

**PORCELANA? BARDZO DOBRZE,
TYLKO JAKA I NA JAK DŁUGO...**

Przemysław RANACHOWSKI

*Instytut Podstawowych Problemów Techniki
Polska Akademia Nauk*



Plan prezentacji

- Wstęp historyczny
- Rodzaje porcelanowych tworzyw elektrotechnicznych –
 - o składy mas i budowa fazowa czerepu
- Technologia produkcji oraz defekty w izolatorach
 - o porcelanowych
- Porównanie budowy i właściwości porcelanowych
 - o tworzyw elektrotechnicznych
- Źródła i konsekwencje procesów degradacji w
 - o porcelanowych tworzywach elektrotechnicznych
- Mechanizm degradacji w czerepie izolatorów
 - o porcelanowych i ocena ich trwałości eksploatacyjnej
- Podsumowanie i wnioski

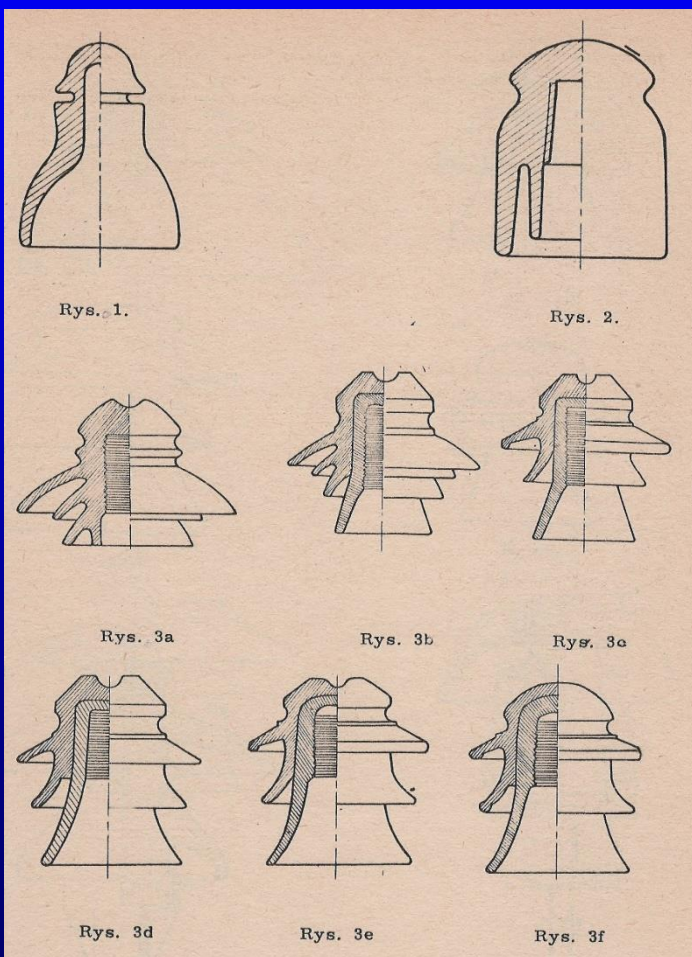


Początki porcelany w Europie



- Najstarsza chińska porcelana powstała w VII w.
- Przywieziona przez weneckiego kupca i podróżnika Marco Polo ok. 1300 r., docierała jednak już wcześniej Jedwabnym Szlakiem.
- Od poł. XVI w. kupcy portugalscy przywożą porcelanę do Europy.
- Od końca XVI w. produkowane są w Chinach wyroby specjalnie na eksport.
- W XVII w. Kompanie Wschodnioindyjskie brytyjska (1600) i holenderska (1602) sprowadzają z Kantonu duże ilości wyrobów z białego złota. Trwa ostra konkurencja...
- W 1708 r. (15 I) Ehrenfried Walther von Tschirnhaus oraz Johann Friedrich Böttger po latach doświadczeń opracowują pierwszą recepturę porcelany. Zostaje ona dopracowana w 1709 r.
- Około 1720 r. mielony alabaster zostaje zastąpiony przez tańszy i bardziej efektywny topnik skaleniowy. **Ostatecznie ustalony zostaje skład surowcowy porcelany kwarcowej: 50% minerałów ilastych, 25% schudzającego masę kwarcu i 25% topnika skaleniowego.**

Od czasu pierwszej napowietrznej linii telegraficznej Frankfurt/Mein - Berlin Wenera von Siemens z 1848 r. porcelana znalazła szerokie zastosowanie w produkcji izolatorów – układów konstrukcyjnych, które elektrycznie izolują i równocześnie mechanicznie łączą części układu elektrycznego.



Rys. 1 i 2 – izolatory teletechniczne – Siemens z XIX w. oraz współczesny (typu ITP.).

Rys. 3 – izolatory deltowe:
a – *delta-bell* z 1897 r. – w pierwotnej formie;
b – d - dwuczerepowe z początku XX w.
e – dwuczerepowy z 1917 r.
f – dwuczerepowy z 1920 r.



Współczesny typ LSD

Klasyfikacja czerepu ceramiki szlachetnej w zależności od ilości osnowy szklistej, powstałej po wypaleniu.

Wychodzimy od surowcowego składu mineralnego, typowego dla porcelany twardej – 50% minerałów ilastych (kaolin i gliny plastyczne ogniotrwałe), 25% topnika skaleniowego oraz 25% kwarcu.

FAJANS	15 – 25% fazy szklistej
PÓŁPORCELANA (PORCELIT)	20 – 45% fazy szklistej
PORCELANA	40 – 65% fazy szklistej
PORCELANA PRZEPALONA	ponad 65% fazy szklistej
SZKŁO	100% fazy szklistej

Skład surowcowy elektrotechnicznych mas porcelanowych w procentach

Surowce	C 110	C 120	C 130
Kaoliny	30 - 38	34 - 36	18 - 30
Gliny plastyczne ogniotrwałe	12 - 20	20 - 23	15 - 22
Skalenie	20 - 26	23 - 26	18 - 20
Piasek kwarcowy	12 - 25	-	-
Tlenek glinu	-	20 – 25 kalcynowany	25 – 40 ceramiczny

Zestawienie składu fazowego porcelanowych tworzyw elektrotechnicznych w procentach objętościowych

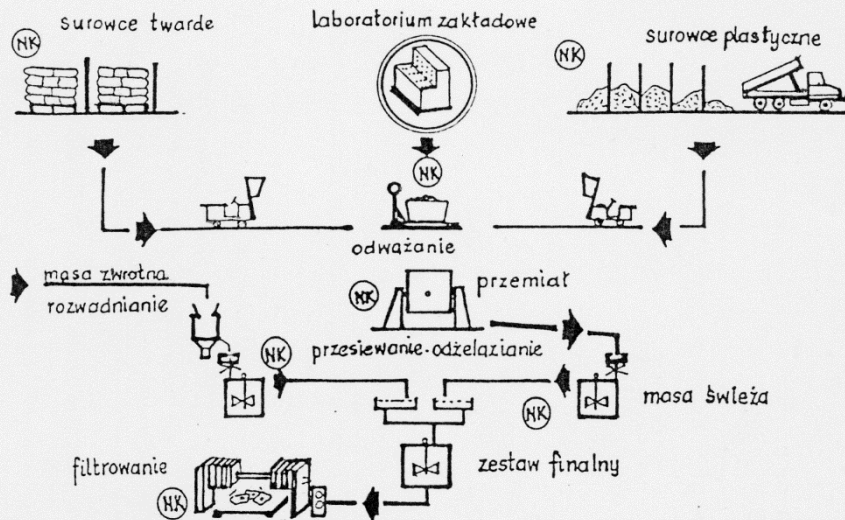
Składnik fazowy	Tworzywo kwarc. C 110	Tworzywo wysokogl. C 120	Tworzywo wysokogl. C 130
Korund	–	<1 – 8	10 – 26
Kwarc	20 – 40	8 – 25	4 – 12
Stłuczka	0 – 10	0 – 5	0 – 5
Pory	<1 – 6	<1 – 5	<1 – 4
Osnowa, w tym wydzielenia mulitu	60 – 80 15 – 25	65 – 80 25 – 35	60 – 80 20 – 35

Doraźna wytrzymałość mechaniczna kolejnego tworzywa rośnie o około 50% w stosunku do poprzedniego, natomiast trwałość eksploatacyjna o kilkanaście lat.

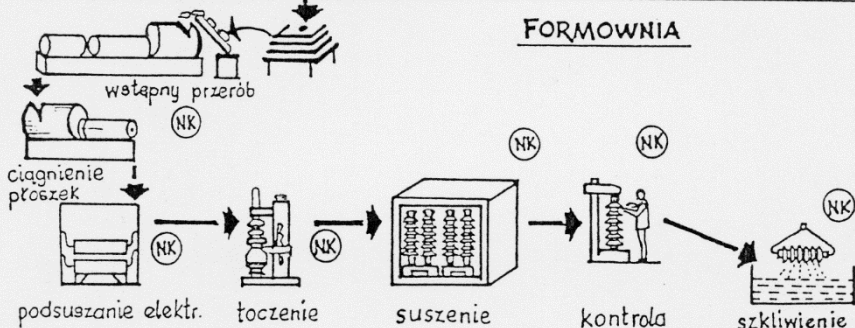
Teorie opisujące wpływ budowy fazowej czerepu na właściwości mechaniczne porcelany:

- Teoria mulitowa wiąże wytrzymałość tworzywa z ilością igłowego mulitu w strukturze.
- Teoria strukturalnych naprężeń ściskających w matrycy (*prestressing effect*) na granicach ziarn kwarcu.
- Teoria wzmocnienia dyspersyjnego tworzywa jako kompozytu ziarnistego. Wykorzystywany jest powszechnie korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

PRZYGOTOWANIE MAS

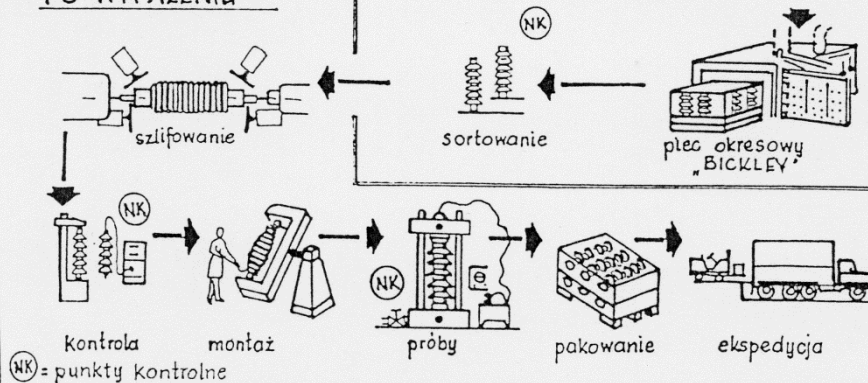


FORMOWNIA



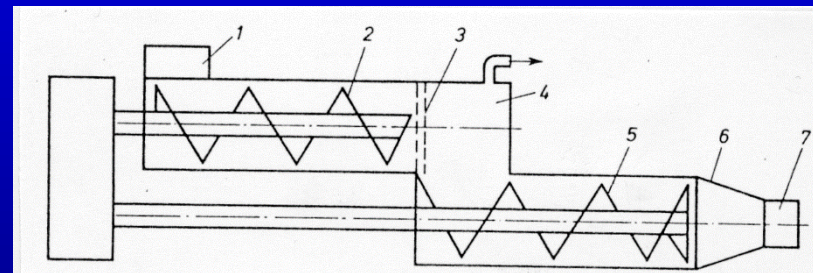
ODDZIAŁ OBRÓBK PO WYPALENIU

WYPALANIE



Schemat produkcji izolatorów na przykładzie ZPE ZAPEL S.A. w Boguchwale.

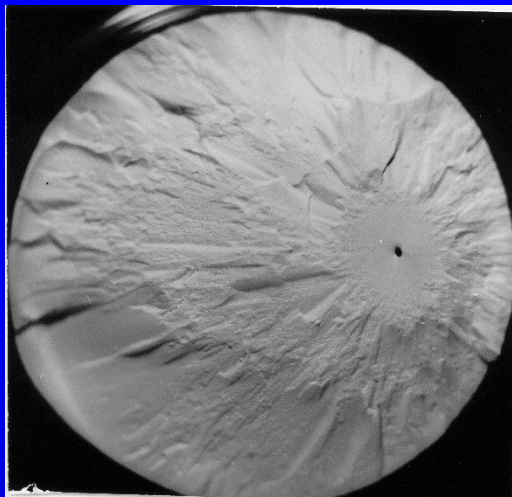
*dobór surowców →
przygotowanie surowców →
wytwarzanie mas → formowanie
→ suszenie → szklwienie
→ wypalanie (spiekanie)
→ obróbka końcowa.*



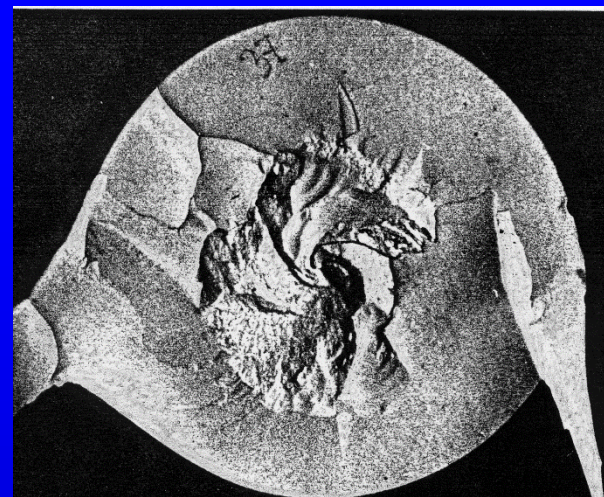
Schemat funkcjonalny dwuwałowej prasy próżniowej: 1 – otwór załadowniczy, 2 – ślimak zasilający, 3 – płyta sitowa, 4 – komora próżniowa, 5 – ślimak wyciskający, 6 – głowica prasująca, 7 – ustnik formujący płoszkę.

Najważniejsze defekty, które mogą powstać podczas poszczególnych procesów technologicznych oraz ich wpływ na parametry tworzywa ceramicznego

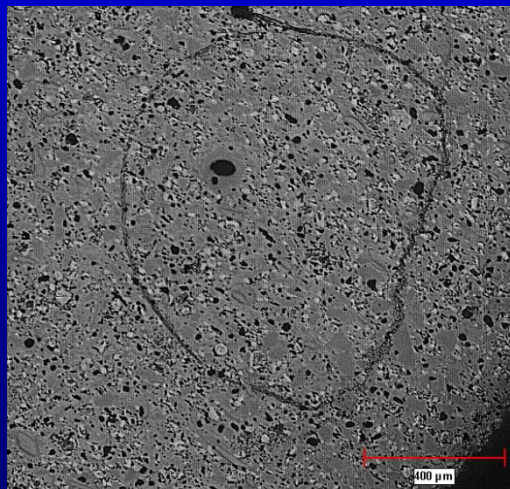
Operacja technologiczna	Podstawowe defekty, które mogą być wprowadzone w wyniku procesu technologicznego	Podstawowe własności użytkowe ulegające degradacji
Przygotowanie surowców	odstępstwa od stechiometrii, szkodliwe domieszki, niejednorodność składu chemicznego	przewodnictwo elektryczne, przenikalność dielektryczna, kąt stratności - $\text{tg } \delta$, odporność korozyjna
Formowanie	niejednorodność gęstości, rozwarstwienia, niski stopień zagęszczenia	wytrzymałość elektryczna, wytrzymałość mechaniczna
Wypalanie Rekrystalizacja	niski stopień zagęszczenia, wtórna porowatość niejednorodność rozłożenia faz, nadmierny rozrost ziarn, naprężenia wewnętrzne, makro- i mikropęknięcia	parametry dielektryczne, parametry mechaniczne wytrzymałość mechaniczna, odporność korozyjna, przewodnictwo cieplne
Obróbka końcowa	rysy powierzchniowe, spękanie szkliva	wytrzymałość mechaniczna, odporność termomechaniczna



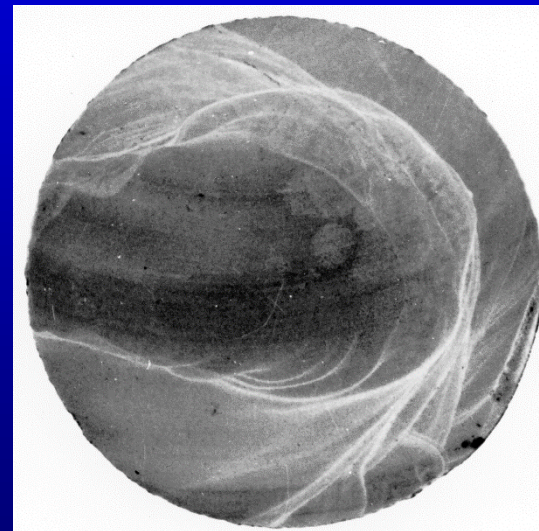
Wtrącenie i przylegający obszar kruchych pęknięć tzw. lustro – przełam zerwanego izolatora.



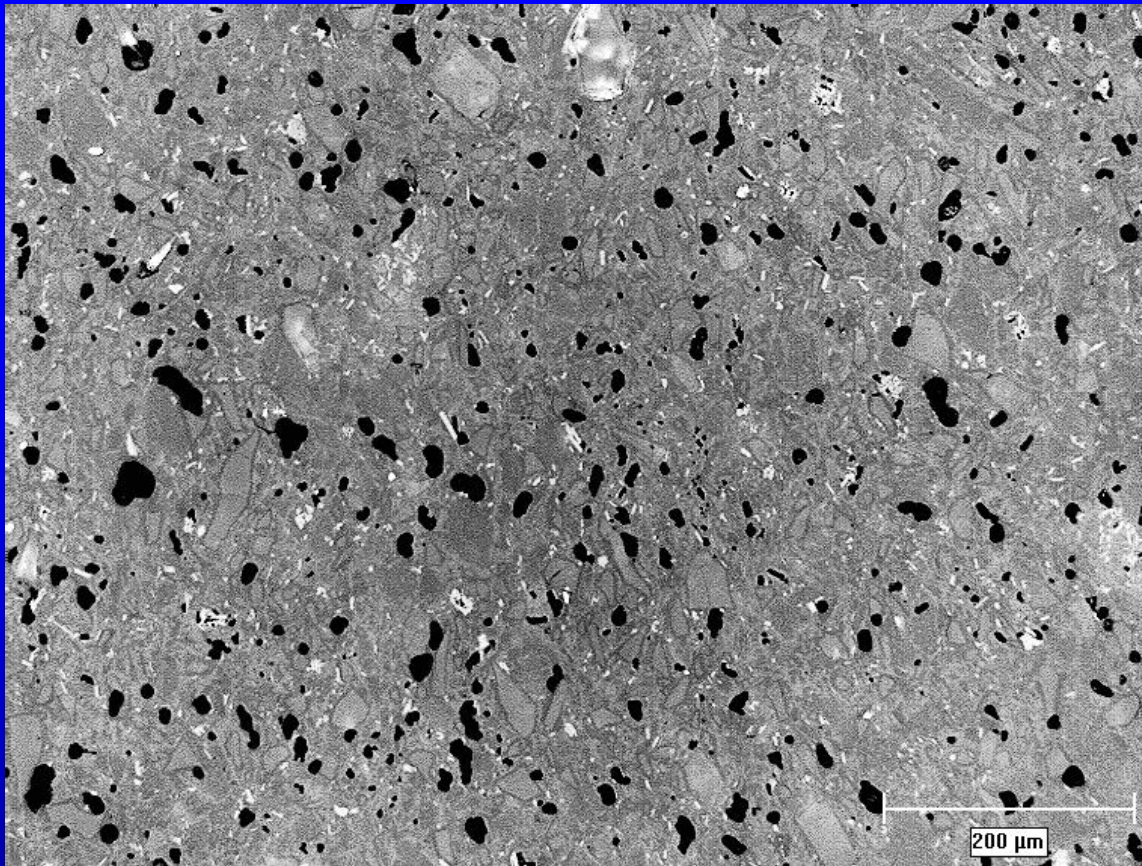
„Skręt masy” – przełam zerwanego izolatora.



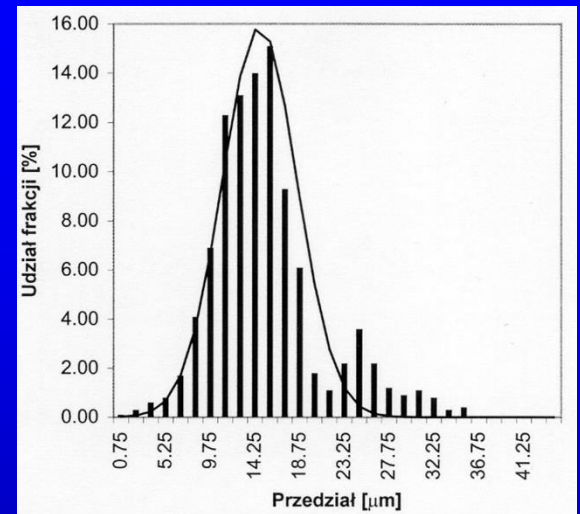
Wada tekstury – mikrostruktura tworzywa C 120, zgład, pow. 50x.



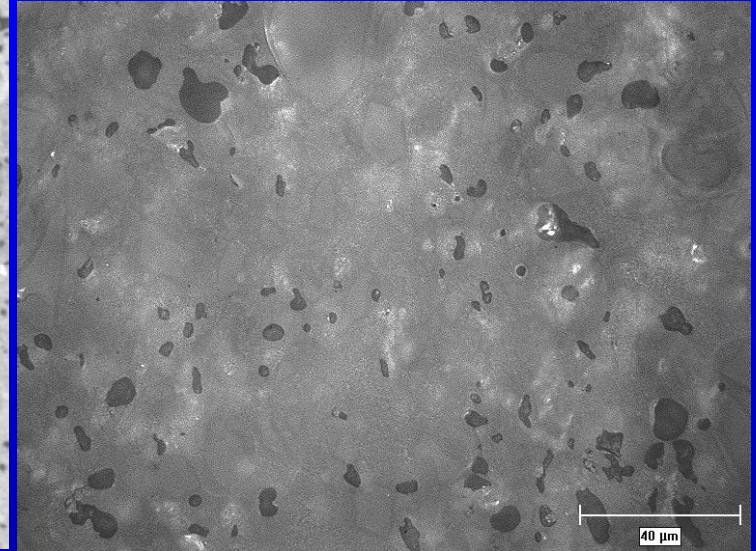
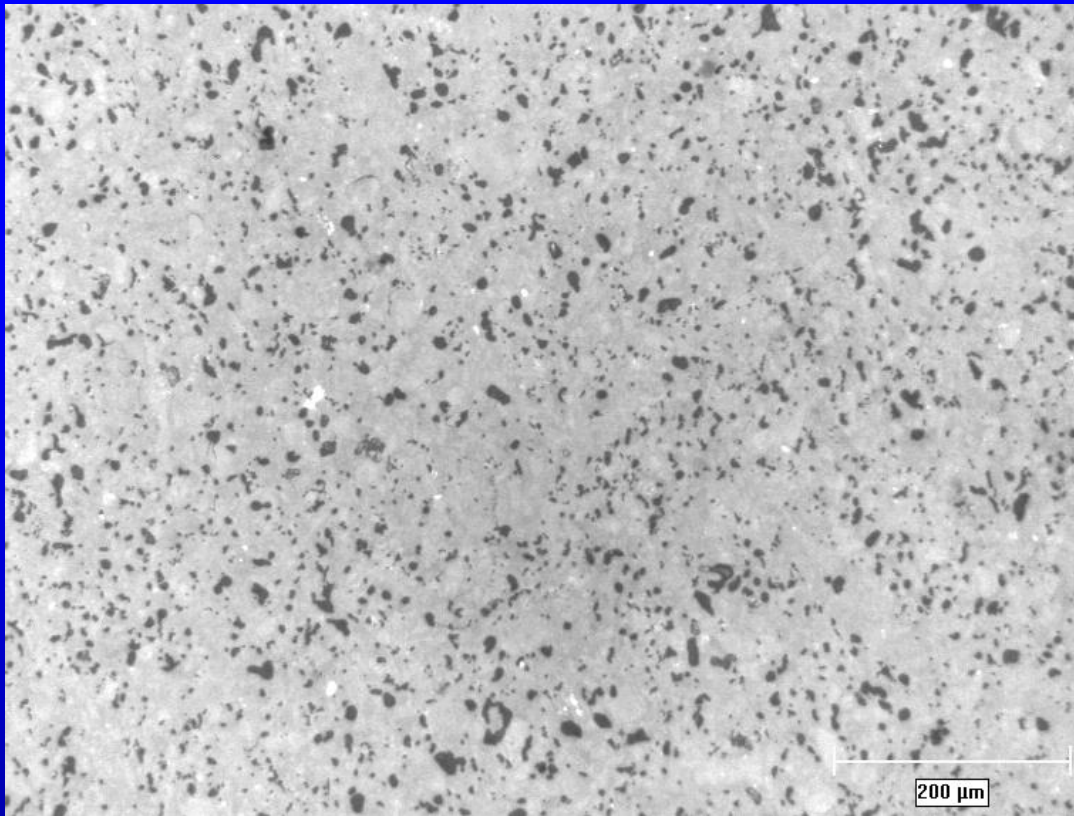
Wada tekstury – głębokie trawienie zgładu pnia izolatora. 11



Obraz mikrostruktury pnia krajowego izolatora nn z tworzywa rodzaju C 110, w pow. 100 razy. Widoczne są jasne relikty kwarcowe (Σ ponad 20%), białe drobiny stłuczki oraz ciemniejsze wydzielania mulitu (ok. 22%) na tle szarej osnowy szklistej. Czarne ubytki po wykruszonych elementach mikrostruktury stanowią około 5% powierzchni. Drobne pory zajmują około 0,5%.

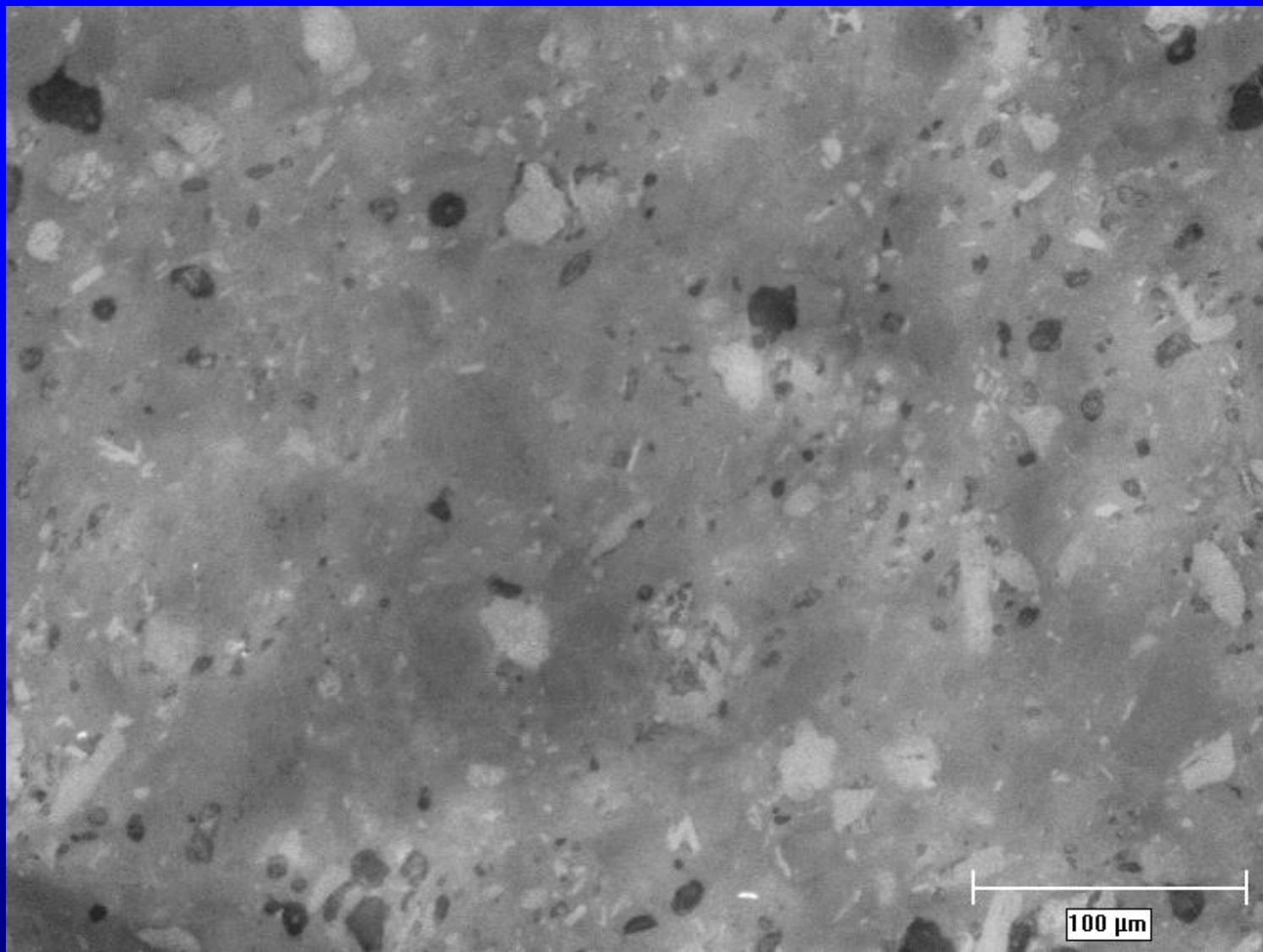


Rozkład wielkości ziarn kwarcu w krajowym tworzywie rodzaju C 110 izolatora nn. Dominują dwie frakcje – o wielkości kilkunastu oraz 20 - 30 μm . Wartość średnia wynosi 15,5 μm .

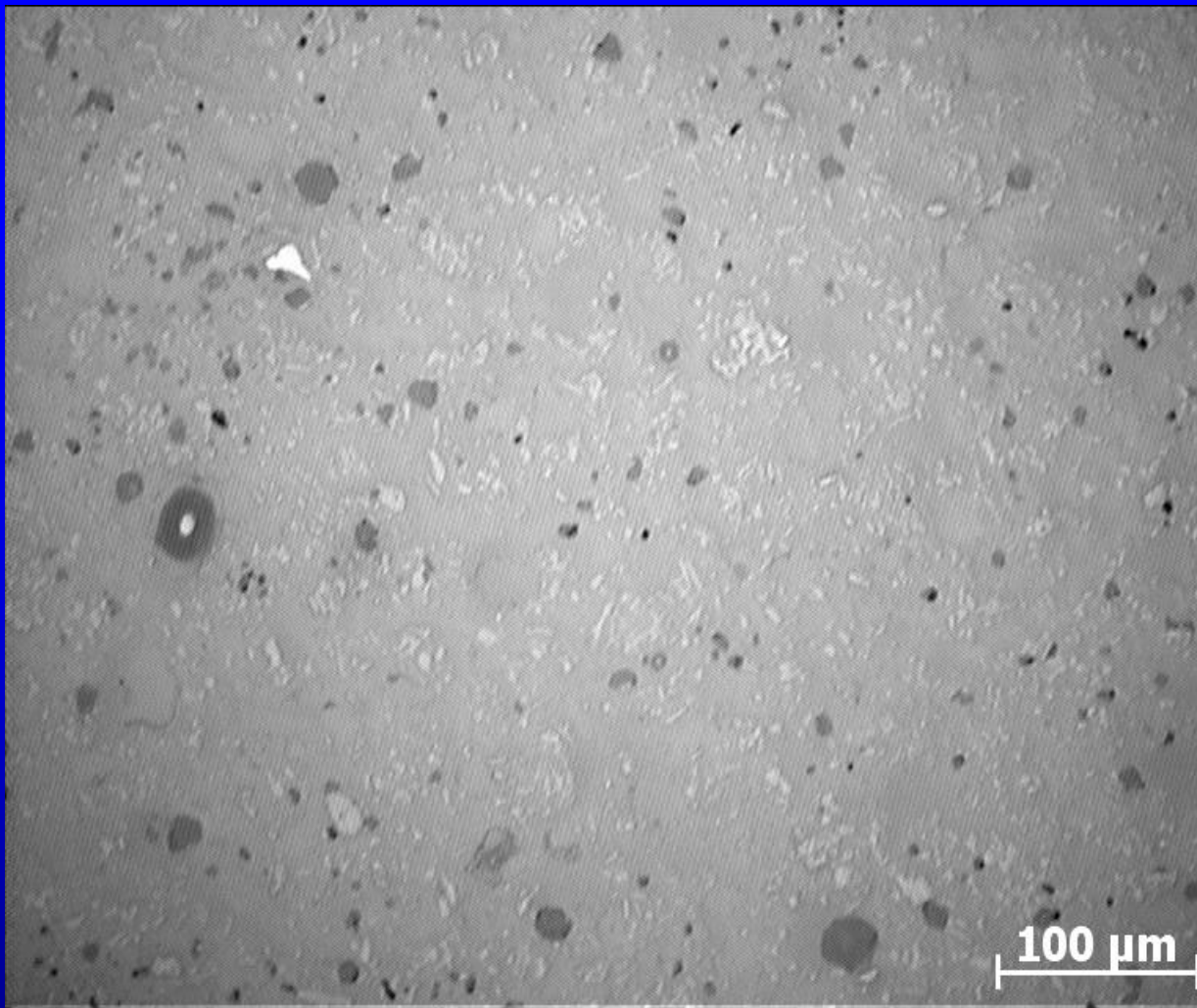


Obraz mikroskopowy tworzywa pnia izolatora LS 75/21 z 1970 roku KWH-EKW Sonneberg wówczas NRD - tworzywo C 112, w pow. 100 i 500 razy. Widoczna jest zwarta i jednorodna struktura materiału z niedużą liczbą wykruszeń ziarn kwarcu i krystobalitu oraz drobnymi porami. Łącznie stanowią one tylko 6 % powierzchni zglądu.

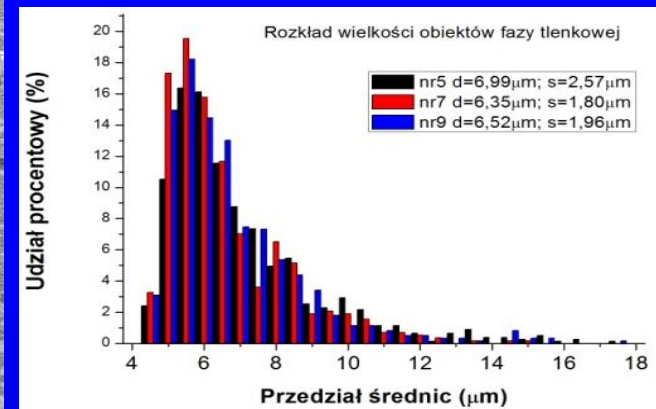
Ziarna krystobalitu (i kwarcu) stanowią prawie 30% i mają średnią wielkość ok. 8 μm. Są b. dobrze zespolone z matrycą. Bardzo dużo jest mulitu – około 35%, jego wydzielenia mają zwykle kilkanaście mikrometrów.



Struktura typowego krajowego tworzywa rodzaju C 120 starszego typu, w pow. 200 razy. Widoczne są jasne ziarna kwarcu (około 20%), ciemniejsze wydzielena mulitu (ponad 30%), czarne ubytki po wykruszonych ziarnach kwarcu (około 4 %) oraz drobne obłe pory (poniżej 1 %).

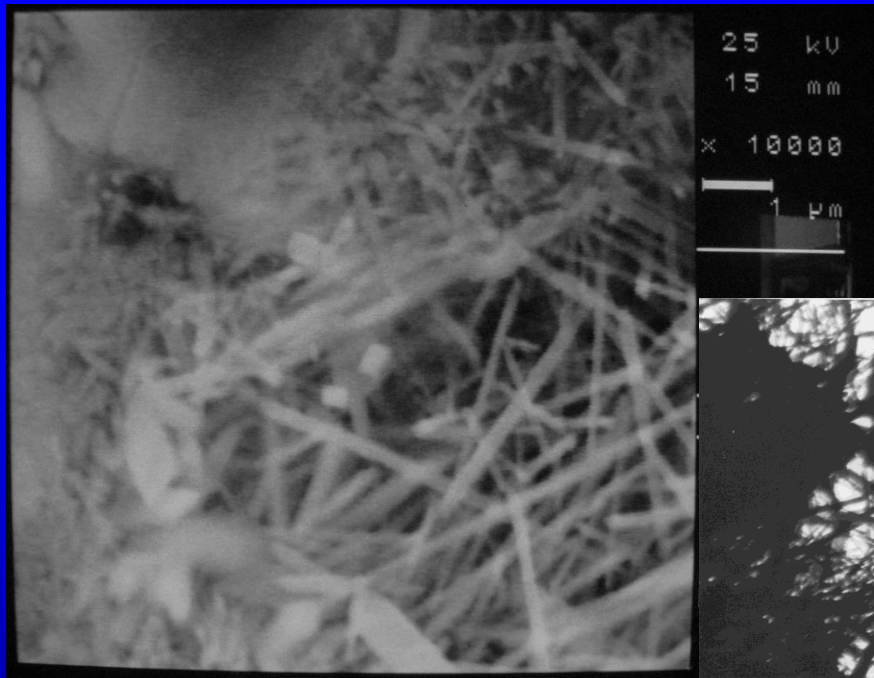


Obraz wzmocnionego tworzywa krajowego C 120 (MG), w pow. 200 razy. Widoczne są drobne jasne ziarna korundu (ponad 7%), nieco większe ziarna kwarcu (ponad 8%) i białe drobiny stłuczki (pierwotnie 5%). Ciemniejsze wydzielenia mulitu (około 26%) prawie nie wyróżniają się ze szklistej matrycy. Widoczne są ciemne obszary po wykruszeniu elementów mikrostruktury i drobne czarne pory - łącznie około 4% powierzchni zglądu.



Rozkład wielkości ziarn korundu w kilku polach obserwacji tworzywa rodzaju C 130. Wartość średnia wynosi 6,5 mm.

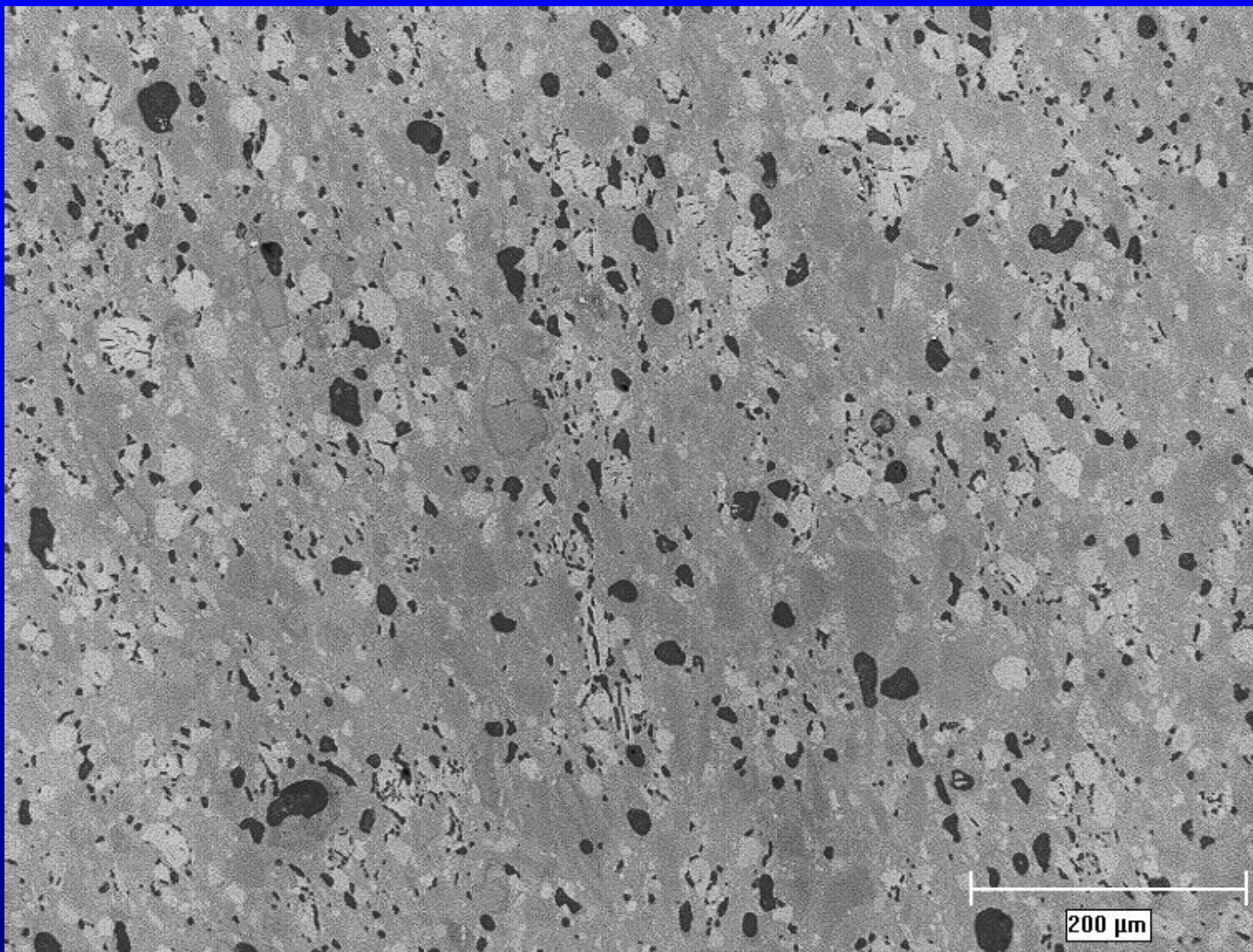
Obraz mikrostruktury tworzywa C 130 w pow. 500 razy. Zaznaczone zostały nieliczne drobiny stłuczki, które nie uległy wykruszeniu w trakcie przygotowywania zglądu oraz dwa duże, charakterystyczne ziarna kwarcu (pierwotnie około 8%), z których dolne uległo w przeważającej części wykruszeniu. Widoczne są szare wydzielena mulitu (około 25%), liczne jasne ziarna korundu (około 19%) oraz ciemne wykruszenia drobin stłuczki (pierwotnie 5%) i ziarn kwarcu.



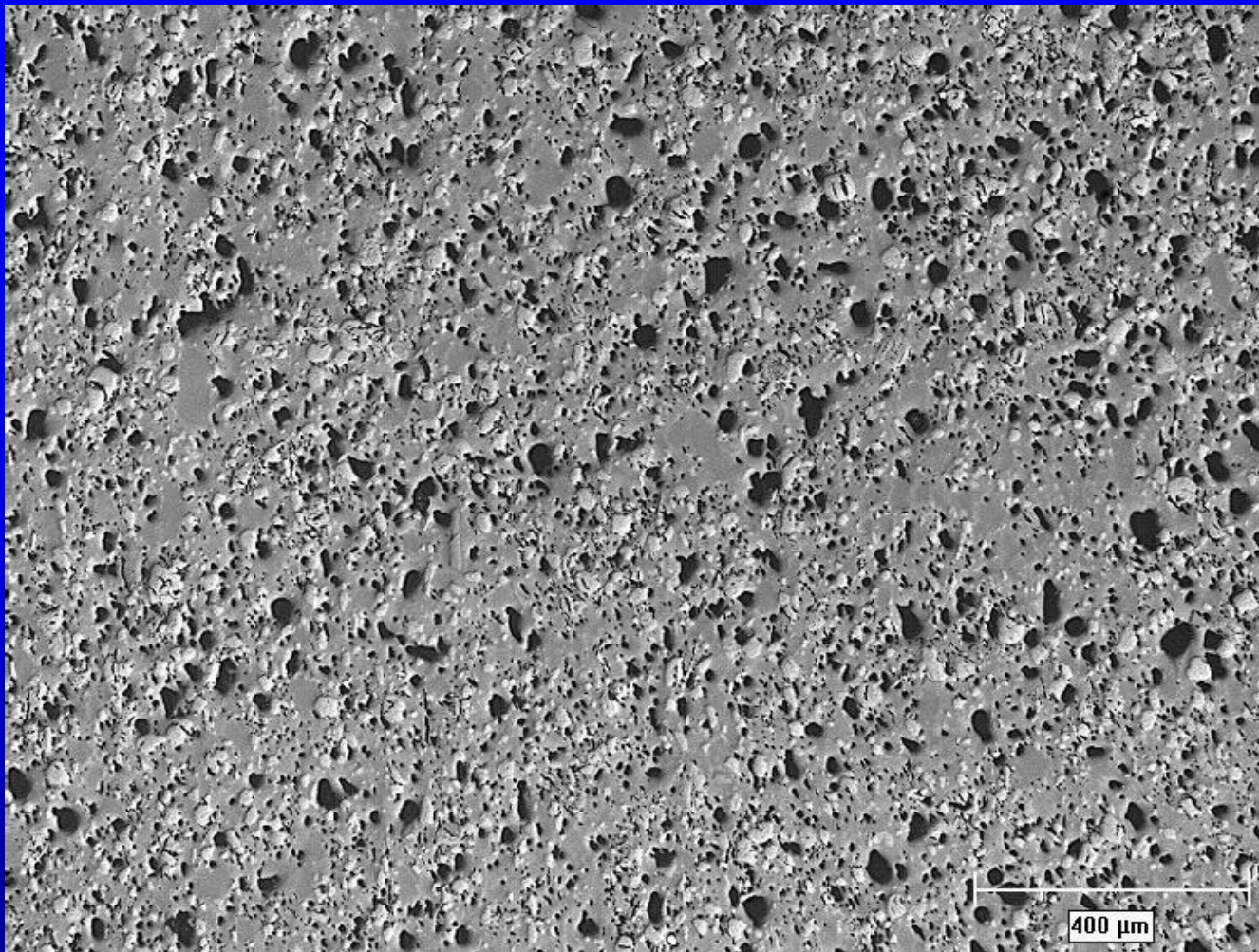
Igłowe kryształy mulitu w osnowie tworzywa rodzaju C 130, uwidocznione po wytrawieniu fazy szklistej kwasem fluorowodorowym. SEM, powiększenie 10 000 oraz 15 000 razy.

Po wypaleniu, w następstwie studzenia, w czerepie pozostają trwałe naprężenia mechaniczne:

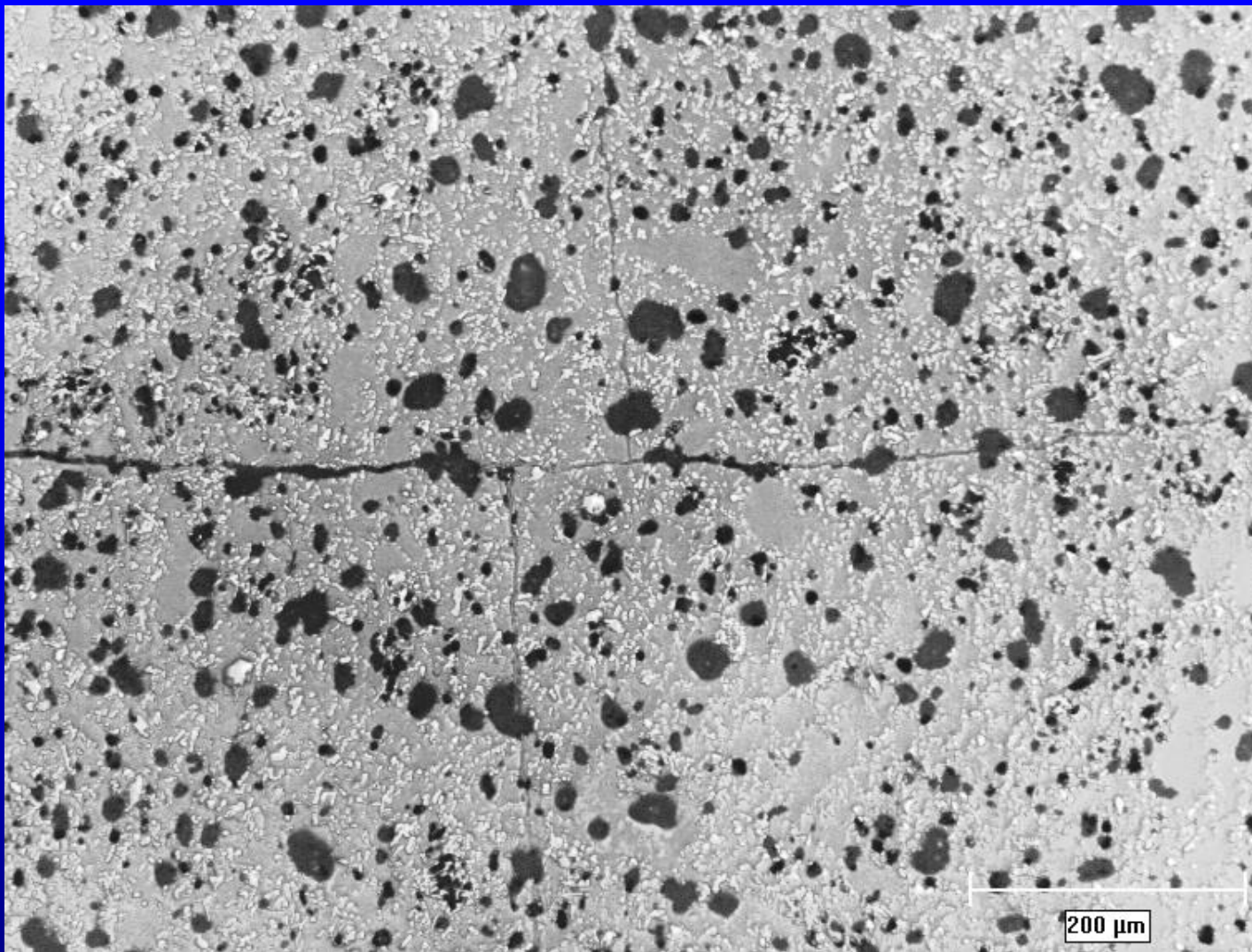
- Naprężenia w mikroobszarach otaczających ziarna kwarcu, które wywołane są dużą różnicą współczynników rozszerzalności termicznej kwarcu i otaczającej go fazy szklistej ($12,3 \cdot 10^{-6}$ wobec $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Ponadto efekt skurczu ziarn przy przemianie polimorfu kwarcu α w β – 2,4% przy 573°C .
- Naprężenia w skali pół-makro, powodowane anizotropią struktury (najczęściej jednokierunkową). Tworzy się ona przy formowaniu płoszki surowej masy w odpowietrzającej prasie pasmowej.
- Naprężenia w skali makro pomiędzy wnętrzem, a obszarami zewnętrznymi izolatora. Są one wywołane gradientem temperatury, jaki występuje przy studzeniu między powierzchnią a wnętrzem izolatora.
- Naprężenia ściskające w szkliwie i rozciągające w przyległej warstwie czerepu. Są one intencjonalne i mają na celu podwyższenie wytrzymałości izolatora oraz odporności szkliwa na pęknięcia.



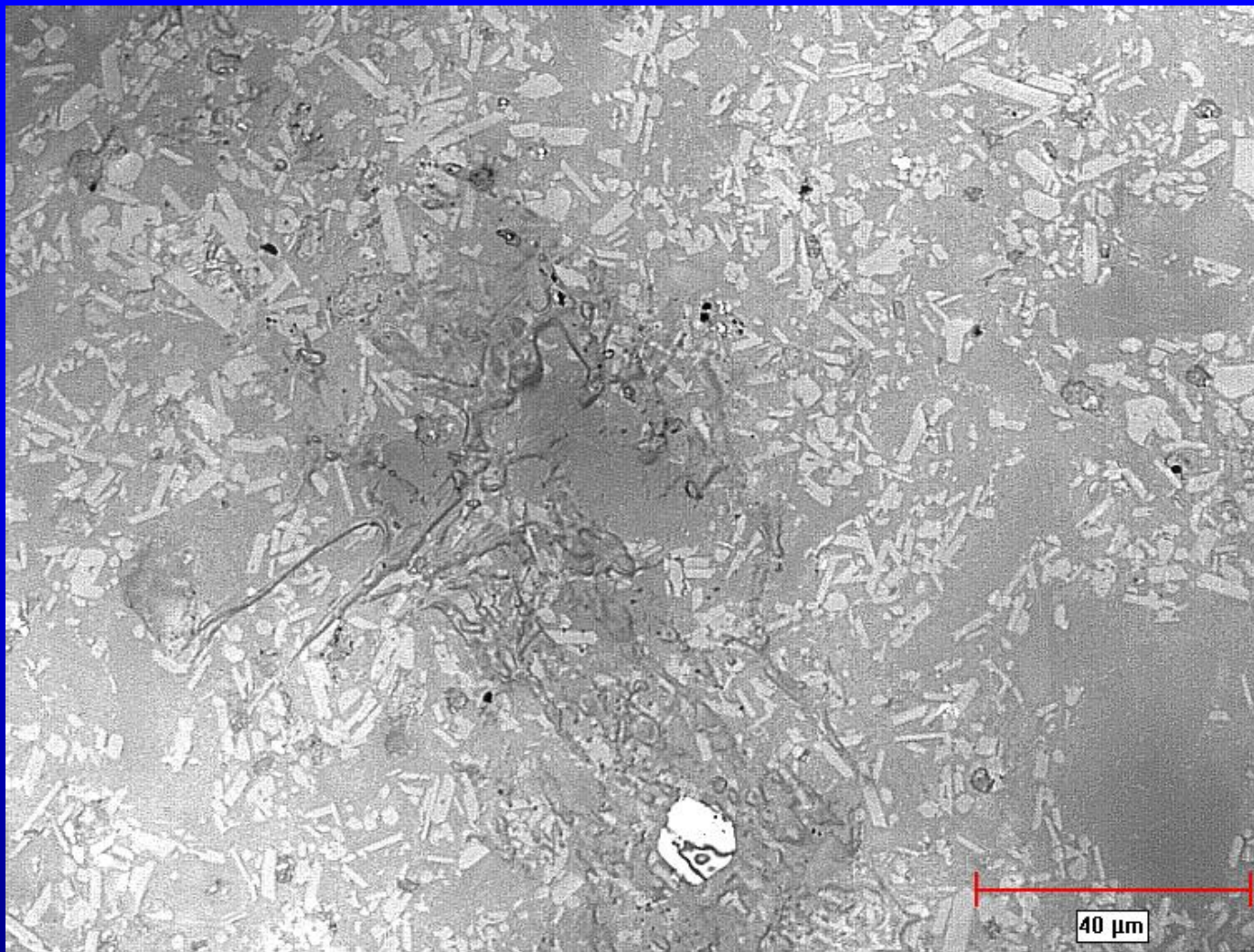
Obraz tworzywa rodzaju C 120 **klosza** izolatora liniowego z roku 1972, w powiększeniu 100 razy. Efekty degradacji struktury odpowiadają wcześniejszej fazie etapu podkrytycznego. Ubytki oraz pory stanowią po 4% powierzchni zglądu. Drobne pęknięcia osnowy szklistej występują jedynie incydentalnie.



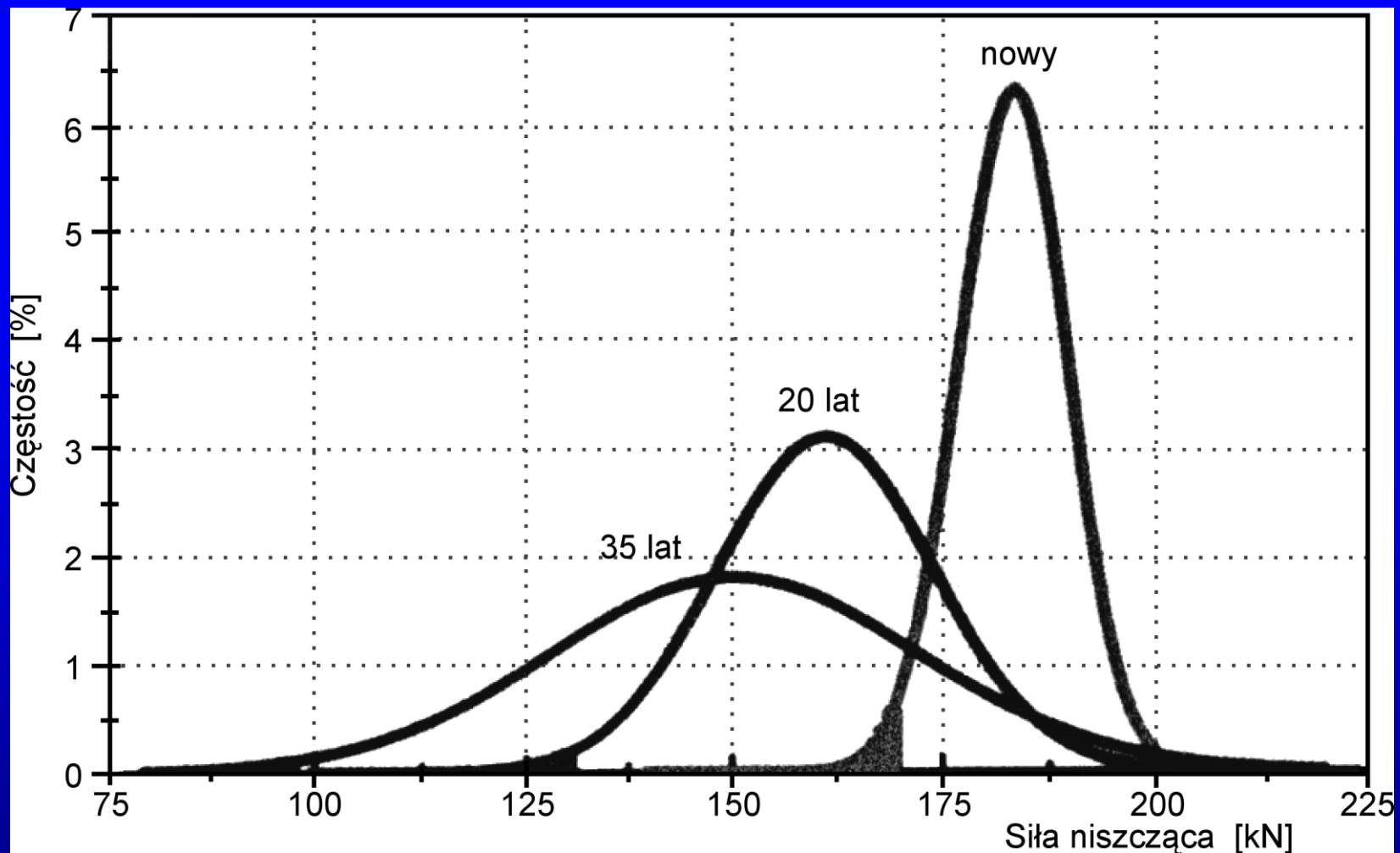
Obraz tworzywa rodzaju C 120 **pnia** izolatora liniowego z 1974 roku, w pow. 50 razy. Efekty degradacji struktury odpowiadają etapowi podkrytycznemu, o dużym stopniu zaawansowania. Początkowa zawartość kwarcu wynosiła 24,3%. Ponad 1/3 ziarn (blisko 9% powierzchni) uległa wyseparowaniu z matrycy i wykruszeniu. W sąsiedztwie reliktyw kwarcowych obecne są liczne drobne pęknięcia osnowy szklistej.



Obraz zagranicznego tworzywa rodzaju C 130 próbki obciążanej do 723 MPa. Układ pęknięć w środkowej części kształtki w pow. 100 razy. Widoczne są liczne wykruszenia stłuczki, kwarcu, wydzieleń mulitu oraz aglomeratów korundu. Stanowią one łącznie 14 % powierzchni zglądu.

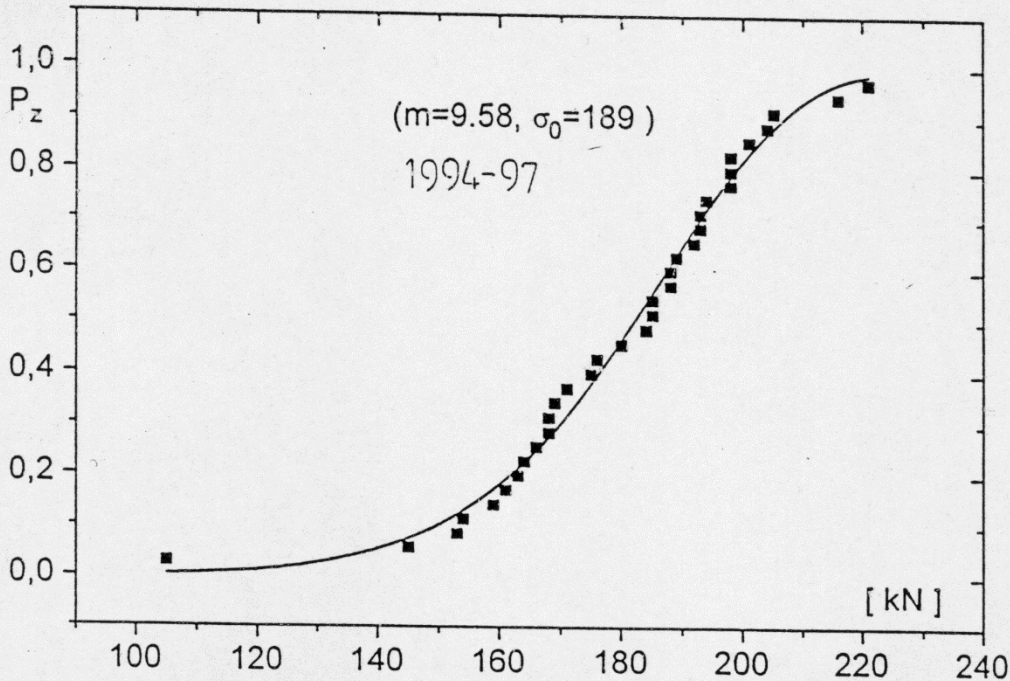
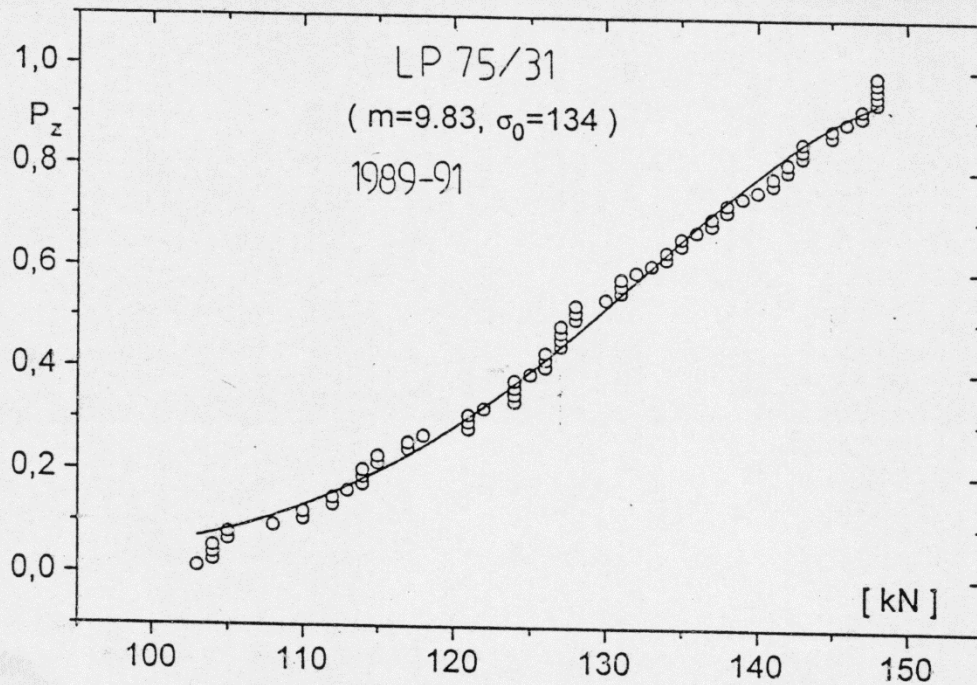


Spękane wydzielenie mulitu widoczne w strukturze krajowego tworzywa rodzaju C 130, w powiększeniu 500 razy. Zaawansowany podkrytyczny etap degradacji struktury. Zwraca uwagę zachowane w zglądzie, białe popękane ziarno kwarcu.



Z upływem czasu maleje średnia wytrzymałość izolatorów. Po 20 latach – ze 183 do 161 kN – o 12%. Po 35 latach do 150 kN – o 18%.

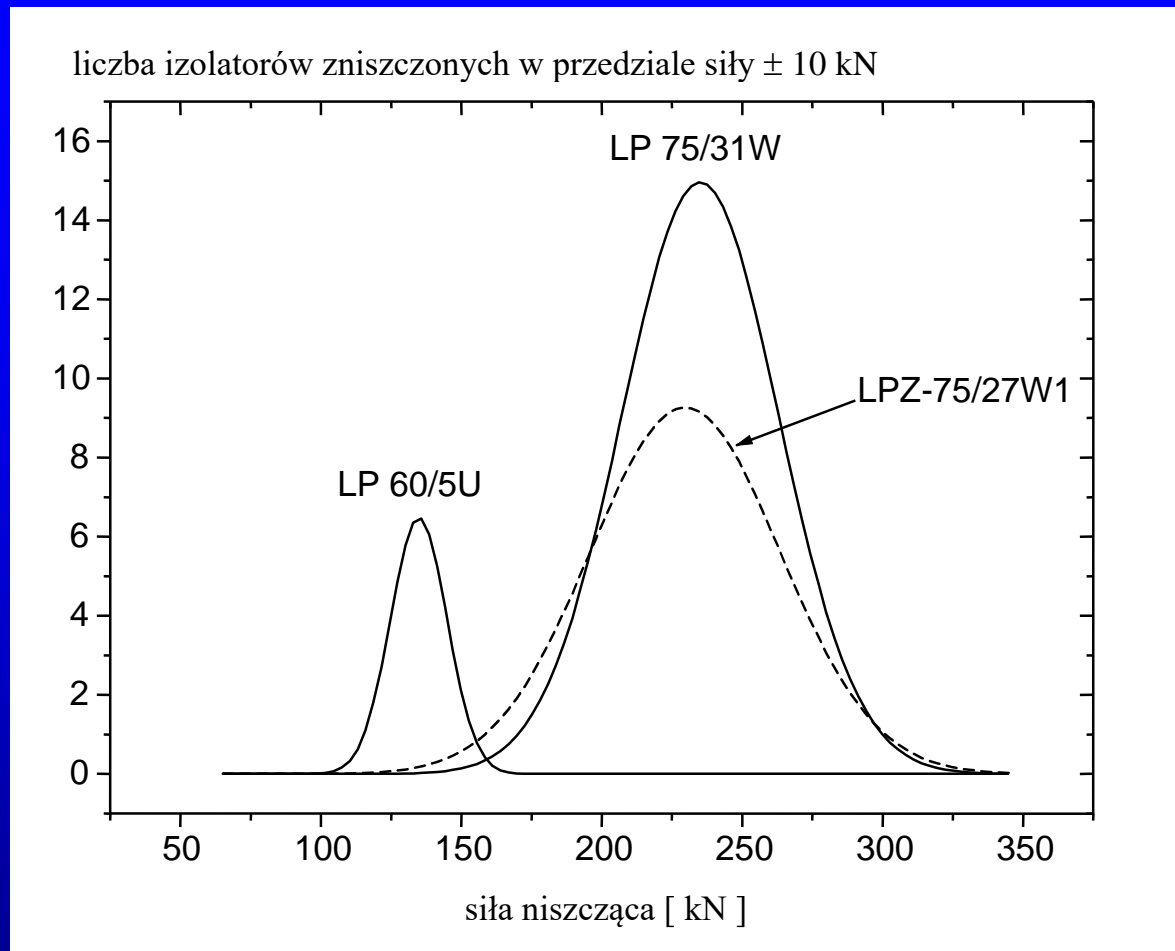
Co gorsza - rośnie i tak duży rozrzut wytrzymałości. Po 20 latach wzrasta on o 94%, natomiast po 35 latach jest przeszło trzykrotnie większy – wzrost o 206% (!).



Rozkłady Weibulla siły niszczącej na rozrywanie dla izolatorów LP 75/31

U góry dla grupy 73 izolatorów z tworzywa **C 120**
($\sigma_0=134$ kN, $m=9,8$)
Wartość średnia – **129 kN**
Rozrzut względny – 35%

U dołu dla 34 izolatorów z porcelany rodzaju **C 130**
($\sigma_0=189$ kN, $m=9,6$)
Wartość średnia – **182 kN**
Rozrzut względny – 64 (42)%

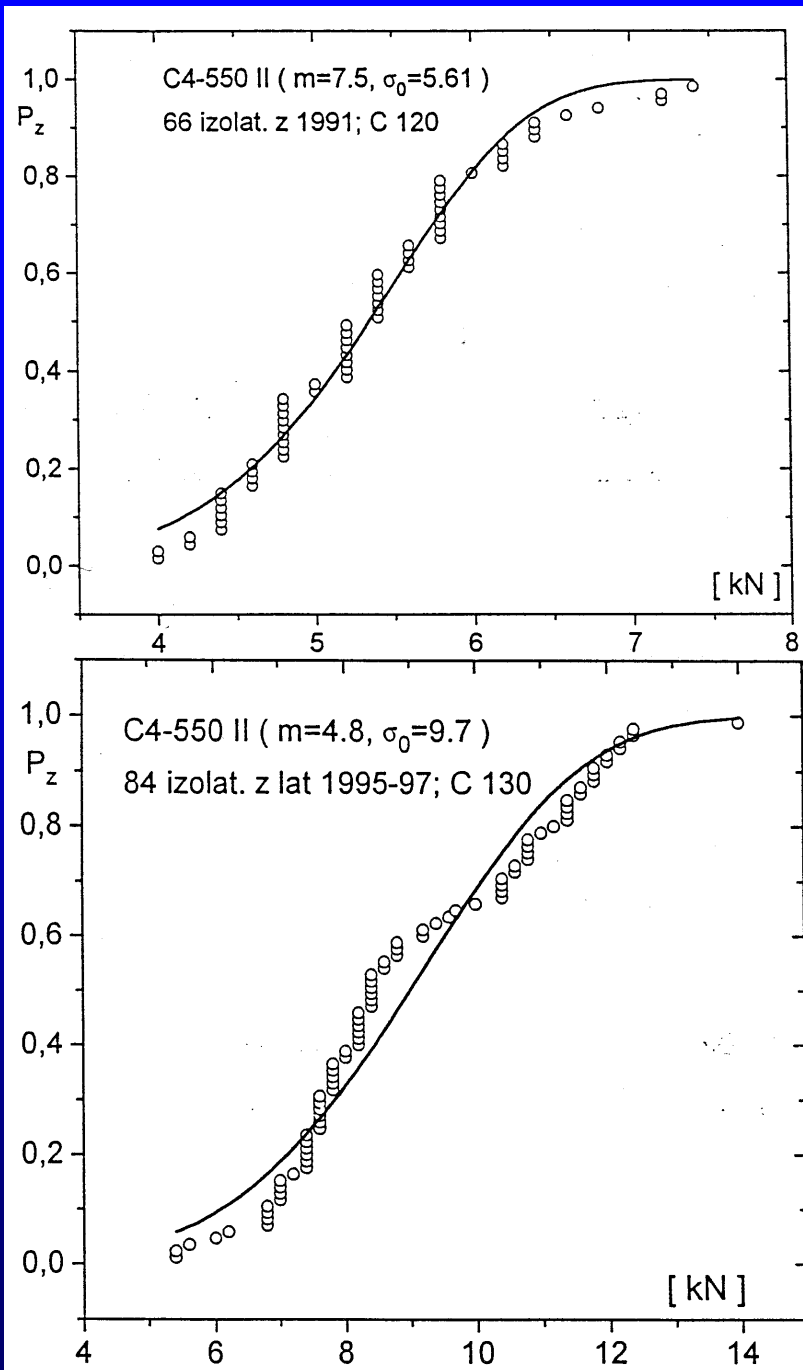


Rozkłady Gaussa obciążeń niszczących dla grup: 107 izolatorów LP 75/31W, 76 izolatorów LPZ 75/27W1 (wytrzymałość znamionowa 160 kN) oraz 20 izolatorów LP 60/5U (wytrz. znamion. 60 kN).

Rozkłady Weibulla siły niszczącej na zginanie dla dwóch grup izolatorów typu C4-550 II

U góry 66 izolatorów z tworzywa
C 120 ($\sigma_0=5,6$ kN, $m=7,5$)
Wartość średnia – **5,3 kN**
Rozrzut względny – 64%

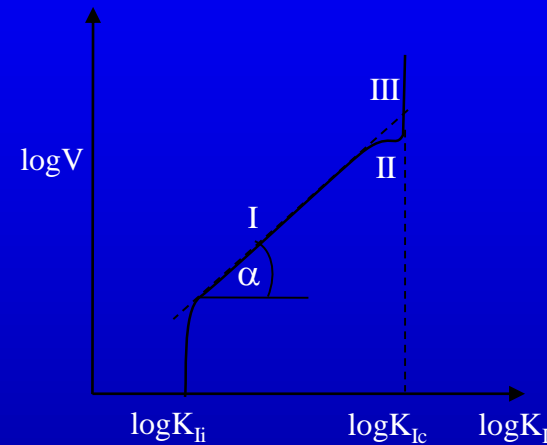
U dołu 84 izolatory z tworzywa
C 130 ($\sigma_0=9,7$ kN, $m=4,8$).
Wartość średnia – **9,0 kN**
Rozrzut względny – 95 (77)%



„Czas życia” wyrobów ceramicznych prognozowany jest z wykorzystaniem modelu powolnego wzrostu szczeliny. W oparciu o zależność współczynnika intensywności naprężeń K_I od prędkości wzrostu szczeliny:

$$V = \frac{da}{dt} = AK_I^n$$

$$\log V = \log A + n \log K_I$$



Parametr prędkości wzrostu pęknięć A oraz wykładnik n uzależnione są od rodzaju tworzywa, warunków badań, temperatury oraz otaczającego środowiska. Stąd muszą być one wyznaczone doświadczalnie.

Dla wyrobów ceramicznych opracowana została metoda oceny czasu eksploatacji, którego prognozowanie oparte jest na tzw. teście przeciążeniowym.

Prognozowanie „czasu życia” oparte na teście przeciążeniowym opisuje zależność minimalnego czasu do zniszczenia w funkcji naprężenia eksploatacyjnego σ_a i zakładając określone wartości przeciążeń σ_p/σ_a :

$$\log t_{\min} = \log B - 2 \log \sigma_a + (n - 2) \log \left(\frac{\sigma_p}{\sigma_a} \right)$$

Druga podstawowa zależność wiąże prognozowany czas zniszczenia z wybraną wartością prawdopodobieństwa, modułem Weibulla m i innymi parametrami prognozowania:

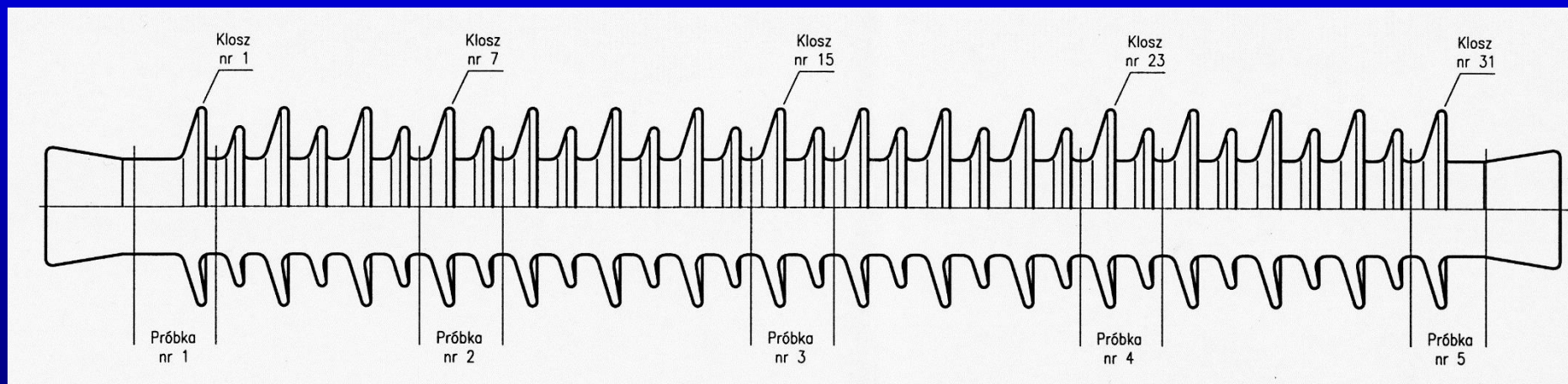
$$\log t_f = \frac{n-2}{m} \cdot \log P_i - n \log \sigma_a - \frac{n-2}{m} \cdot J + \log B$$

Celem wyznaczenia modułu Weibulla m i parametrów prognozowania J , n , B oraz innych pomocniczych, konieczne jest przeprowadzenie pomiarów mechanicznych na co najmniej czterech seriach próbek.

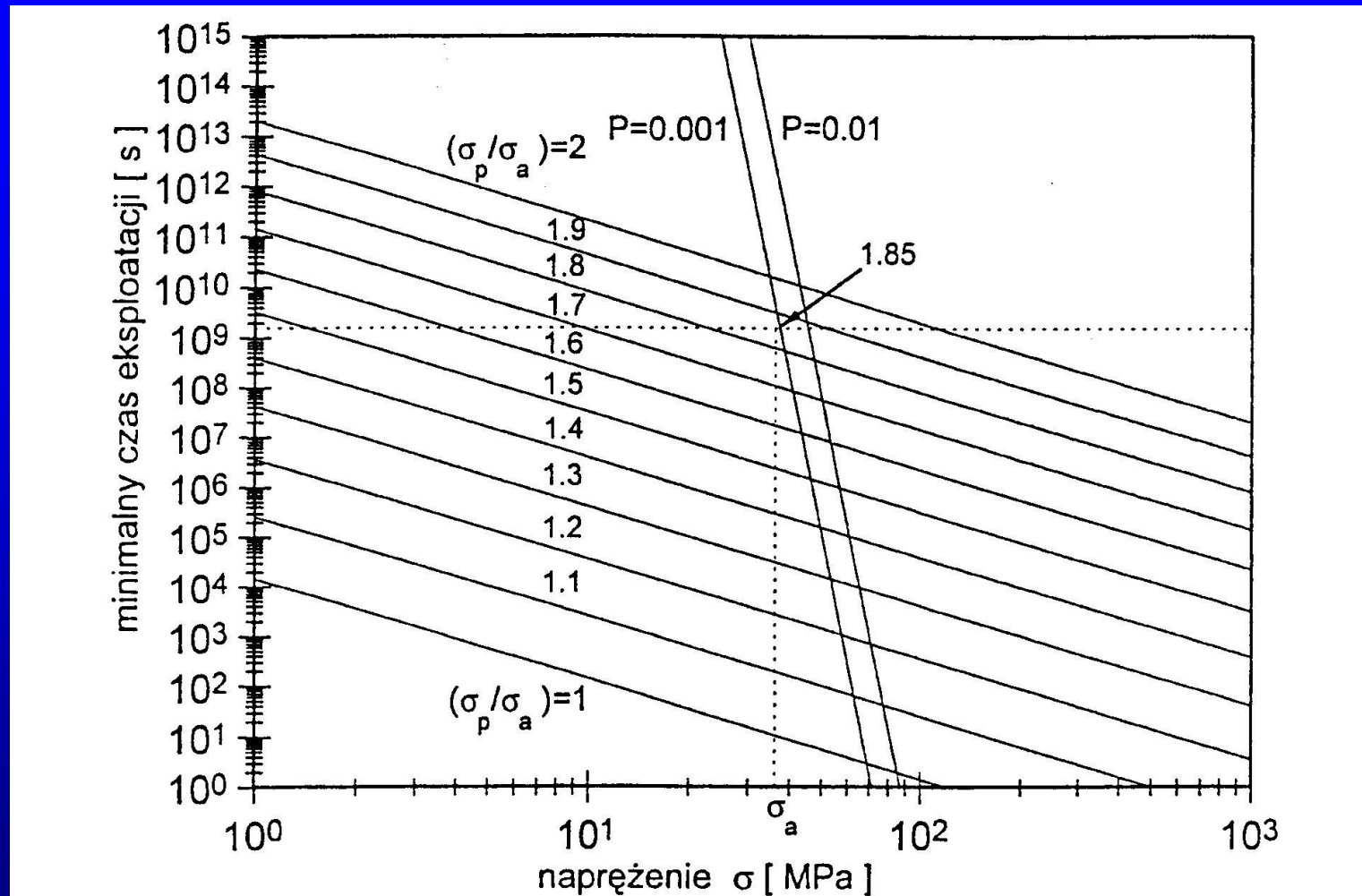
Niezbędne jest także wyznaczenie współczynnika K_{IC} .

Próbki do badań mechanicznych powinny mieć kształt prostopadłościenny i znormalizowane wymiary. Serie powinny liczyć po co najmniej 30 kształtek, które łamane są trójpunktowo, przy prędkościach odkształcania 0,001; 0,01; 0,1 oraz 1 mm/min.

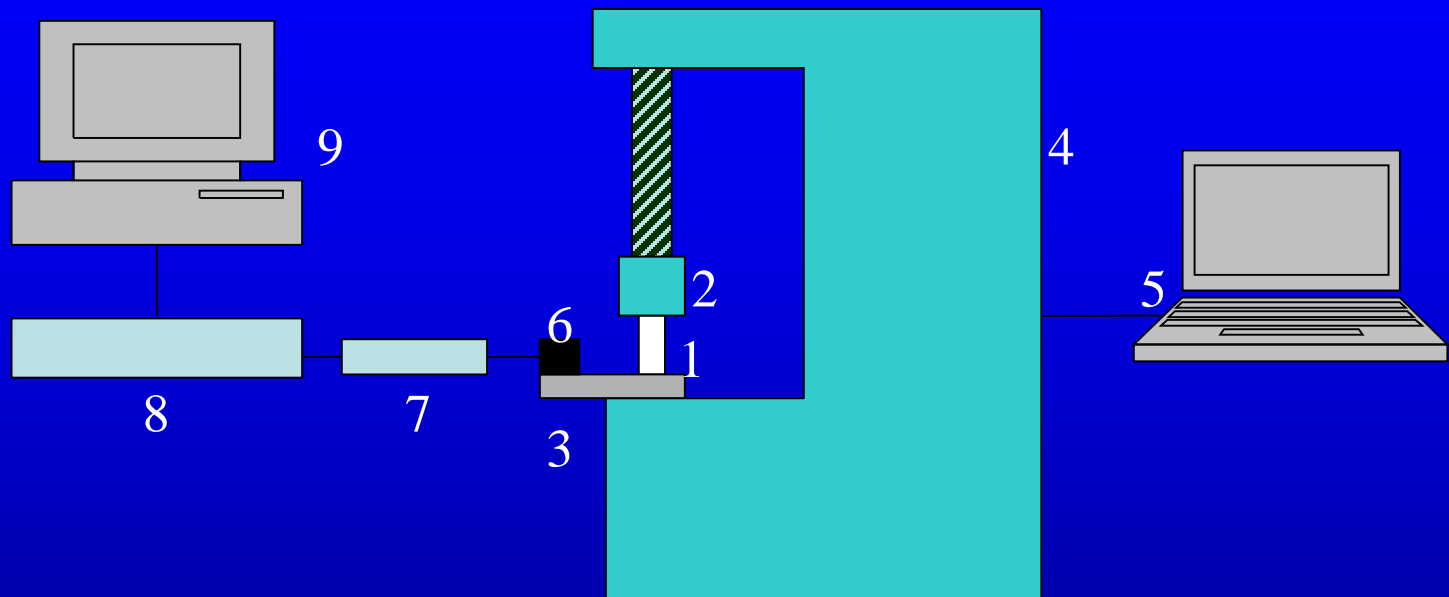
Kształtki wycięte zostały z pięciu fragmentów pnia izolatora liniowego.



Schemat podziału izolatora LP 75/31W na próbki



Wykres prognozowania „czasu życia” dla tworzywa rodzaju **C 130**
izolatora LP 75/31W



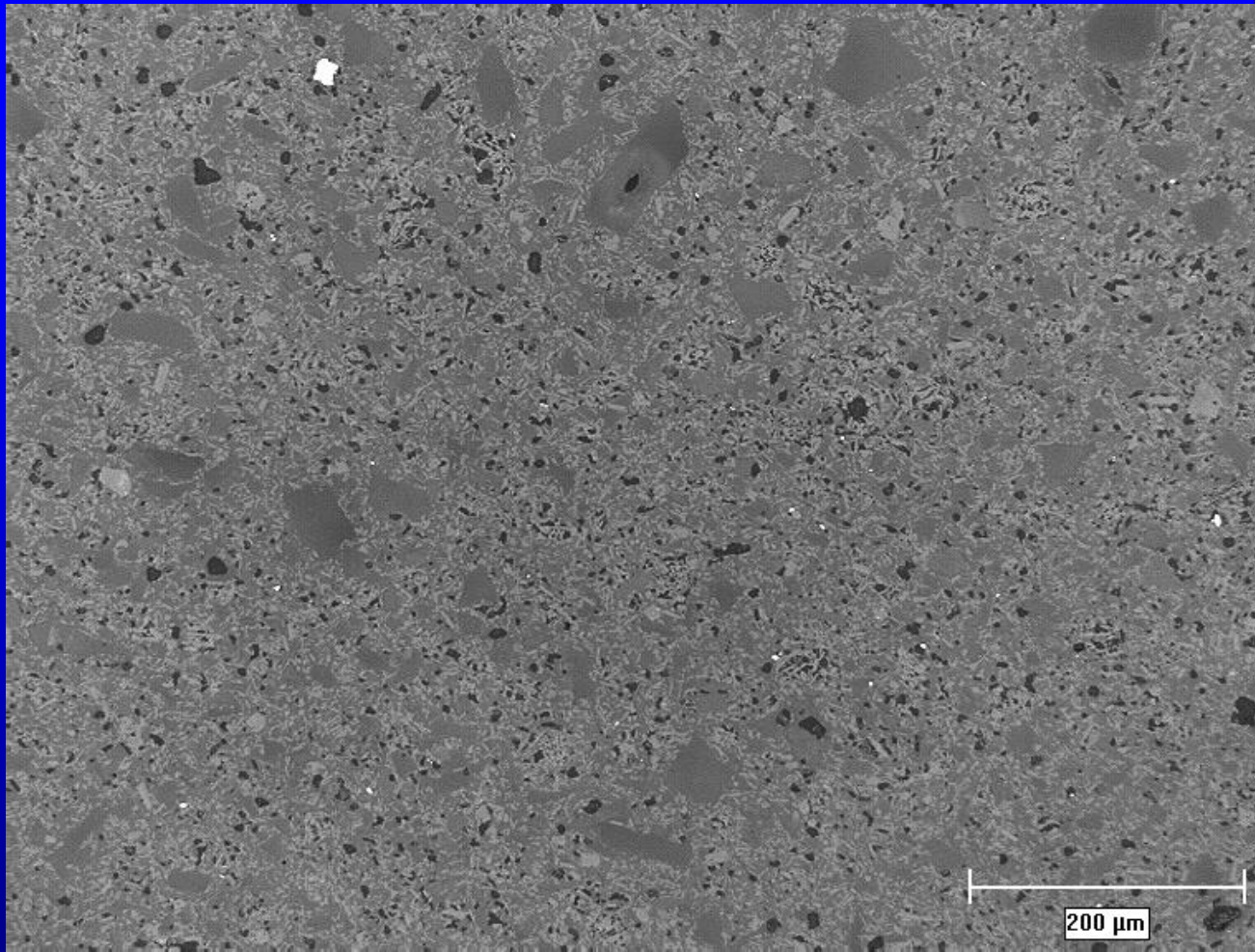
Schemat dwutorowego układu pomiarowego do mechaniczno-akustycznych badań próbek

1 – kształtka ceramiczna, 2 – trawersa maszyny wytrzymałościowej, 3 – stalowa podstawa pełniąca funkcję falowodu akustycznego, 4 – maszyna wytrzymałościowa INSTRON 3382, 5 – komputer sterujący pracą maszyny, 6 – przetwornik EA (szerokopasmowy typu WD PAC), 7 – przedwzmacniacz, 8 – analizator EA, 9 – komputer rejestrujący deskryptory EA.

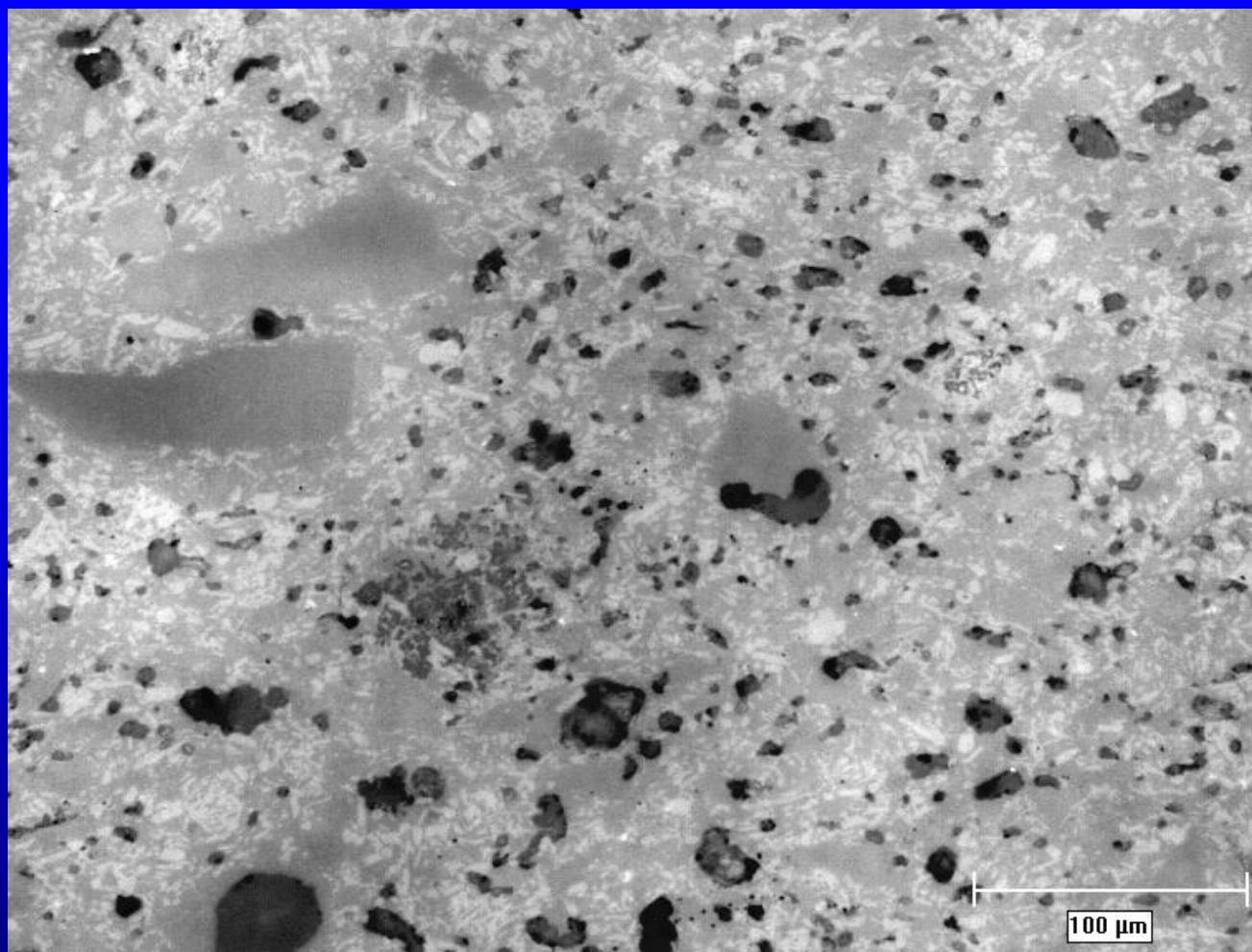


Układ pomiarowy do mechaniczno-akustycznych badań próbek

1 – analizator EA, 2 – szerokopasmowy przetwornik sygnałów EA, 3 – elementy mocujące próbkę.



Obraz krajowego tworzywa rodzaju **C 130** po wstępnym etapie degradacji, w powiększeniu 100 razy. Próbka obciążana do 200 MPa. Wyseparowaniu i wykruszeniu uległa niemal cała zawartość słuczki i zdecydowana większość ziarn kwarcu. Faza mulitowa i korundowa pozostały nienaruszone.



Obraz krajowego tworzywa rodzaju **C 130** próbki obciążanej do 728 MPa, w powiększeniu 200 razy. Widoczne są zaawansowane efekty podkrytycznej degradacji struktury w postaci dużych wykruszeń wydzieleń mulitu i spękania małych aglomeratów korundu. Po drobinach stłuczki i niemal wszystkich reliktach kwarcowych pozostały czarne pola. Brak jest uszkodzeń osnowy.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

- Procesy starzeniowe w zasadniczy sposób wpływają na trwałość i niezawodność porcelanowych tworzyw elektrotechnicznych.
- Procesy degradacji są konsekwencją zarówno obciążeń eksploatacyjnych, jak i naprężeń własnych (wewnętrznych) w czerepie.
- Degradacja zachodzi trójetapowo, lecz występują duże różnice w odporności na procesy starzeniowe tworzyw porcelanowych różnego rodzaju i o różnej budowie fazowej czerepu.

- Na podstawie szeregu badań oraz wieloletnich doświadczeń eksploatacyjnych, „czas życia” izolatorów przyjąć można na poziomie do 20 lat dla tworzywa rodzaju C 110, około 35 lat dla C 120 oraz około 50 lat dla C 130.
- Najwyższy poziom trwałości i niezawodności tworzywa wysokoglinowego o dużej wytrzymałości rodzaju C 130 jest konsekwencją chemicznego, dyspersyjnego oraz włóknistego wzmocnienia czerepu.
- Do produkcji odpowiedzialnych elementów elektroizolacyjnych WN i NN zdecydowanie zalecane jest wykorzystanie elektroporcelany rodzaju C 130.

The image shows a series of high-voltage power line towers (pylons) stretching across the horizon. The towers are silhouetted against a sky with soft, warm colors from a sunset or sunrise, transitioning from orange near the horizon to a pale blue at the top. The sky is filled with scattered, dark clouds. The power lines are visible as thin, dark lines crisscrossing the sky. The foreground is dark, suggesting a field or a road. The overall mood is serene and industrial.

DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ!