



## 基于硅橡胶基可加工前驱体的低温烧结 $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$ 玻璃陶瓷

李鹏虎 金海云 刘怀东 王昭 高乃奎

### Low-temperature sintering of $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$ glass ceramics with machinable precursor based on silicone rubber

LI Penghu, JIN Haiyun, LIU Huaidong, WANG Zhao, GAO Naikui

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221027.001>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 硅烷化多壁碳纳米管/硅橡胶复合材料的制备和介电性能

Preparation and dielectric properties of silanized multi-walled carbon nanotubes/silicone rubber composites  
复合材料学报. 2020, 37(7): 1675–1683 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191113.004>

#### $\text{ZrO}_2$ /聚偏氟乙烯复合材料介电性能及松弛行为

Dielectric properties and relaxation behavior of  $\text{ZrO}_2$ /polyvinylidene fluoride composites  
复合材料学报. 2019, 36(9): 2051–2058 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181218.002>

#### 基于界面结构调控硅粒子/聚偏氟乙烯复合材料介电性能

Tailoring the dielectric properties of silicone particles/poly(vinylidene fluoride) composites based on interface structures  
复合材料学报. 2020, 37(9): 2137–2143 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200210.001>

#### $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 和 $\text{La}_2\text{O}_3$ 对 $\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26}\text{TiO}_3-\text{MgTiO}_3$ 复合陶瓷介电性能的影响

Effects of  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  on dielectric properties of  $\text{Ca}_{0.61}\text{Nd}_{0.26}\text{TiO}_3-\text{MgTiO}_3$  composite ceramics  
复合材料学报. 2017, 34(4): 859–864 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160612.003>

#### $\text{Al}_2\text{O}_3$ 掺杂 $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$ 陶瓷的制备及性能表征

Preparation and properties characterization of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  doping  $\text{BaTi}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_3$  ceramics  
复合材料学报. 2018, 35(3): 647–652 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170519.003>

#### 液态SiBCN前驱体转化陶瓷的抗氧化性能及机制

Oxidation behavior and mechanism of SiBCN ceramics derived from liquid polymer precursor  
复合材料学报. 2019, 36(4): 905–913 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180827.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20221027.001

# 基于硅橡胶基可加工前驱体的低温烧结 CaZnSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 玻璃陶瓷



分享本文

李鹏虎, 金海云\*, 刘怀东, 王昭, 高乃奎

(西安交通大学 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

**摘要:** 陶瓷材料的应用由于其烧结温度高、加工性能差而受到限制。以斜方硅钙石作为成瓷填料, 低熔点玻璃粉作为助熔剂, 纳米 SiO<sub>2</sub> 作为补强剂, 制备了硅橡胶基可陶瓷化复合材料。将这种复合材料作为可加工前驱体, 在 1 000°C 进行 CaZnSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 玻璃陶瓷的烧结。研究了硅橡胶的质量分数和玻璃粉的含量对陶瓷材料力学性能的影响, 研究了 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为辅助助熔剂对陶瓷材料显微形貌、弯曲强度和介电性能的影响。结果表明: 随着硅橡胶质量分数的减小或者玻璃粉含量的增加, 陶瓷试样的弯曲强度先增大后减小。不加入 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时, 经过 1 000°C 烧结形成的陶瓷材料弯曲强度可以达到 90.54 MPa, 线性收缩率仅为 15%。而适量的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不仅可以提高显微形貌的致密度, 使弯曲强度提高至 110.48 MPa, 还能够显著降低陶瓷材料在高温环境下的工频损耗, 并且提高材料的工频击穿场强。本文制备的前驱体具有良好的加工性能, 可以完成不同尺寸、不同形状的陶瓷材料的烧结。

**关键词:** 可陶瓷化复合材料; 可加工前驱体; 玻璃陶瓷; 显微形貌; 介电性能

中图分类号:TQ174; TQ333 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2023)08-4813-08

## Low-temperature sintering of CaZnSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> glass ceramics with machinable precursor based on silicone rubber

LI Penghu, JIN Haiyun\*, LIU Huaidong, WANG Zhao, GAO Naikui

(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** The applications of ceramics are limited by their high sintering temperatures and poor processability. The ceramizable silicone rubber composites were prepared using kilchoanite as a ceramic filler, low-melting-point glass frit as a flux, and nano SiO<sub>2</sub> as a reinforcing agent. The CaZnSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> glass ceramics were sintered at 1 000°C using the ceramizable composites as machinable precursors. The effect of the mass fraction of silicone rubber and the content of glass frit on the mechanical properties of the ceramics was studied. The effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a secondary flux on the microstructure, flexural strength and dielectric properties of the ceramics was investigated. The results show that the flexural strength of the ceramic samples increase first and then decrease with reducing the mass fraction of silicone rubber or increasing the content of glass frit. The maximum flexural strength of the ceramic samples without Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered at 1 000°C is 90.54 MPa, and the linear contraction is only 15%. A proper content of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> not only improve the density of microstructure and increase the flexural strength to 110.48 MPa, but also decrease the tanδ of the ceramics at power frequency and high temperature obviously, and improve the breakdown strength of the ceramics at power frequency. The precursors in this study have a good processability and could complete the sintering of ceramics with different sizes and shapes.

**Keywords:** ceramizable composites; machinable precursors; glass ceramics; microstructure; dielectric properties

收稿日期: 2022-09-05; 修回日期: 2022-10-06; 录用日期: 2022-10-08; 网络首发时间: 2022-10-27 13:38:14

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221027.001>

基金项目: 国家自然科学基金(52272073)

National Natural Science Foundation of China (52272073)

通信作者: 金海云, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为电介质与绝缘材料 E-mail: [hyjin@mail.xjtu.edu.cn](mailto:hyjin@mail.xjtu.edu.cn)引用格式: 李鹏虎, 金海云, 刘怀东, 等. 基于硅橡胶基可加工前驱体的低温烧结 CaZnSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 玻璃陶瓷 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(8): 4813-4820.LI Penghu, JIN Haiyun, LIU Huaidong, et al. Low-temperature sintering of CaZnSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> glass ceramics with machinable precursor based on silicone rubber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(8): 4813-4820(in Chinese).

陶瓷材料的应用由于其烧结温度高、加工性能差而受到限制。硅橡胶基可陶瓷化复合材料在常温下具有良好的加工性能，而在高温下可以转化为陶瓷材料<sup>[1-2]</sup>。因此将硅橡胶基可陶瓷化复合材料作为可加工前驱体，可以解决陶瓷材料的加工问题。硅橡胶基可陶瓷化复合材料一般由硅橡胶基体、成瓷填料、低熔点助熔剂、补强剂等成分组成<sup>[3-5]</sup>。由于低熔点助熔剂可以在较低温度下形成液相，材料的成瓷温度也要低于传统陶瓷材料，可以在1000℃以下烧结成瓷<sup>[6-10]</sup>。目前国内外学者已经对可陶瓷化复合材料的陶瓷化过程与机制<sup>[11-14]</sup>、配方工艺与性能<sup>[15-20]</sup>进行了大量研究。然而，以往的研究只是将可陶瓷化复合材料作为一种耐火阻燃材料，烧结后所形成的陶瓷层只需起到临时防火的作用即可，对陶瓷层的力学强度几乎没有要求，导致烧结后陶瓷材料的力学强度较低，弯曲强度一般不超过30 MPa<sup>[11-13]</sup>。

如果能够提高烧结后陶瓷材料的力学强度，那么这种陶瓷材料就可以应用于母线等输电设备的绝缘结构，具有前驱体易于加工成型、烧结温度低等优势。研究发现，纳米SiO<sub>2</sub>在某些陶瓷相的形成和提高强度方面具有重要作用<sup>[21-22]</sup>。此外低熔点助熔剂被认为是复合材料可以在较低温度下烧结成瓷的关键。助熔剂在低温下熔融形成液相，可以在硅橡胶基体分解时阻止无机填料的流失，并且随着温度升高与成瓷填料反应，形成玻璃相和陶瓷相的连接结构，降低了陶瓷化所需温度，同时提高了陶瓷材料的强度<sup>[23-26]</sup>。但是单一的助熔剂对陶瓷材料的强度提升是有限的，过量的助熔剂反而可能降低陶瓷材料的力学强度。

本文提出了一种具有可加工前驱体、低烧结温度和高力学强度的CaZnSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>玻璃陶瓷。为此使用硅橡胶基可陶瓷化复合材料作为低温烧结CaZnSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>玻璃陶瓷的可加工前驱体，研究了前驱体中硅橡胶比例和低熔点玻璃粉含量对陶瓷材料弯曲强度的影响。并且使用Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为辅助助熔剂进一步提高了陶瓷材料的力学强度，研究了Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对陶瓷材料介电性能的影响。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料

采用甲基乙烯基硅橡胶作为基体，实验原料为不含任何额外成分的生胶。成瓷填料为斜方硅钙石(Kilchoanite)，化学式Ca<sub>24</sub>Si<sub>16</sub>O<sub>56</sub>，粒径18 μm。

低熔点助熔剂采用市售玻璃粉，熔融温度为450℃，玻璃粉的成分(以质量分数计)为43.58%的ZnO、27.64%的SiO<sub>2</sub>和28.78%的其他成分(TiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、K<sub>2</sub>O、CaO)。纳米SiO<sub>2</sub>作为补强剂，既可以提高复合材料的力学性能，保证其加工性，又可以参与陶瓷化反应提高陶瓷试样的力学强度。羟基硅油用于解决纳米SiO<sub>2</sub>与硅橡胶基体的“结构化”问题，用量约为纳米SiO<sub>2</sub>质量的15%。“结构化”是指纳米SiO<sub>2</sub>与硅橡胶分子链结合，导致硅橡胶变硬加工性能变差，羟基硅油可以通过主动与纳米SiO<sub>2</sub>表面的活性羟基结合，抑制纳米SiO<sub>2</sub>和硅橡胶之间的结构化作用，改善硅橡胶的加工性能。硫化剂采用2,4-二氯过氧苯甲酰(DCBP)，用量约为硅橡胶质量的1.5%。

### 1.2 试样制备

使用转矩流变仪对上述原料进行混炼，混炼过程中适当升温使原料混炼更加均匀，最后加入硫化剂时保证温度不超过60℃，防止硫化剂提前分解反应。将混炼好的胶料放置于厚度2 mm的模具中，使用平板硫化机进行热压硫化，温度130℃，压强15 MPa，时间10 min，得到硅橡胶基可陶瓷化复合材料。针对前驱体中硅橡胶的比例和玻璃粉的含量这两个方面的研究内容，复合材料中主要成分的质量比例如表1所示。其中S1~S6保持无机填料之间的比例不变，而不断降低硅橡胶的质量分数；G1~G6则是在G2(与S3配方相同)的基础上改变了玻璃粉的含量。

将复合材料裁剪成长80 mm、宽10 mm、厚2 mm的条形试样及直径13 mm、厚2 mm的圆形试样，在马弗炉中进行陶瓷试样的烧结，分别用于弯曲强度和介电性能的测试。使用氧化铝粉埋烧，可以在提供压力的同时使试样受热均匀，保证陶瓷试样足够平整以满足相关性能的测试标准。烧结的温度程序如图1所示，奇数代表升温阶段，偶数代表恒温阶段，最终的烧结温度为1000℃。其中4、6、8这3个恒温阶段是为了硅橡胶的平稳分解与气体排出。该温度程序是基于复合材料的热重分析结果所确定的，详细内容见文献[21]。

### 1.3 性能表征

将烧结前的试样长度80 mm作为基准，计算烧结后的线性收缩率。使用中国美特斯公司的CMT4503型电子万能试验机测试陶瓷试样的弯曲强度，采用三点弯曲法，试验跨距30 mm，载荷

表 1 硅橡胶基可陶瓷化复合材料的配方  
Table 1 Formula of ceramizable silicone rubber composites

Sample	Mass ratio/g				$W_x/\text{wt\%}$
	Silicone rubber	Kilchoanite	Glass frit	Nano SiO <sub>2</sub>	
S1	100	50	30	30	47.62
S2	100	100	60	60	31.25
S3	100	117	70	70	28.04
S4	100	133	80	80	25.42
S5	100	150	90	90	23.26
S6	100	200	120	120	18.52
G1	100	117	65	70	18.47
G2	100	117	70	70	19.61
G3	100	117	75	70	20.72
G4	100	117	80	70	21.80
G5	100	117	90	70	23.87
G6	100	117	100	70	25.84

Note:  $W_x$ —Mass fraction of silicone rubber for S1~S6 and the mass fraction of glass frit for G1~G6.

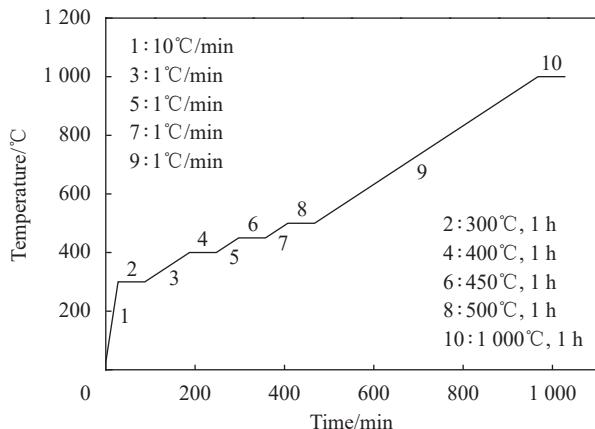


图 1 陶瓷试样的烧结温度程序

Fig. 1 Sintering temperature program of the ceramic samples

速度 2 mm/min。使用日本 KEYENCE 公司的 VE-9800 S 型扫描电子显微镜 (SEM) 对陶瓷表面的显微形貌进行表征。使用德国 BRUKER 公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对成瓷填料斜方硅钙石和烧结后的陶瓷试样进行 XRD 测试，分析晶相变化。使用德国 NOVOCONTROL 公司的 Concept 80 宽带介电测试系统对陶瓷材料在 0~100°C 的相对介电常数  $\epsilon_r$  和介质损耗角正切值  $\tan\delta$  进行测试，频率为工频 50 Hz。使用国产电气强度测试系统测量陶瓷试样在室温下的工频击穿场强，每个试样取 6 个有效值进行两参数的 Weibull 分布拟合，以 63.2% 击穿概率下的场强作为材料的击穿场强。

## 2 结果与讨论

将表 1 中的复合材料 S1~S6 在 1 000°C 进行陶

瓷试样的烧结，陶瓷试样的弯曲强度和线性收缩率如图 2 和图 3 所示。随着硅橡胶比例的减少，陶瓷试样的弯曲强度先增大后减小，而线性收缩率则一直减小。当硅橡胶质量分数为 28.04% 时，弯曲强度可以达到 90.54 MPa，此时的线性收缩率为 15%。因此，在保持无机填料之间的比例不变时，当硅橡胶质量分数为 28% 左右时，陶瓷试样的弯曲强度达到最高。基于上述结果，第一阶段的最佳配方为 S3。以 S3(G2) 配方为基础，改变玻璃粉的含量，将表 1 中的复合材料 G1~G6 在 1 000°C 进行陶瓷试样的烧结。陶瓷试样的弯曲强度和线性收缩率如图 4 和图 5 所示。可以看出，当玻璃粉质量分数为 19.61% 时，陶瓷试样的弯曲强度达到最大，即 90.54 MPa；之后随着玻璃粉含量的增加，陶瓷试样的弯曲强度开始显著下降。另外，在 S3(G2) 配方的基础上改变玻璃粉含量时，对线性收缩率的影响很小，陶瓷试样的线性收缩率基本维持在 15% 左右。

从上述实验结果可以发现，不论是随着硅橡胶比例的减少，还是玻璃粉含量的增加，陶瓷试样的弯曲强度都会出现下降趋势。玻璃粉作为低熔点助熔剂，在陶瓷化过程中形成的液相有两个作用：一是与其他无机成分反应形成陶瓷相；二是形成玻璃相填充陶瓷相的空隙。因此当玻璃粉含量较少时，随着玻璃粉含量的增加，陶瓷试样的致密度和强度都会有所提高<sup>[26]</sup>。但是玻璃粉在 450°C 左右熔融产生液相，由于液相中金属离子的催化作用导致硅橡胶分解温度降低，玻璃粉产生液相的过程与硅橡胶基体的分解过程基本是同

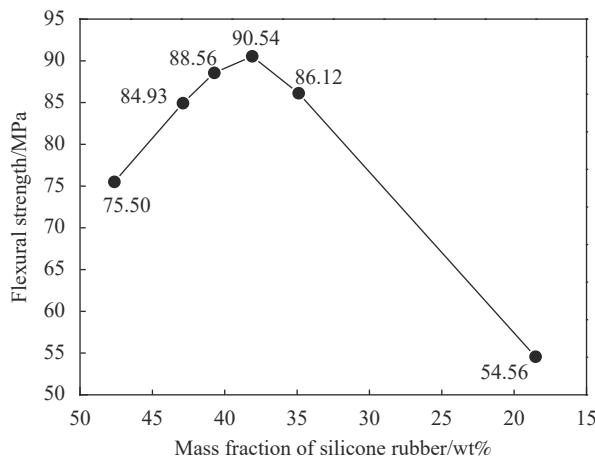


图2 不同硅橡胶含量下陶瓷试样的弯曲强度

Fig. 2 Flexural strength of ceramic samples with different mass fraction of silicon rubber

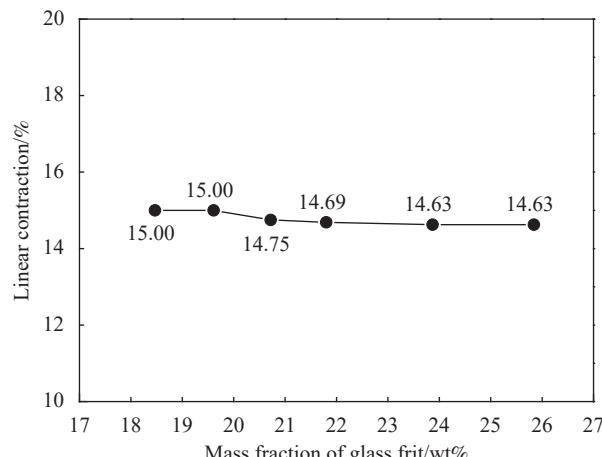


图5 不同玻璃粉含量下陶瓷试样的线性收缩率

Fig. 5 Linear contraction of ceramic samples with different mass fraction of glass frit

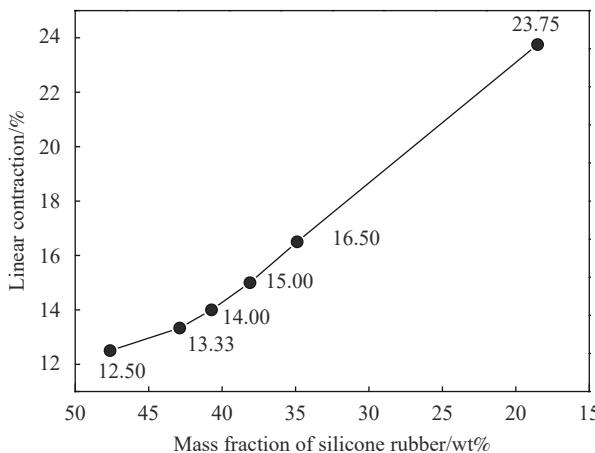


图3 不同硅橡胶含量下陶瓷试样的线性收缩率

Fig. 3 Linear contraction of ceramic samples with different mass fraction of silicon rubber

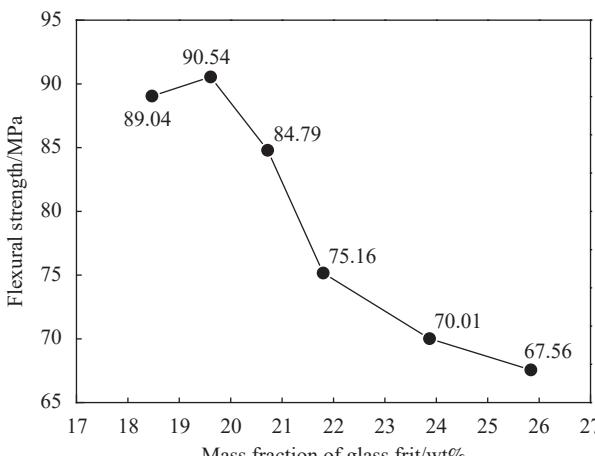


图4 不同玻璃粉含量下陶瓷试样的弯曲强度

Fig. 4 Flexural strength of ceramic samples with different mass fraction of glass frit

时进行的<sup>[21]</sup>，如果玻璃粉含量相对于硅橡胶基体含量增加的过度，导致试样烧结过程中产生了过量的液相，那么硅橡胶基体分解时产生的气体无法顺利排出，就会导致陶瓷试样的强度下降。

综上所述，当试样中不加入  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  时，以陶瓷试样的弯曲强度为标准，表1的S3或G2配方即为最佳配方。该配方在  $1000^\circ\text{C}$  烧结得到的陶瓷材料的弯曲强度为  $90.54 \text{ MPa}$ ，线性收缩率仅为  $15\%$ ，已经具有较高的力学强度。并且该配方的复合材料具有良好的加工性能，作为前驱体可以剪切成不同尺寸、不同形状并完成陶瓷材料的烧结，试样照片如图6所示。可以看出，虽然烧结后的陶瓷试样尺寸相对于烧结前的可加工前驱体具有一定程度的收缩，但是形状基本保持一致，并且收缩率可控。

为了进一步提高陶瓷材料的力学强度，在上述 S3(G2) 配方的基础上加入了  $30 \text{ g}$ (硅橡胶以  $100 \text{ g}$  计) 的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ，在  $1000^\circ\text{C}$  烧结后进行线性收缩率的计算和陶瓷试样弯曲强度的测试。此时陶瓷试样的弯曲强度为  $110.48 \text{ MPa}$ ，相对于不加入  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的  $90.54 \text{ MPa}$  增加了约  $22\%$ ；线性收缩率为  $16.88\%$ ，仅增加了  $1.88\%$ 。此外，如果将  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的含量降低为  $20 \text{ g}$ ，则陶瓷试样的弯曲强度降低为  $99.72 \text{ MPa}$ ；如果将  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的含量提高为  $40 \text{ g}$ ，则弯曲强度降低为  $92.61 \text{ MPa}$ 。因此  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的最佳含量为  $30 \text{ g}$  左右，下文中添加  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的陶瓷试样其添加量均为  $30 \text{ g}$ 。

对上述不添加  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  与添加  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的陶瓷试样进行 XRD 测试，并与成瓷填料斜方硅钙石的

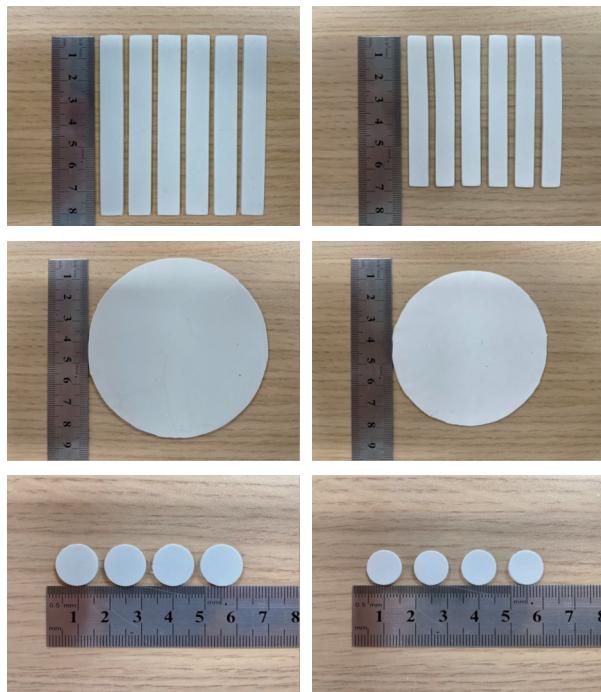


图 6 可加工前驱体(左)和陶瓷试样(右)的照片

Fig. 6 Photos of machinable precursors (left) and ceramic samples (right)

XRD 曲线进行对比，结果如图 7 所示。陶瓷试样中的主要晶体钙锌辉石 (Petedunnite)，化学式为  $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$ ，基本涵盖了陶瓷试样 XRD 曲线的大部分衍射峰。剩余的衍射峰强度很弱，可以忽略。钙锌辉石作为陶瓷试样中陶瓷相的主要成分，是由斜方硅钙石、玻璃粉和纳米  $\text{SiO}_2$  共同反应生成的。复合材料的陶瓷化过程大致如下：玻璃粉熔融产生大量液相，并催化硅橡胶进行分解，之后随着温度的升高，液态的玻璃粉与斜方硅钙石和纳米  $\text{SiO}_2$  发生一系列反应并生成钙锌辉石，冷却后最终形成玻璃相和陶瓷相互连接的结构<sup>[21]</sup>。而  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的加入并没有改变陶瓷试样的晶相物质，由于不添加  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  与添加  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的陶瓷试样 XRD 曲线基本一致，这说明 Bi 元素最终保留在了玻璃相中而没有进入晶相。

图 8 是不添加  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  与添加  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的陶瓷试样的表面显微形貌，试样表面没有进行打磨或者腐蚀处理。可以看出，由于在玻璃陶瓷中加入了较多的液相物质，烧结后形成的玻璃相也较多，形成了一种玻璃相包覆粘连陶瓷相的结构。添加  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的陶瓷试样比不添加  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的陶瓷试样具有更致密的显微结构。不添加  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的陶瓷试样的显微结构含有较多碎小的颗粒状结构，并且颗粒

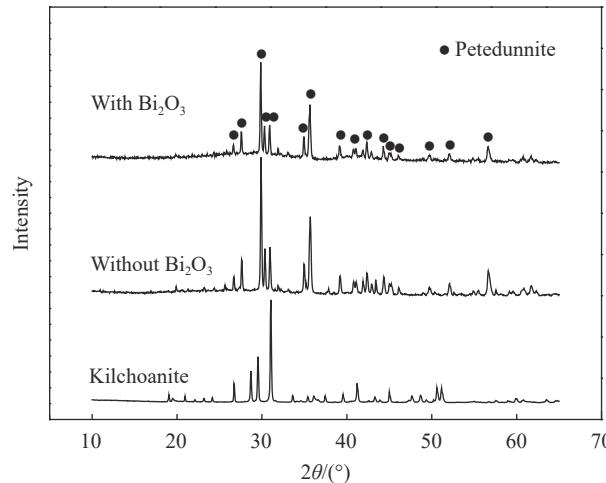


图 7 陶瓷试样与斜方硅钙石的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of the ceramic samples and kilchoanite

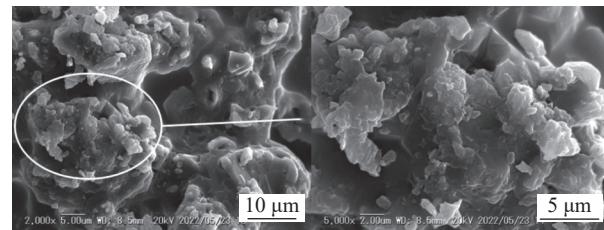
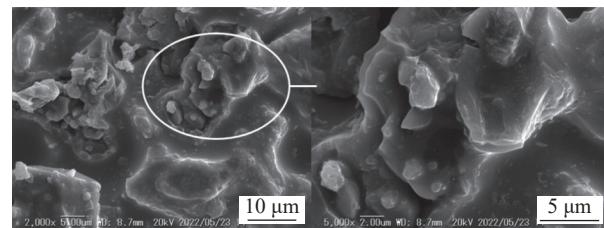
(a) Ceramic sample without  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (b) Ceramic sample with  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 

图 8 陶瓷试样的表面 SEM 图像

Fig. 8 SEM images of surface microstructure of the ceramic samples

之间仅有少量玻璃相连接。而添加  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的陶瓷试样的显微结构则更完整致密，同时有更多的玻璃相覆盖晶粒，因此添加  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的陶瓷试样具有更高的力学强度。

值得注意的是，在 S3(G2) 配方的基础上加入 30 g 的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  后，配方中的助熔剂总量达到了 100 g。这和 G6 配方的助熔剂总量实际是一样的，但是 G6 配方烧结所得的陶瓷试样弯曲强度仅有 67.56 MPa，而添加  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的陶瓷试样弯曲强度高达 110.48 MPa。二者的区别在于前者的助熔剂全部为低熔点玻璃粉，后者则为 70 g 的玻璃粉和 30 g 的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 。过量玻璃粉导致陶瓷试样强度下降的原因上文中已经进行了解释，而  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  能够增

强陶瓷试样力学强度的原因作者也已经做过研究，详细内容见文献[27]。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 既不会过早地产生液相从而影响硅橡胶的分解与排气过程，也不会改变烧结后材料中陶瓷相的物质。同时作为辅助助熔剂， $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 还能够在陶瓷相形成后补充形成更多的液相，进一步填充陶瓷相的空隙，使材料进一步收缩，同时使晶粒的连接更紧密<sup>[27]</sup>。综上所述， $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 有效提高了陶瓷试样的致密度和强度。

如果将本文中的陶瓷材料用于电力设备的绝缘结构，则需考察材料在工频(50 Hz)下的介电性能。测试了材料的工频介电性能随温度的变化，如图9所示，介电常数 $\epsilon_r$ 和介电损耗 $\tan\delta$ 均随温度升高而逐渐增大。同时， $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的加入提高了介电常数，还减小了材料的损耗，尤其是有效地抑制了高温下材料损耗的增加。本文所制备的 $\text{CaZnSi}_2\text{O}_6$ 玻璃陶瓷含有较多的玻璃相，在晶相之间形成了离子通道，而玻璃相中含有 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 等离子，这些离子既是电导过程中的载流子，同

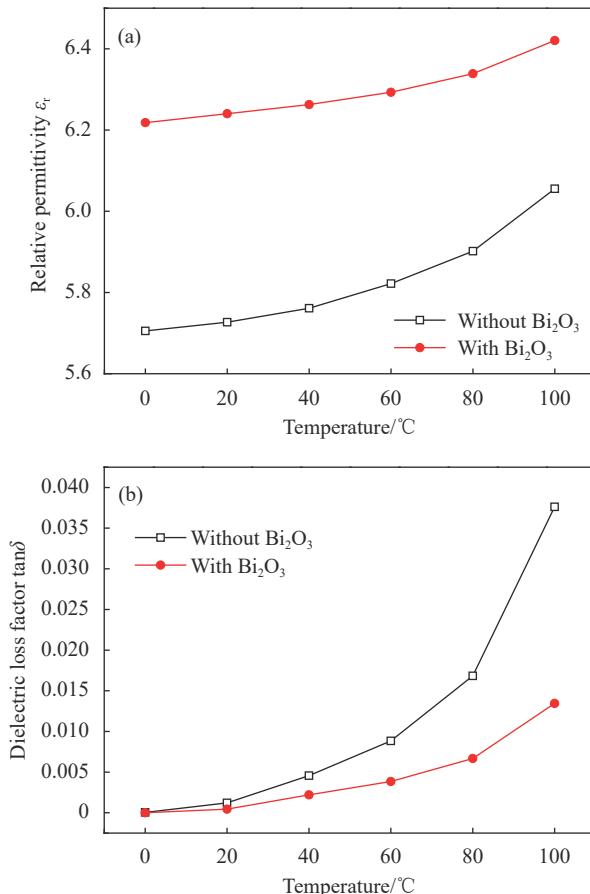


图9 温度对陶瓷试样工频介电性能的影响

Fig. 9 Effect of temperature on dielectric properties of the ceramic samples at power frequency

时也通过热离子极化过程一定程度上增加了介电常数和损耗。因此，玻璃陶瓷的工频介电常数主要由电子位移极化、离子位移极化和热离子极化贡献，而工频损耗主要由电导损耗和热离子极化造成的松弛损耗组成。根据上文的分析结果，Bi元素最终保留在玻璃相中，而 $\text{Bi}^{3+}$ 本身半径较大，难以迁移，并且能够更有效地对玻璃相中的载流子进行散射，大幅降低载流子的迁移率从而降低材料的电导，有效抑制了离子电导随温度上升而增大的趋势。同时，热离子极化也由于相同的原因受到抑制，使电导损耗和松弛损耗同时减小，因此Bi的加入能够减小材料的工频损耗，并且抑制高温损耗的增加。另一方面，加入 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 后介电常数的数值虽然有所增加，但是介电常数随温度上升而增加的趋势却有所减缓。 $\text{Bi}$ 元素减缓介电常数增加趋势的原因在于对热离子极化的抑制，而介电常数的增加则是由于 $\text{Bi}^{3+}$ 本身半径较大，能够提供更大的电子位移极化率和离子位移极化率。

另外，对不添加 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 与添加 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的陶瓷试样进行了室温下的工频击穿测试，结果如图10所示。不添加 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的陶瓷试样的工频击穿场强为22.54 kV/mm，而添加 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的陶瓷试样的工频击穿场强为28.12 kV/mm，提高了约25%。 $\text{Bi}$ 元素提高击穿场强的机制实际上与其抑制电导的机制是类似的，这里不再赘述。

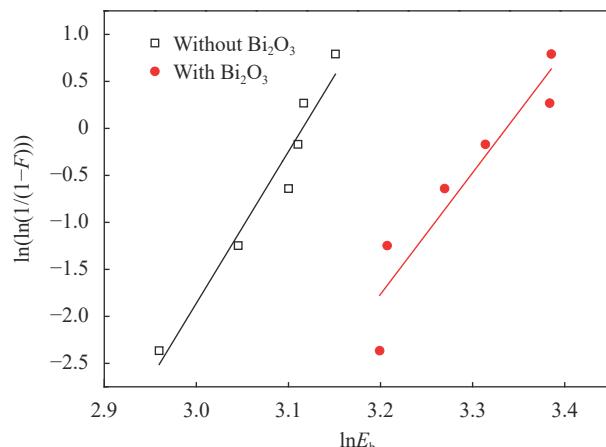


Fig. 10 Weibull distribution of breakdown strength of the ceramic samples at power frequency  
F—Distribution probability;  $E_b$ —Breakdown strength

### 3 结论

(1) 使用硅橡胶基可陶瓷化复合材料作为低温

烧结玻璃陶瓷的可加工前驱体，成功制备了具有低烧结温度和高力学强度的CaZnSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>玻璃陶瓷。前驱体具有良好的加工性能，可以剪切成不同尺寸、不同形状并完成陶瓷材料的烧结。

(2) 通过加入适量的Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为辅助助熔剂，提高了陶瓷的致密度和力学强度，弯曲强度由90.54 MPa提升至110.48 MPa，提高了约22%，同时线性收缩率仅增加了1.88%。

(3) Bi元素保留在玻璃相中，没有改变陶瓷的晶相物质。同时，玻璃相中的Bi元素能够通过抑制电导和松弛损耗，从而抑制损耗随温度升高而增大的趋势。也就是说Bi元素的加入使材料在高温下的工频损耗显著降低。此外，Bi的加入还使材料的工频击穿场强提高了约25%。

## 参考文献：

- [1] 柯瑞林, 邹雄, 王金合, 等. 陶瓷化高分子复合材料研究进展[J]. *绝缘材料*, 2018, 51(12): 1-5.  
KE Ruilin, ZOU Xiong, WANG Jinhe, et al. Research progress of ceramifiable polymer composites[J]. *Insulating Materials*, 2018, 51(12): 1-5(in Chinese).
- [2] 唐红川, 李鹏虎, 匡国文, 等. 陶瓷化硅橡胶研究进展[J]. *绝缘材料*, 2019, 52(7): 1-9.  
TANG Hongchuan, LI Penghu, KUANG Guowen, et al. Research progress on ceramic silicone rubber[J]. *Insulating Materials*, 2019, 52(7): 1-9(in Chinese).
- [3] HANU L G, SIMON G P, MANSOURI J, et al. Development of polymer-ceramic composites for improved fire resistance[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, 153-154: 401-407.
- [4] MANSOURI J, BURFORD R P, CHENG Y B, et al. Formation of strong ceramified ash from silicone-based compositions[J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40(21): 5741-5749.
- [5] MANSOURI J, BURFORD R P, CHENG Y B. Pyrolysis behaviour of silicone-based ceramifying composites[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 425(1-2): 7-14.
- [6] HANU L G, SIMON G P, CHENG Y B. Thermal stability and flammability of silicone polymer composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(6): 1373-1379.
- [7] MANSOURI J, WOOD C A, ROBERT K, et al. Investigation of the ceramifying process of modified silicone silicate compositions[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(15): 6046-6055.
- [8] HAMDANI S, LONGUET C, PERRIN D, et al. Flame retardancy of silicone-based materials[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(4): 465-495.
- [9] PĘDZICH Z, BIELIŃSKI D M, ANYSZKA R, et al. Ceramizable composites for fire resistant applications[J]. *Key Engineering Materials*, 2014, 602-603: 290-295.
- [10] YU L, ZHOU S T, ZOU H W, et al. Thermal stability and ablation properties study of aluminum silicate ceramic fiber and acicular wollastonite filled silicone rubber composite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(1): 39700.
- [11] GUO J H, ZHANG Y, LI H J, et al. Effect of the sintering temperature on the microstructure, properties and formation mechanism of ceramic materials obtained from polysiloxane elastomer-based ceramizable composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 678: 499-505.
- [12] HU S, CHEN F, LI J G, et al. The ceramifying process and mechanical properties of silicone rubber/ammonium polyphosphate/aluminium hydroxide/mica composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 126: 196-203.
- [13] LOU F P, YAN W, GUO W H, et al. Preparation and properties of ceramifiable flame-retarded silicone rubber composites[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 130(2): 813-821.
- [14] PĘDZICH Z, BUKAŃSKA A, BIELIŃSKI D M, et al. Microstructure evolution of silicone rubber-based composites during ceramization in different conditions[J]. *Composites Theory and Practice*, 2012, 12(4): 251-255.
- [15] BIELIŃSKI D M, ANYSZKA R, PĘDZICH Z, et al. Ceramizable silicone rubber composites: Influence of type of mineral filler on ceramization[J]. *Composites Theory and Practice*, 2012, 12(4): 256-261.
- [16] ANYSZKA R, BIELIŃSKI D M, PĘDZICH Z, et al. Influence of surface-modified montmorillonites on properties of silicone rubber-based ceramizable composites[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 119(1): 111-121.
- [17] WANG J H, JI C T, YAN Y T, et al. Mechanical and ceramifiable properties of silicone rubber filled with different inorganic fillers[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 121: 149-156.
- [18] IMIELA M, ANYSZKA R, BIELIŃSKI D M, et al. Effect of carbon fibers on thermal properties and mechanical strength of ceramizable composites based on silicone rubber[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 124(1): 197-203.
- [19] ANYSZKA R, BIELIŃSKI D M, PĘDZICH Z, et al. Effect of mineral filler additives on flammability, processing and use of silicone-based ceramifiable composites[J]. *Polymer Bulletin*, 2018, 75(4): 1731-1751.
- [20] 孟盼, 王雁冰, 魏冲, 等. 硅藻土/硅橡胶可陶瓷化复合材料的制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(1): 53-59.

- MENG Pan, WANG Yanbing, WEI Chong, et al. Preparation and properties of ceramifiable diatomite/silicone rubber composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(1): 53-59(in Chinese).
- [21] LI P H, JIN H Y, WEI S C, et al. Ceramization mechanism of ceramizable silicone rubber composites with nano silica at low temperature[J]. *Materials*, 2020, 13(17): 3708.
- [22] 李函坚, 郭建华, 高伟, 等. 白炭黑对陶瓷化硅橡胶瓷化性能的影响[J]. 有机硅材料, 2015, 29(5): 360-365.
- LI Hanjian, GUO Jianhua, GAO Wei, et al. Effect of silica on ceramifying properties of silicone rubber-based ceramizable composites[J]. *Silicone Material*, 2015, 29(5): 360-365(in Chinese).
- [23] 孟盼, 张光武, 熊梦, 等. 玻璃料对可陶瓷化硅橡胶基复合材料耐高温性能的影响[J]. 复合材料学报, 2016, 33(10): 2205-2214.
- MENG Pan, ZHANG Guangwu, XIONG Meng, et al. Effect of glass frits on high-temperature resistance properties of ceramifiable silicone rubber matrix composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(10): 2205-2214(in Chinese).
- [24] GUO J H, GAO W, WANG Y, et al. Effect of glass frit with low softening temperature on the properties, microstructure and formation mechanism of polysiloxane elastomer-based ceramizable composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 136: 71-79.
- [25] LOU F P, CHENG L H, LI Q Y, et al. The combination of glass dust and glass fiber as fluxing agents for ceramifiable silicone rubber composites[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(62): 38805-38811.
- [26] 唐红川, 李鹏虎, 匡国文, 等. 玻璃粉含量对陶瓷化硅橡胶性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(6): 870-876.
- TANG Hongchuan, LI Penghu, KUANG Guowen, et al. Effect of glass powder content on properties of ceramizable silicone rubber[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 48(6): 870-876(in Chinese).
- [27] LI P H, JIN H Y, LIU H D, et al. Low-temperature sintering of CaZnSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> glass ceramics with machinable precursor based on silicone rubber and enhanced mechanical strength by Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Materials Letters*, 2022, 324: 132650.