

· 矿床地球化学 ·

高强度悬式瓷绝缘子产品中长石的结构观察

龚国洪¹, 刘世荣¹, 尹祚莹¹, 伍正平²

1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 贵州毕节高原电瓷有限公司, 贵州 毕节 551700

摘要:采用 X 射线衍射(XRD)和分析透射电镜(TEM)测试技术,对贵州产 70、120、210kN 和日本产 120、210kN 瓷绝缘子产品中长石物相组成、结构特征进行了测定和观察。结果表明,上述类型的瓷绝缘子产品均含有不等量的钾长石和斜长石,随瓷绝缘子等级增高、结晶质含量越高其长石含量降低,证实了高等级瓷绝缘子中存在长石,并分析其可能的形成机理。

关键词:高强度瓷绝缘子;长石;结构观察

高强度悬式瓷绝缘子结构主要由玻璃体和结晶体两部分组成,由于原料中 SiO_2 含量高以及特殊的烧成制度,使得瓷绝缘子玻璃体含量通常高于结晶质含量^[1],而高含量的玻璃体无疑对瓷绝缘子的机械强度和机电性能影响极大^[2~4]。因此寻求瓷绝缘子中结晶质的含量、合理的刚玉和莫来石比值、降低杂质相包括长石的含量就成为整个工艺流程的关键。长期以来瓷绝缘子中是否含有长石尚存争议,多数业内人士认为:瓷绝缘子中碱金属和碱土金属元素含量低,在 1300~1350℃ 范围不可能生成长石相。作者采用 X 射线(XRD)和分析型透射电镜(TEM),对不同等级的瓷绝缘子进行了结构测定,发现在 70~300 kN 等级瓷绝缘子中均存在含量不等的钾长石。但瓷绝缘子等级越高,长石含量越低,反之则高。

1 样品制备和检测

1.1 样品制备

将不同等级的瓷绝缘子产品剥去外釉、取部分胎心层样品,研磨至 200 目,供 X 射线衍射(XRD)测定。再取少量胎心层颗粒,在酒精溶液中研磨,经超声波分散,制得样品颗粒的悬浮液,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,用于观察瓷绝缘子胎心层的矿物结构特征。

1.2 检测条件

XRD:日本理学公司产 D/Max-2200 型 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射,石墨单色器滤波,管电压 40 kV,管电流 30 mA,斜缝:DS/SS1°,RS/RSM 0.3°。

TEM:日本电子公司产 JEM-2000FXII 型分析型电镜,配有 LinkISIS 能谱仪,采用透射电子成像分析技术,加速电压为 140 kV,放大倍数 1~8 万倍,选区能谱成分分析束斑直径为 1~50 μm 。

2 瓷绝缘子产品的物相组成

XRD 测试结果如图 1、2 所示,样品 70、120、210 kN 等谱图均表明: 2θ 从 15°~30° 有一宽大的谱峰,谱峰高端恰是 SiO_2 玻璃相主峰,通过计算机检索与人工判别可知,结晶质部分为刚玉($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$)、莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、石英(SiO_2)和钾长石($\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$)(表 1),另有少量斜长石。图谱均显示样品中还有部分非稳定的过渡态,尤以 70 kN 样品较多^[5],并聚集在 2θ 为 10°~25° 的区域,120、210 kN 样品的过渡相相对较少。从图谱中 d_{hkl} 分布表明:除刚玉、莫来石、石英外,钾长石的特征峰 d_{002} : 0.3295, 0.3220, 0.3238, 0.3229 nm; d_{hkl} : 0.4243,

收稿日期:2006-03-20 收到

基金项目:贵州省工业攻关基金资助项目(1065)

第一作者简介:龚国洪(1956-),男,副研究员,主要从事矿物学及矿物材料研究。

0.4283, 0.4203 nm 归属的石英峰实际重叠有长石的 d_{201} 峰值, 因钾长石通常随 K、Na、Ca、Ba 等元素的类质同象置换, d_{201} 值可从 0.410~0.422 nm, 图中 2θ 在 $21.0^\circ \sim 21.7^\circ$ 也有较明显的弱峰, 如

0.3220, 0.3185 nm 应分别归属于斜长石的贡献, 而且长石的含量随瓷绝缘子等级的升高趋于量少^[6], 实验结果表明在 1050~1300℃ 时, 存在钾长石和斜长石^[7]。

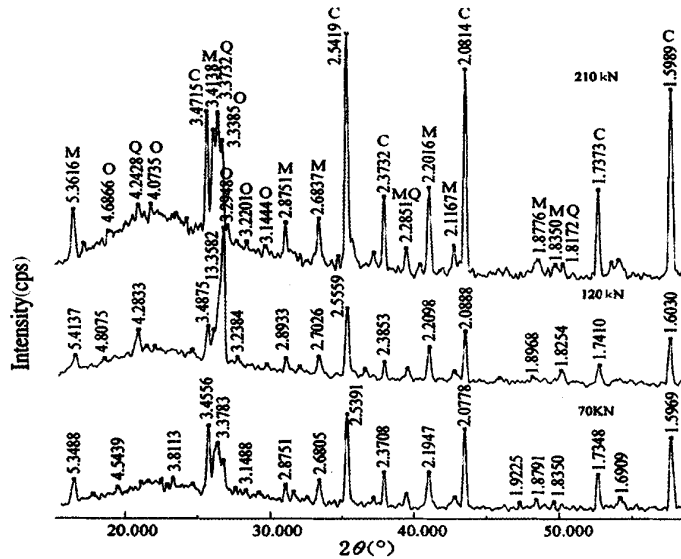


图1 70 kN, 120 kN 和 210 kN 瓷绝缘子 XRD 谱图

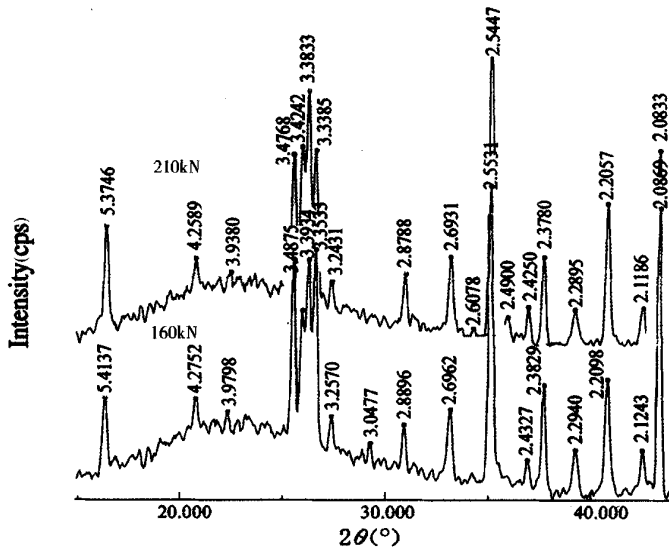


图2 160kN, 210 kN 瓷绝缘子 XRD 谱图

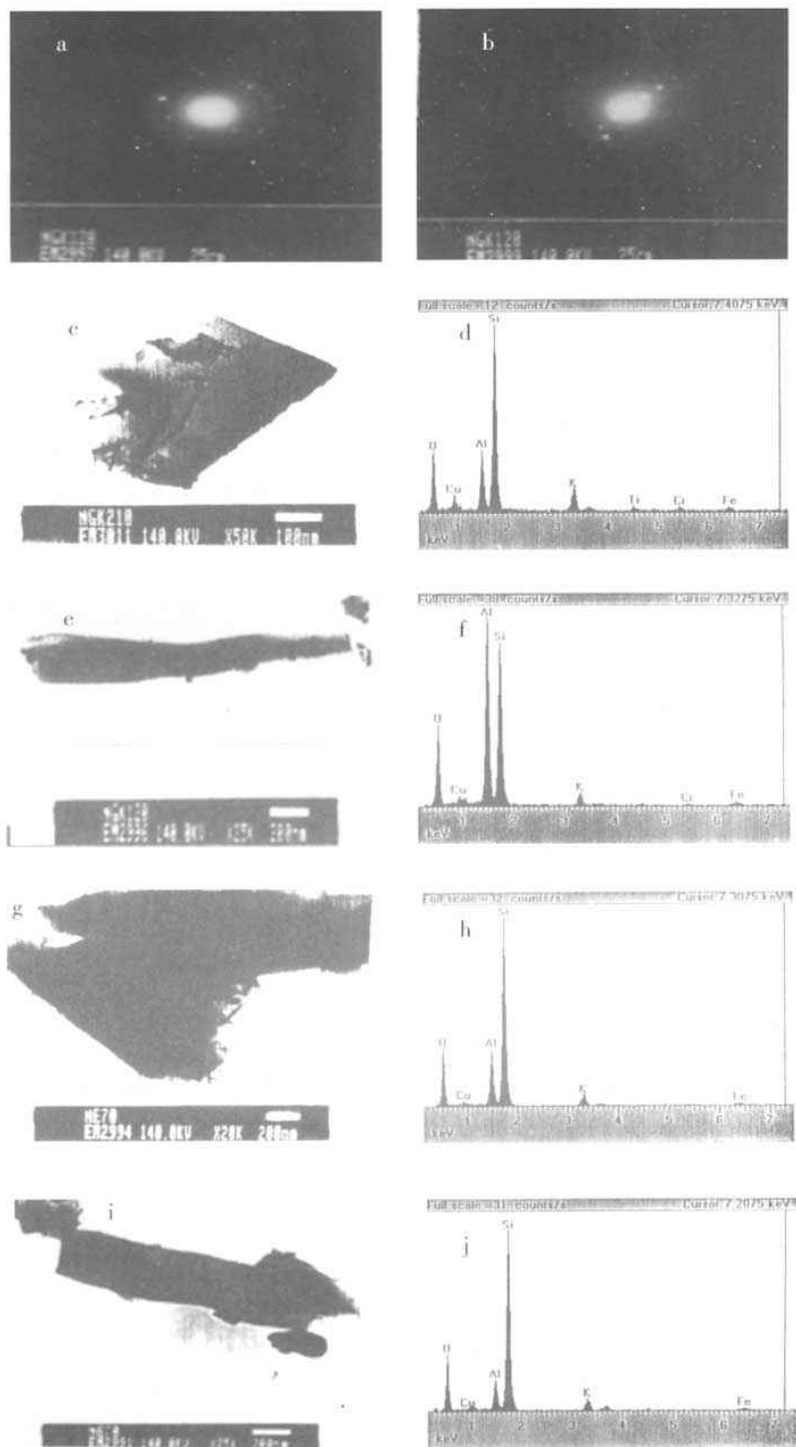
表1 70、120 和 210 kN 瓷绝缘子物相组成

样品	刚玉	莫来石	石英	钾长石	斜长石	晶质	非晶质
70 kN	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

3 瓷绝缘子产品的透射电镜(TEM)观察

利用 TEM 对瓷绝缘子产品中颗粒小于 10 μm

的结晶相进行研究, 选择自形、半自形颗粒, 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作物相鉴定和元素含量分析。结果显示, 各类瓷绝缘子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)。



a. 钾长石晶体的电子选区图(SAD); b. 钾长石、石英晶体的电子选区图(SAD); c. 长石晶体的电镜照片($0.2 \times 0.8 \mu\text{m}$); d. 图 3c 的电子能谱图; e. 钾长石晶体的电镜照片($0.3 \times 1.4 \mu\text{m}$); f. 图 3e 的电子能谱图; g. 长石晶体($1.0 \times 1.8 \mu\text{m}$)和含 Ti、Fe 刚玉晶体($0.9 \times 1.2 \mu\text{m}$)的电镜照片; h. 图 g 的电子能谱图; i. 长石晶体电镜照片($1 \times 1.8 \mu\text{m}$); j. 图 i 的电子能谱图

图 3 钾长石的 TEM 形貌像及其 EDS 谱线

图 3a、3b 分别表示各类瓷绝缘子中钾长石的电子选区图衍射环,选区电子衍射的衍射斑点光滑清晰,表明晶粒呈晶质相结构。本文从众多行状各异的长石晶体中选出 4 个晶体形貌像来看,图 3c、3e、3g、3i,晶体多呈规则和不规则的粒状,大小有 $0.2 \times 0.8 \mu\text{m}$, $0.3 \times 1.4 \mu\text{m}$, $1 \times 1.8 \mu\text{m}$, $0.9 \times 1.2 \mu\text{m}$, $0.6 \times 1.5 \mu\text{m}$ 。所有晶体都趋于柱状,晶体长柱方向都大于 $1 \mu\text{m}$,甚至接近于 $2 \mu\text{m}$,晶体发育完整。选区成分分析的 EDS 谱线显示图 3d、3f、3h、3j, Si、Al、K、O 为主成分,有的晶体还共生有 Fe、Ti 等元素,其中图 3f 晶粒 Al 峰强度高,可能在晶粒中伴生有刚玉相。

4 结 论

瓷质结构与瓷体机械性能取决于结晶相的发育程度、结晶质含量、晶体的大小、分布和晶体在玻璃相中的分布特征等。主晶相刚玉、莫来石含量按其合理的比值增加,有利于提高瓷体机械强度。作为助溶剂 K_2O 、 Na_2O 等含量过高,不仅使瓷体易出现过烧现象,而且会促成钾长石的生成量。分析结果

表明,随瓷绝缘子等级越高长石含量越低,可见在不同等级的瓷绝缘子中长石的存在应确信无疑,抑制长石的生成,无疑对提高瓷质性能也有意义。据推测,长石的生成应属还原环境的产物。

参考文献:

- [1] 龚国洪,刘世荣,邓华兴,等. 三类高强度悬式瓷绝缘子的成分特征和产品性能的关系[J]. 矿物学报, 2004, 24(3): 315-319.
- [2] 滨野健也. 陶瓷的机械强度[J]. 瓷器, 1974, (1): 37.
- [3] Sma T. Applicability of propagation data to failure predication in porcelain [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1980, 63(3): 166.
- [4] Dere K Taylor. Strength-component size relationship for high-tension insulator [J]. Trans. and J. Brit. Ceram. Soc., 1989, 88(6): 209.
- [5] 张清纯. 陶瓷材料的力学性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [6] 龚国洪,唐荣炳,尹祚莹,等. 三类高强度悬式瓷绝缘子的成分和物相分析[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2002, 21(3): 174-176.
- [7] 龚国洪,唐荣炳,尹祚莹,等. 陶瓷釉矿物学特征研究 [J]. 高校地质学报, 2000, 6(2): 327-332.