|
| 莫来石 | 30.6 | 38.8 | 45.3 | 43.4 |
| 石英颗粒 | 29.6 | 31.2 | 34.5 | 39.2 |
| 方石英 | — | 7.7 | 2.2 | 4.9 |
| 刚玉 | — | 1.1 | — | — |
| 锌尖晶石 | — | 10.6 | — | — |
| 金红石 | — | — | 1.3 | — |
| 锆英石 | — | — | — | 2.6 |
| 无定形相 | 39.8 | 10.6 | 16.7 | 9.9 |

同时掺杂 TiO_2 , ZnO , ZrSiO_4 的样品中依次产生了锌尖晶石 (ZnAl_2O_4)、金红石 (TiO_2)、锆英石 (ZrSiO_4),说明添加的助剂不仅促进玻璃相的转化、其他相的析出,本身(或形成新相)也得到了生长。

3 结 论

现工业上烧制的电瓷,缺乏足够的致密化和均匀化的显微结构,围绕残余石英颗粒的微裂纹聚集且贯穿玻璃相扩展趋势明显,针状交联态的二次莫来石生长程度不足,这在一定程度上限制了电瓷机械强度的提高。

掺杂质量分数 2% 的 ZnO , TiO_2 及 ZrSiO_4 , 可明显优化电瓷的微观结构,使其结构致密性提高,多气孔性及微裂纹扩展程度得到改善,物相组成中无定形态含量减少超过一半.掺杂的助剂有效诱导了玻璃相中晶体析出,且明显促进了二次莫来石的生长,使得掺杂后的硅质电瓷机械性能有较明显的提高。

可见提高电瓷的机械强度和稳定性,应该合理地调整显微结构中晶相、玻璃相及气孔相的相对含量,使得晶相尤其是莫来石相含量相对较高,而玻璃相填充在晶相之间呈连续分布态,气孔率低且异形气孔较少,穿越玻璃相聚集和围绕孔洞延伸的微裂纹对瓷件性能是极为不利的。

通过掺杂少量的助剂,改善烧成后瓷件的显微结构,将是探讨提高电瓷机械性能的一种途径。

参考文献

- [1] GB/T 2900.8—1995 电工术语 绝缘子[S].北京:中国标准出版社,1995.
GB/T 2900.8—1995 Electrotechnical terminology insulator [S].Beijing:Standards Press of China, 1995.(In Chinese)
- [2] 张锐, 吴光亚.高压架空输电线路绝缘子行业发展和技术综述

- [J]. 电力技术, 2009(2):47-53.
ZHANG Rui, WU Guangya. Development and technical review of the high-voltage transmission line insulator industry[J]. Electric Power Technology, 2009(2):47-53. (In Chinese)
- [3] 林宾. 发展高速电气化铁路接触网的思考和探讨[J]. 建筑工程技术与设计, 2014(28):1078.
LIN bin. Thinking and discussion on the development of the high-speed electrified railway catenary [J]. Architectural Engineering Technology and Design, 2014(28):1078. (In Chinese)
- [4] MENG Yong, GONG Guohong, WEI Dongtian. Comparative microstructure study of high strength alumina and bauxite insulator [J]. Ceramics International, 2014, 40 (7): 10677-10684.
- [5] 丁京玲, 尹宗举, 姚军, 等. 瓷质显微结构对盘形悬式瓷绝缘子性能的影响[J]. 电瓷避雷器, 2013(5):13-18.
DING Jingling, YIN Zongju, YAO Jun, *et al.* Influence of ceramic microstructure on property of ceramic cap and pin insulator[J]. Insulators and Surge Arresters, 2013(5):13-18. (In Chinese)
- [6] MARTIN-MÁRQUEZ J, RINCÓN J M, ROMERO M. Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30 (15):3063-3069.
- [7] 闫斌, 邓大勇, 何喜梅, 等. 高压支柱瓷绝缘子显微结构分析[J]. 绝缘材料, 2009, 42(3):40-47.
YAN Bin, DENG Dayong, HE Xi-mei, *et al.* Analysis on the porcelain insulators microstructure of high-voltage pillar[J]. Insulating Materials, 2009, 42(3):40-47. (In Chinese)
- [8] 杨志远. 电瓷坯样显微结构对比研究[J]. 绝缘材料, 2002, 35 (3):39-43.
YANG Zhiyuan. On comparison of microstructures in electric ceramics[J]. Insulating Materials, 2002, 35(3):39-43. (In Chinese)
- [9] 李玉书, 吴落义, 李瑛. 电瓷工艺与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
LI Yushu, WU Luoyi, LI Ying. Process and technology of insulators [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007. (In Chinese)
- [10] MENG Yong, GONG Guohong, WU Zhengping. Fabrication and microstructure investigation of ultra-high-strength porcelain insulator [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(12):3043-3049.
- [11] MARTIN-MÁRQUEZ J, RINCÓN J M, ROMERO M. Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(7):1599-1607.
- [12] 孟勇, 龚国洪, 伍正平. 浅谈瓷绝缘子中微裂纹结构与晶粒尺寸的关系[J]. 矿物学报, 2011(S1):1004-1005.
MENG Yong, GONG Guohong, WU Zhengping. Discussion on the relationship between microcracks structure and grain size of insulators [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2011(S1):1004-1005. (In Chinese)
- [13] 张洁茹, 谢娜. TiO₂、MgO 添加剂对 Al₂O₃ 陶瓷材料烧结致密化影响的研究[J]. 建材发展导向, 2013(9):142-143.
ZHANG Jieru, XIE Na. Analysis on the sintering densification of Al₂O₃ ceramics with TiO₂, MgO additives[J]. Development Guide to Building Materials, 2013(9):142-143. (In Chinese)
- [14] MONTOYA N, SERRANO F J, REVENTOS, *et al.* Effect of TiO₂ on the mullite formation and mechanical properties of alumina porcelain [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(4):839-846.
- [15] 徐俊康, 李建保, 骆丽杰. SPS 烧结制备莫来石晶须与 ZrO₂ 协同增韧莫来石陶瓷[J]. 陶瓷学报, 2007, 36(4):243-249.
XU Junkang, LI Jianbao, LUO Lijie. SPS fabrication of Whisker and ZrO₂ Co-toughened Mullite ceramics[J]. Journal of Ceramics, 2007, 36(4):243-249. (In Chinese)
- [16] 徐常明, 王士维, 黄校先. 方石英的析晶与无定形化[J]. 无机材料学报, 2007, 22(4):577-582.
XU Changming, WANG Shiwei, HUANG Xiaoxian. Crystallization and amorphization of cristobalite[J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(4):577-582. (In Chinese)