第 48 卷第 6 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 6
2020 年 6 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　June，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.06.20190605

玻璃粉含量对陶瓷化硅橡胶性能的影响

唐红川，李鹏虎，匡国文，刘怀东，金海云，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：以甲基乙烯基硅橡胶为基体、硅灰石为成瓷填料、低熔点玻璃粉为助熔剂、气相法白炭黑为补强剂，制备了陶瓷化硅橡胶，并在 1 000 ℃烧结成瓷，研究了玻璃粉含量对成瓷前硅橡胶的电学性能和力学性能的影响，通过热重分析研究了硅橡胶的分解过程，测量了成瓷后陶瓷体的弯曲强度，观察了陶瓷体断面的显微形貌，并通过 X 射线衍射分析了材料成瓷后的晶相变化。结果表明：玻璃粉会轻微降低硅橡胶的电学性能和力学性能，并显著降低硅橡胶的分解温度，同时提高陶瓷体的弯曲强度。陶瓷断面的显微形貌显示，随着玻璃粉含量的增加，陶瓷体的致密度不断上升。硅灰石在成瓷后完全消失，并与玻璃粉反应生成了新的晶体。当玻璃粉含量为 12 g 时，陶瓷体的弯曲强度为 61.1 MPa。

关键词：陶瓷化硅橡胶；低熔点玻璃粉；材料性能；显微结构；成瓷机理
中图分类号：TM 215；TQ 333　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)06–0870–07
网络出版时间：2020–03–24



Effect of Glass Powder Content on Properties of Ceramizable Silicone Rubber

TANG Hongchuan, *LI Penghu*, *KUANG Guowen*, *LIU Huaidong*, *JIN Haiyun*, *GAO Naikui*
(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi′an Jiaotong University, Xi′an 710049, China)

Abstract: Ceramizable silicone rubber was prepared *via* sintering at 1 000 ℃ with MVQ as a matrix, wollastonite as a ceramic filler, glass powder as a flux and fumed silica as a reinforcing agent. The effect of glass powder content on the electrical and mechanical properties of ceramizable silicone rubber was investigated，and the samples were characterized X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and bending strength measurement. The results show that glass powder can weaken the electrical and mechanical properties of silicone rubber slightly, reduce the decomposition temperature of silicone rubber, and improve the bending strength of the ceramics. The analysis of the ceramics microstructure indicates that the density of the ceramics increases with increasing the glass powder content. Based on the results by X-ray diffraction, wollastonite disappears after ceramization, which reacts with glass powder to form a new crystal. The bending strength is 61.1 MPa when the glass powder content is 12 g.

Keywords: ceramizable silicone rubber; low melting glass powder; properties; microstructure; ceramization mechanism

近年来一种新型的复合功能材料——陶瓷化硅橡胶成为研究热点，它一般由硅橡胶基体、成瓷填料、低熔点助熔剂、补强剂等成分组成。这种材料在常温下具有硅橡胶的优良特性，如良好的绝缘性能、耐老化性能、耐电弧性能、耐烧蚀性能、耐高低温性能等，在–65~250 ℃温度范围内都能保持弹性，并且制备工艺与普通硅橡胶基本一致，可供模压或挤出成型；而当遇到高温或火焰时，材料会转变为具有一定强度和硬度的陶瓷体，可以用作耐高温材料、结构材料、绝缘材料等[1–3]，这一特性使得陶瓷化硅橡胶可以用于解决高聚物绝缘的防火阻燃问题，其在高温下转变为陶瓷体可以阻止火焰的进一步发展，从而使电力设备能够维持运行至火灾结束，为人员撤离与抢险救灾赢得宝贵时间。

目前国内外对陶瓷化硅橡胶已有研究。Hanu 等[1–4]研究了云母硅橡胶复合材料的成瓷机理，提出了成瓷过程是云母边缘熔融并与二氧化硅发生共晶反应，产生的液相将填料连接起来从而提

收稿日期：2019–09–02。　修订日期：2019–12–13。
第一作者：唐红川(1994—)，女，硕士研究生。
通信作者：金海云(1971—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–09–02.　**Revised date:** 2019–12–13.
First author: TANG Hongchuan (1994–), female, Master candidate.
E-mail: thc1010313765@stu.xjtu.edu.cn
Correspondent author: JIN Haiyun (1971–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: hyjin@mail.xjtu.edu.cn

高了残余物的强度。但是云母和二氧化硅发生共晶反应所需温度较高，并且这些研究中均未使用低熔点助熔剂，导致陶瓷化需在 1 000 ℃以上实现，而弯曲强度最高仅为 8 MPa。Mansouri 等[5]通过加入玻璃粉改善了低温成瓷性能，研究了成瓷机理，认为玻璃粉的加入是降低成瓷温度的关键，玻璃粉熔融产生的液相连接成瓷填料和二氧化硅，通过共晶反应形成具有桥接结构的陶瓷体。Pędzich 等[6]研究了烧结温度和升温速率对陶瓷体显微结构的影响，发现缓慢升温的样品强度更高且显微结构更加致密。此外，关于陶瓷化硅橡胶配方与工艺的研究也取得了很多成果[7–15]。

为了将陶瓷化硅橡胶用于解决电力设备绝缘材料的防火阻燃问题，要求其能够在低于铜导体熔点的温度下成瓷。低熔点玻璃粉是陶瓷化硅橡胶的重要助熔剂，它可以在 1 000 ℃以下熔融形成液相，将成瓷填料和硅橡胶分解残渣包覆，并通过共晶反应连接为整体，从而形成坚固的陶瓷体。研究了低熔点玻璃粉的含量对陶瓷化硅橡胶成瓷前的材料性能及其成瓷性能的影响。

1　实验

1.1　材料配方

相对于普通碳基高聚物，如酚醛树脂、环氧树脂、聚乙烯、三元乙丙橡胶等，采用硅橡胶作为基体具有诸多优势。首先，硅橡胶相对于树脂类材料易于加工成型，且无机填料在基体中分散更加均匀；其次，碳基高聚物本身不具备阻燃能力，一般在高温下会完全分解为气体分子，而硅橡胶主链为 Si–O 结构，分解残余物为二氧化硅，本身即具有一定的阻燃能力；最后，硅橡胶分解残余的二氧化硅可以参与后续的陶瓷化过程，其陶瓷化产物具有较高的致密度和强度。因此，硅橡胶在陶瓷化高聚物中被广泛作为基体使用。

选用甲基乙烯基硅橡胶作为基体，以硅灰石作为成瓷填料、低熔点玻璃粉(熔点 450 ℃)作为助熔剂、气相法白炭黑作为补强剂、羟基硅油作为结构控制剂、双二四(DCBP)作为硫化剂。各组分的质量配比如表 1 所示，其中低熔点玻璃粉的成分及其比例如表 2 所示。

1.2　样品制备

陶瓷化硅橡胶的制备：使用密炼机在 50 ℃对原料进行混炼，并采用模压成型工艺制备陶瓷化硅橡胶，模具尺寸 100 mm×100 mm×2 mm。一次硫化设备为平板硫化机，硫化温度为 120 ℃，时间 10 min；二次硫化设备为电热鼓风烘箱，硫化温度为 150 ℃，时间 4 h。

陶瓷体的烧结：将硅橡胶裁成尺寸为 80 mm×10 mm×2 mm 的条状试样，放置于刚玉坩埚中，使用空气马弗炉进行烧结并且采用 Al_2O_3 粉埋烧。烧结温度为 1 000 ℃，升温速率为 1 ℃/min，保温时间 1 h，最后随炉冷却。

表 1　陶瓷化硅橡胶的配方

Tab. 1　Formula of ceramizable silicone rubber

Component	Content/g
Silicone rubber	30
Wollastonite	15
Glass powder	0/3/6/9/12
Fumed silica	9
Hydroxyl silicone oil	0.9
DCBP	0.45

DCBP──2,4-dichlorobenzoyl peroxide.

表 2　低熔点玻璃粉的成分

Tab. 2　Components of low melting glass powder

Component	x(glass powder)/%
ZnO	43.579
SiO_2	27.644
TiO_2	10.858
P_2O_5	7.565
K_2O	7.385
CaO	2.336

x—Mole fraction.

1.3　样品表征

1.3.1　硅橡胶复合材料的电学性能　　使用美国 KEITHLEY 公司的 6517B 型高阻计测量陶瓷化硅橡胶的体积电阻率，采用三电极系统，试样厚度 2 mm，电压 1 000 V，采用 60 s 的电流值为直流泄漏电流计算体积电阻率，并且多次测量取平均值。使用瑞士 TETTEX AG 公司的 2821HA 型高压西林电桥测量陶瓷化硅橡胶的相对介电常数 ε_r 和介质损耗角正切值 tanδ，试样厚度 2 mm，电压 1 kV，频率 50 Hz。

1.3.2　硅橡胶复合材料的力学性能　　使用中国美斯特公司的 5KNCMT-4503 型电子万能试验机测试陶瓷化硅橡胶复合材料的拉伸强度，执行标准为 GB/T 528-2009。

1.3.3　热重分析(TGA)　　使用瑞士苏黎世 METTLER TOLEDO 公司的 TGA/SDTA851 型热重分析仪研究陶瓷化硅橡胶的分解过程，所需试样质量 6~10 mg，设置升温范围为 100~800 ℃，升温速

率为 10 ℃/min，保护气氛为氮气。

1.3.4 线性收缩率 计算陶瓷化硅橡胶烧结成瓷后的线性收缩率，公式如下：

$$L=\frac{l_1-l_2}{l_1}\times 100\% \quad (1)$$

式中：L 为烧结后的线性收缩率，单位%；l_1 和 l_2 分别为试样烧结前和烧结后的长度，单位 mm。

1.3.5 陶瓷体的力学性能 使用中国美斯特公司的 5KNCMT-4503 型电子万能试验机测试烧结后陶瓷体的弯曲强度，以表征陶瓷体的力学性能，试验跨距 30 mm，试验速率 2 mm/min。

1.3.6 陶瓷体的显微形貌 使用日本 KEYENCE 公司的 VE-9800S 型扫描电子显微镜(SEM)观察陶瓷体断面的显微形貌，试样表面作喷金处理，放大倍数 2 000 倍。

1.3.7 X 射线衍射 使用德国 BRUKER 公司的 D8 ADVANCE A25 型 X 射线衍射仪(XRD)对烧结前的陶瓷化硅橡胶试样以及烧结后的陶瓷体粉末进行 XRD 分析，扫描范围 2θ 为 10°~65°。

2 结果与讨论

2.1 硅橡胶复合材料的电学性能

对成瓷前的陶瓷化硅橡胶复合材料进行电学性能测试，图 1 为玻璃粉含量对复合材料体积电阻率的影响，图 2 为玻璃粉含量对复合材料相对介电常数和介质损耗角正切值的影响。

由图 1 和图 2 可见，随着玻璃粉含量的增加，陶瓷化硅橡胶复合材料的体积电阻率在逐渐下降，而相对介电常数和 tanδ 则在逐渐上升，但均未发生数量级的变化。这是由于玻璃粉中含有碱金属离子 K^+和碱土金属离子 Ca^{2+}，这些离子均为弱联系的离子，能够使玻璃结构变松并在一定范围内进行局部移动，从而产生热离子极化，因此复合材料的相对介电常数随着玻璃粉含量的增加而逐渐上升。另一方面，玻璃粉中的金属离子在电场作用下容易发生电离从而产生自由离子，这些离子会参与电导过程从而降低复合材料的体积电阻率。最后，热离子极化造成的松弛损耗和自由离子增加的电导损耗同时作用，使得复合材料的 tanδ 随着玻璃粉含量的增加而逐渐上升。

2.2 硅橡胶复合材料的力学性能

测试了成瓷前的陶瓷化硅橡胶复合材料的拉伸强度，结果如图 3 所示。

由图 3 可知，随着玻璃粉含量的增加，陶瓷化硅橡胶复合材料的拉伸强度在逐渐减小，这是由于玻璃粉会对硅橡胶的交联结构产生一定程度的破坏作用，从而降低了复合材料的拉伸强度。

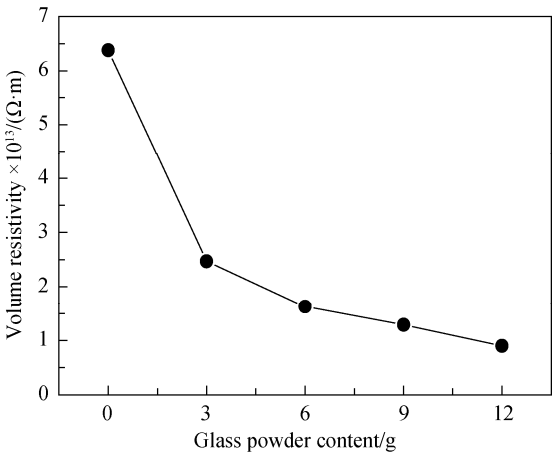


图 1 玻璃粉含量对陶瓷化硅橡胶体积电阻率的影响

Fig. 1 Effect of glass powder content on the volume resistivity of ceramizable silicone rubber

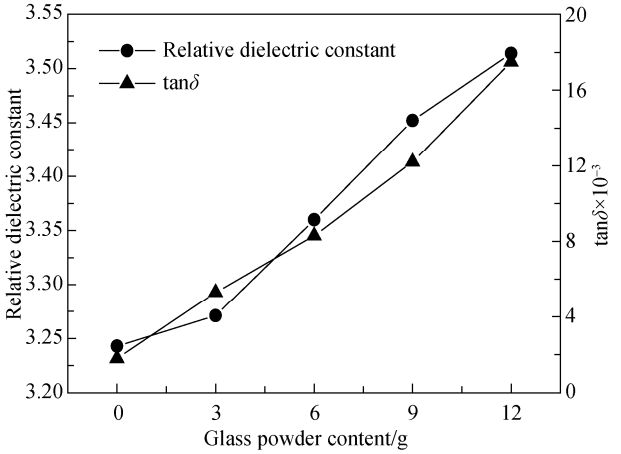


图 2 玻璃粉含量对陶瓷化硅橡胶相对介电常数和介质损耗角正切值的影响

Fig.2 Effect of glass powder content on the permittivity and tanδ of ceramizable silicone rubber

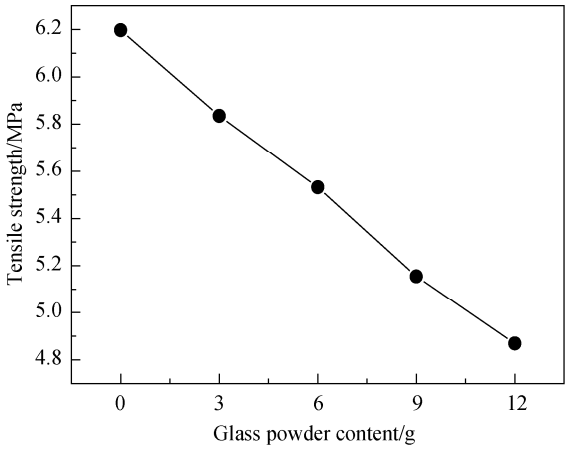
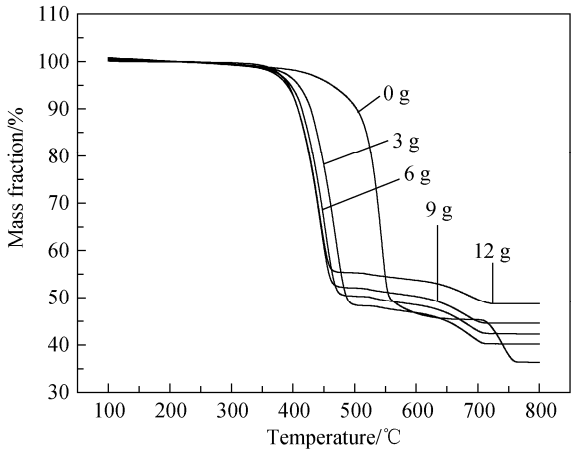


图 3 玻璃粉含量对陶瓷化硅橡胶力学性能的影响

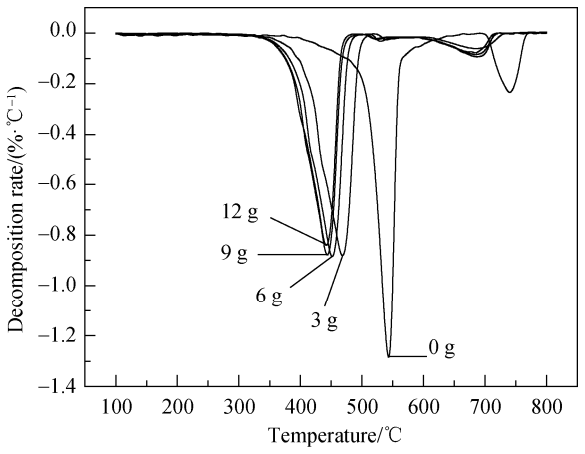
Fig. 3 Effect of glass powder content on the mechanical properties of ceramizable silicone rubber

2.3 热重分析

对成瓷前的陶瓷化硅橡胶复合材料进行热重分析，图 4 为不同玻璃粉含量的陶瓷化硅橡胶的热重曲线，表 3 为不同玻璃粉含量的陶瓷化硅橡胶的外延起始分解温度、最快分解温度和残余质量。其中：热重曲线的第 1 个分解过程为硅橡胶的分解；第 2 个分解过程为硅灰石填料的分解。由图 4 和表 3 可知，与不添加玻璃粉的硅橡胶相比，添加玻璃粉的试样分解温度明显降低，试样的外延起始分解温度和最快分解温度都随着玻璃粉含量的增加而逐渐降低，但是添加 6 g 以上玻璃粉时分解过程差异不大。这是由于玻璃粉中的金属离子对硅橡胶的分解具有催化作用，但是超过一定含量后催化作用基本饱和。



(a) TG curves



(b) DTG curves

图 4　玻璃粉含量对陶瓷化硅橡胶热稳定性的影响

Fig. 4　Effect of glass powder content on the thermal stability of ceramizable silicone rubber

另一方面，随着玻璃粉含量的增加，试样的残余质量逐渐增大，这是由于一方面玻璃粉本身在成瓷过程中虽然参与反应但没有质量损失，另一方面玻璃粉含量的增加有利于阻止成瓷过程中各组分的流失。

虽然玻璃粉一定程度上降低了硅橡胶的热稳定性，但是这对硅橡胶的实际使用并没有影响，反而是有利于成瓷的。Bieliński 等[16]认为，当硅橡胶的分解温度与玻璃粉的熔点接近时，有利于玻璃粉熔融产生的液相对成瓷填料和硅橡胶分解残余的 SiO_2 进行包覆与连接，限制分解产物的流失，从而形成更加致密的陶瓷体。

表 3　不同玻璃粉含量试样的热重数据

Table 3　Thermogravimetric data of samples with different glass powder content

Glass powder content/g	Initial decomposition temperature of epitaxy/℃	Fastest decomposition temperature/℃	Residual mass/%
0	515.44	543.23	36.34
3	426.23	468.44	40.23
6	409.96	451.98	42.34
9	403.21	443.93	44.57
12	400.53	442.12	48.73

3　陶瓷体的性能

3.1 陶瓷体的显微形貌

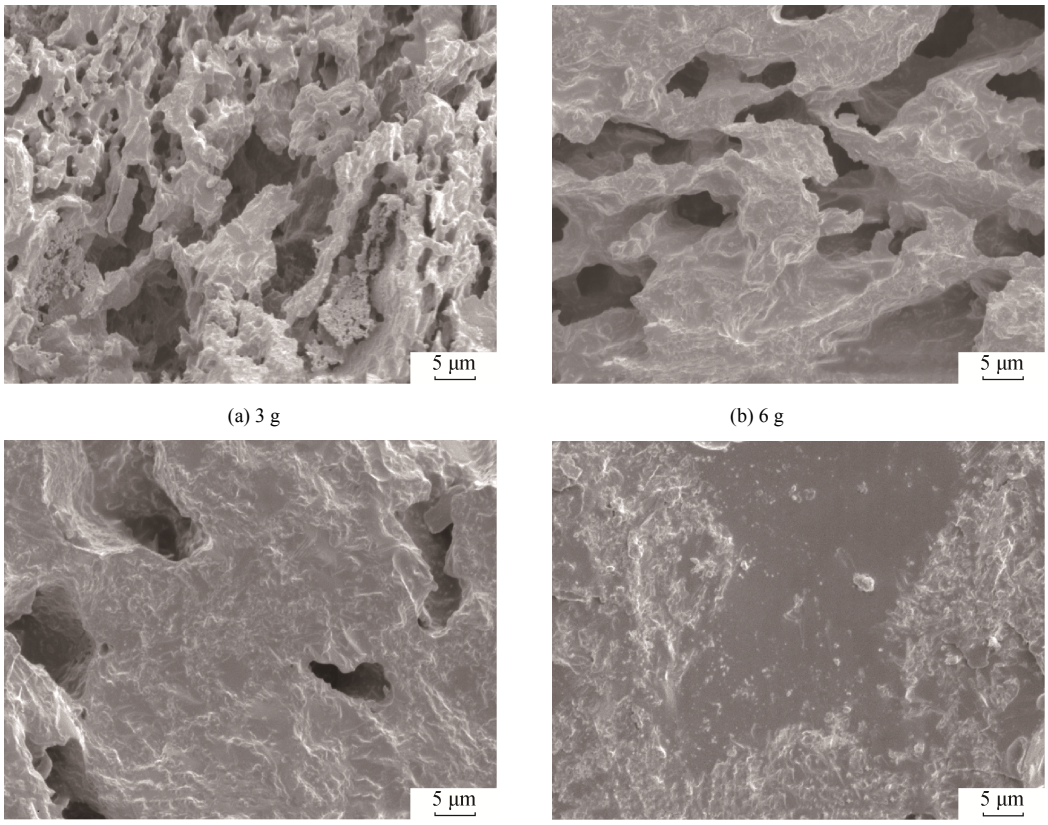
将不同玻璃粉含量的陶瓷化硅橡胶复合材料在 1 000 ℃进行烧结，然后使用电子显微镜对得到的陶瓷体断面进行显微形貌观察。试样表面作喷金处理，结果如图 5 所示。

从图 5a 可以看出，当玻璃粉含量为 3 g 时，陶瓷体为疏松的多孔结构，虽然已经形成了少量的“桥接”结构，但是桥接面积过小且有多处出现了断层，因此强度很低。当玻璃粉含量为 6 g 时，陶瓷体的致密度显著提高，“桥接”结构更加完整，因此强度也显著增大，但仍含有较多孔隙。随着玻璃粉含量的继续增加，填料之间的孔隙逐渐被填充完整，大面积的连续结构取代了多孔的“桥接”结构，陶瓷体的致密度逐渐提高，强度也随之逐渐增大。

3.2 物相组成

对成瓷前的陶瓷化硅橡胶和成瓷后的陶瓷体进行了 XRD 分析，结果如图 6 所示。其中成瓷前的 XRD 谱线对应玻璃粉含量为 9 g 的硅橡胶复合材料，但是衍射峰均为硅灰石填料的衍射峰，与玻璃粉(非晶体)含量无关。可以看出，所有试样烧结成瓷后硅灰石的衍射峰均已消失，同时产生了一种新的晶体钙锌辉石。该物质是硅灰石和玻璃粉熔融产生的液相在高温下发生了共晶反应所生成的，由此可见陶瓷化硅橡胶的成瓷过程并非是简单的物

理过程，即玻璃粉熔融产生液相并包覆其他填料形成陶瓷，而是玻璃粉在熔融后填充缝隙的同时和成瓷填料发生共晶反应生成新的晶体。此外，添加 3 g 玻璃粉的陶瓷化硅橡胶复合材料在烧结成瓷后还生成了方石英，而其他试样并未出现方石英的衍射峰。生成方石英的原因是玻璃粉含量不足，白炭黑和硅橡胶分解残余的二氧化硅无法全部参与成瓷过程，而在高温下转化为方石英。最后，所有陶瓷体试样均检测到微量的氧化铝，为埋烧时所使用的氧化铝粉末残留在试样表面导致的。



(a) 3 g (b) 6 g

(c) 9 g (d) 12 g

图 5 玻璃粉含量对陶瓷体断面显微形貌的影响

Fig. 5 Effect of glass powder content on the micromorphology of the ceramics

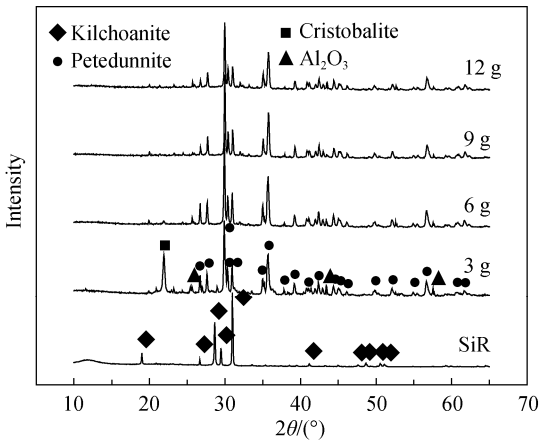


图 6 不同玻璃粉含量试样的 XRD 谱

Fig. 6 XRD spectra of the samples with different glass powder contents

3.3 陶瓷体线性收缩率与弯曲强度

对于不同玻璃粉含量的陶瓷化硅橡胶，烧结成瓷后的线性收缩率和弯曲强度分别如图 7 和图 8 所示。

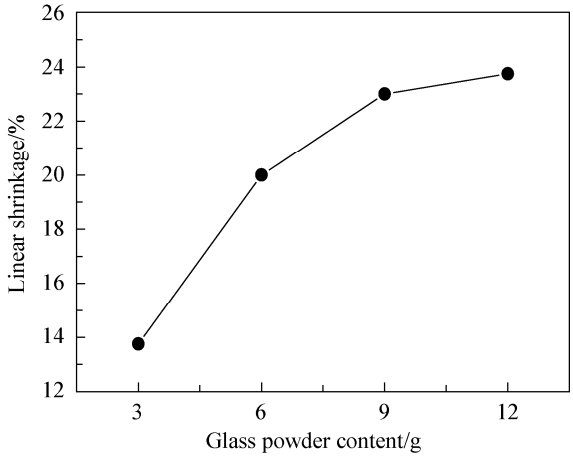


图 7 玻璃粉含量对陶瓷体线性收缩率的影响

Fig. 7 Effect of glass powder content on the linear shrinkage of the ceramics

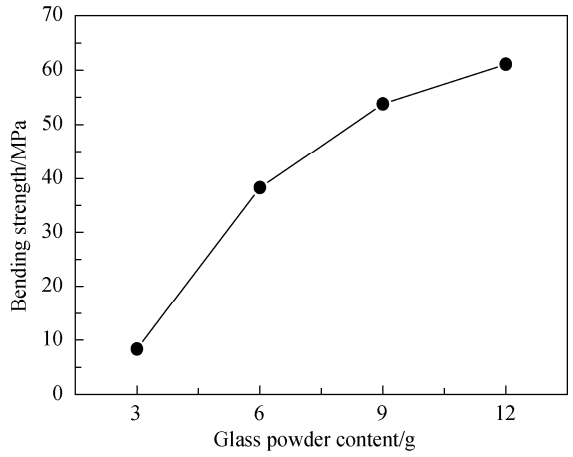


图 8　玻璃粉含量对陶瓷体弯曲强度的影响

Fig. 8　Effect of glass powder content on the bending strength of the ceramics

由图 7 和图 8 可知，随着玻璃粉含量的增加，陶瓷体的线性收缩率和弯曲强度均呈现不断增大的趋势，当玻璃粉含量为 12 g 时，陶瓷体的线性收缩率为 23.75%，弯曲强度为 61.1 MPa。由于玻璃粉熔融产生的液相会填充填料之间的空隙，使得填料和硅橡胶分解残渣结合更为紧密，同时产生一定程度的收缩，所以玻璃粉含量越多则烧结成瓷后的陶瓷体收缩率越大，结构越致密，强度也就越高。玻璃粉含量对陶瓷体宏观性能的影响与前文的显微形貌是相互验证的。

根据上述实验结果可知，陶瓷化硅橡胶的成瓷机理不是物理连接，共晶反应是陶瓷化的关键。陶瓷化过程实际上是 3 个过程：硅橡胶的分解和助熔剂的熔融、玻璃相的形成与连接、晶体的形成与生长。玻璃粉在较低温度下熔融产生液相，并通过流动迁移填充硅橡胶基体分解后产生的缝隙，将成瓷填料和二氧化硅连接起来；随着温度继续升高，熔融的玻璃粉和成瓷填料通过共晶反应形成大量无定型的玻璃相，这些玻璃相互相连接构成了陶瓷体的骨架结构，玻璃粉含量越高则骨架结构越致密；而当温度达到某一临界温度时，共晶反应会产生新的晶体，晶体的形成和生长会进一步提高陶瓷体的致密度和强度。陶瓷化的本质是一种液相烧结，即通过玻璃粉熔融产生的液相降低烧结温度，因此烧结过程中会产生较大的收缩，烧结成瓷后也具有较高的致密度和强度。

4　结论

1) 玻璃粉会轻微降低硅橡胶的电学性能和拉伸性能，同时对硅橡胶的分解具有催化作用，能够明显降低其分解温度，使得硅橡胶的分解与玻璃粉的熔融同时进行，有利于成瓷的致密性。

2) 随着玻璃粉含量的增加，陶瓷体的收缩率、致密度和弯曲强度都在逐渐上升，玻璃粉含量为 12 g 时，陶瓷体的线性收缩率为 23.75 %，弯曲强度为 61.1 MPa。

3) 成瓷过程并非简单的物理连接，而是玻璃粉在熔融后填充缝隙的同时和成瓷填料发生共晶反应生成玻璃相和新的晶体，提高了陶瓷体的致密度和强度，其本质是一种液相烧结。

参考文献:

[1] HANU L G, SIMON G P, MANSOURI J, et al. Development of polymer-ceramic composites for improved fire resistance[J]. J Mater Process Technol., 2004(153/154): 401–407.

[2] MANSOURI J, BURFORD R P, CHENG Y B, et al. Formation of strong ceramified ash from silicone-based compositions[J]. J Mater Sci., 2005(40): 5741–5749.

[3] PĘDZICH Z, DUl J. Optimization of the ceramic phase for ceramizable silicone rubber based composites[J]. Adv Sci Technol., 2010(66): 162–167.

[4] MANSOURI J, BURFORD R P, CHENG Y B. Pyrolysis behaviour of silicone-based ceramifying composites[J]. Mater Sci Eng A, 2006(425): 7–14.

[5] MANSOURI J, WOOD C A, ROBERTS K, et al. Investigation of the ceramifying process of modified silicone silicate compositions[J]. J Mater Sci., 2007(42): 6046–6055.

[6] PĘDZICH Z, BUKAŃSKA A, BIELIŃSKI D M, et al. Microstructure evolution of silicone rubber-based composites during ceramization at different conditions[J]. Compos Theory. Pract., 2012, 12(4): 251–255.

[7] 宋英泽, 宋丽贤, 芦艾, 等. 白炭黑表面接枝乙烯基改性及其对硅橡胶硫化性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(5): 674–678.
SONG Yingze, SONG Lixian, LU Ai, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(5): 674–678.

[8] 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. Silicone Mater (in Chinese), 2015, 29(5): 360–365.

[9] 杨敬雄, 黄传进, 任鹏刚, 等. 液体硅氮烷前驱体的制备、热固化与陶瓷化[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(12)：1692–1700.
YANG Jingxiong, HUANG Chuanjin, REN Penggang, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(12)：1692–1700.

[10] BIELIŃSKI D M, ANYSZKA R, PĘDZICH Z, et al. Ceramizable silicone rubber composites. Influence of type of mineral filler on ceramization[J]. Compos Theory Pract., 2012(12:4): 256–261.

[11] 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]. J Therm Anal Calorim,

2016(124): 197–203.

[12] PĘDZICH Z, BIELIŃSKI D M, ANYSZKA R, et al. Influence of boron oxide on ceramization of silicone-basing composites[C]. Proceedings of the 12th Conference of the European Ceramic Society-ECerS XII. Stockholm, Sweden, 2011.

[13] ANYSZKA R, BIELIŃSKI D M, PĘDZICH Z, et al. Influence of surface-modified montmorillonites on properties of silicone rubber-based ceramizable composites[J]. J Therm Anal Calorim, 2015(119): 111–121.

[14] WANG Jinhe, JI Chentao, YAN Yuantao, et al. Mechanical and ceramifiable properties of silicone rubber filled with different inorganic fillers[J]. Polym Degrad Stab, 2015(121): 149–156.

[15] LOU Feipeng, YAN Wei, GUO Weihong, et al. Preparation and properties of ceramifiable flame- retarded silicone rubber composites[J]. J Therm Anal Calorim, 2017(130): 813–821.

[16] BIELIŃSKI D M, ANYSZKA R, PĘDZICH Z, et al. Ceramizable silicone rubber-based composites[J]. Adv Sci Technol, 2012, 66(1): 82–88.