

烧结温度对碳纳米纤维/陶瓷复合电阻材料性能的影响

孙文星¹, 李端姣¹, 王云龙², 钟振鑫², 丁宇东³, 丁冬海³, 种小川³, 肖国庆³

(1. 广东电网有限责任公司, 广州 510699; 2. 广东电网有限责任公司惠州供电局, 广东 惠州 516000;
3. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘 要: 采用预合成的碳纳米纤维/铝酸钙复合粉(CNFs/CAC)为导电填料, 经干法球磨、造粒、成型及埋碳烧结工艺, 制备了碳纳米纤维/陶瓷复合电阻材料, 系统研究了烧结温度(1300~1500 °C)对复合电阻材料物相组成、微观结构、致密度、力学性能及导电性能的影响。结果显示: 随着烧结温度的升高, 材料致密度和抗压强度逐渐提高, 电阻率呈先减小后增大的趋势, 1400 °C 烧结后样品综合性能最佳, 体积密度为 2.23 g/cm³, 抗压强度达 189 MPa, 电阻率为 476 Ω·cm, 电阻温度系数为 -0.14%/°C, I_b/I_g 值最小为 0.85。预合成的碳纳米纤维/铝酸钙复合粉不仅在陶瓷基体中形成均匀连续的导电网络, 而且通过促进裂纹偏转、分支提升了导电陶瓷的力学性能, 这对复合电阻材料中高分散性碳系导电填料的引入及其综合性能的提升提供了新的思路。

关键词: 碳纳米纤维/铝酸钙复合粉; 复合导电陶瓷; 烧结温度; 力学性能; 电性能

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)09-3150-11

网络出版时间: 2026-08-18



碳陶瓷复合材料作为一类兼具陶瓷材料优异力学性能、耐高温性能、耐腐蚀性能、抗热震性能和碳材料良好导电能力的新型功能材料, 在合闸电阻、电磁屏蔽材料、热管理器件以及航空航天等领域展现出广阔的应用前景^[1]。特别是在特高压断路器中, 合闸电阻器作为关键部件, 需在极端服役条件[如高温、高压、强电磁场、六氟化硫(SF₆)分解产物腐蚀等]下长期稳定运行, 所以对材料的综合性能提出了极为苛刻的要求, 包括高力学强度、可控且稳定的电阻率、低电阻温度系数以及良好的热冲击性能^[2-5]。

目前, 碳陶瓷复合电阻材料通常以导电性能优异的纳米碳黑、碳纳米管、碳纤维、石墨烯等纳米碳为导电填料^[6-12]。然而, 纳米碳材料在陶瓷基体中普遍存在分散性差、易团聚、与陶瓷相界面润湿性差、烧结过程中易被氧化等问题, 导致导电陶瓷力学性能差、服役性能不稳定, 限制了高性能导电陶瓷的广泛应用^[13]。

采用预合成技术制备含纳米碳(如碳纳米纤

维、碳纳米管、石墨烯等)的陶瓷基复合粉体, 可以有效改善纳米碳的团聚问题^[14,15]。Lei 等^[16-17]以马来酸为碳源, 以碳酸钙为钙源, 在催化剂作用下经高温还原烧结法制备了纳米碳弥散分布的碳纳米纤维/铝酸钙复合粉(CNFs/CAC)。将其引入复合电阻材料有望进一步优化材料界面微观结构, 提升复合电阻材料的综合性能。CNFs/CAC 独特的微观结构有利于碳导电网络的构筑, 其中的铝酸钙可以作为烧结助剂, 促进陶瓷颗粒的重排和致密化, 降低导电陶瓷的烧结温度。此外, 包裹在 CNFs 表面的铝酸钙能有效延缓 CNTs 的氧化。

烧结温度是影响材料的致密化行为、晶型转变和显微结构的关键因素, 较低的烧结温度将导致晶界迁移驱动力不足, 使材料气孔率高、力学性能差。Eliko 等^[18]指出在较低温度下烧结 γ -Al₂O₃ 时, 晶界扩散受限导致材料内部残留大量孔隙。杨胜辉等^[19]研究表明, 对于 ZnO 材料, 当烧结温度低于最佳烧结温度时, 晶粒发育不全严重劣化了材料的力学强

收稿日期: 2025-11-19。 修订日期: 2025-12-14。

基金项目: 高压断路器用国产化合闸电阻研制与应用(031300KC23110008)。

第一作者: 孙文星(1987), 博士, 正高级工程师。

通信作者: 肖国庆(1967), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-11-19. Revised date: 2025-12-14.

First author: SUN Wenxing (1987-), male, Ph.D., Senior Engineer.

E-mail: 13922724599@139.com

Correspondent author: XIAO Guoqing (1967-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xiaoguoqing@xauat.edu.cn

度；较高的烧结温度易使材料内部出现晶粒异常长大及碳材料显著氧化的问题。Ding 等^[20]在对 C/Al₂O₃-SiO₂ 复合材料的研究中发现材料的气孔率在 1300 ℃达到最低值，之后若继续升高温度，高温诱发的晶粒异常增大会隔绝导电网络的形成，导致电阻率及其波动性显著增大。Kumar 等^[21]研究发现，烧结温度可使蔗糖转化为均匀分散的热解碳，显著降低陶瓷材料的电阻率，但也抑制了陶瓷的致密化，导致孔隙率上升、力学性能下降。然而，上述文献多基于外加碳源或传统混合工艺制备复合电阻材料，目前仍缺少在复合电阻材料中添加复合粉体作为导电填料的研究。

因此，本工作以预合成的原位 CNFs/CAC 为导电填料，采用干法球磨混合、造粒、成型及埋碳还原烧结工艺制备碳纳米纤维/陶瓷复合电阻材料，系统研究烧结温度(1300~1500 ℃)对材料物相组成、显微结构、致密度、力学性能及电阻率的影响规律，揭示烧结温度对导电网络演化与性能调控的机理，优化烧结工艺参数，为高性能复合导电陶瓷的制备提供理论依据与技术支持。

1 实验

1.1 原料

陶瓷原料包括铝矾土(天津泽希矿产加工有限公司)、高岭土(陕西天瑞电瓷原料有限公司)和钾长石(河北嘉美原料有限公司)。主要原料的化学组成，见表 1。导电原料为实验室预合成粉体，具体物相组成及微观形貌如图 1。根据图 2 所示的 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元体系相图^[22]，Al₂O₃-SiO₂ 体系中 CaO 的引入导致钙铝黄长石的生成，有利于在烧结过程中形成液相而促进烧结。结合表 1 所示原料化学成分及碳陶瓷电阻配方，确定陶瓷电阻材料主要原料的配比如表 2 所示，烧结温度范围大于 1300 ℃。

1.2 含碳纳米纤维复合导电陶瓷的制备

含碳纳米纤维复合导电陶瓷的制备工艺如图 3 所示。由图 3 可见，首先，按配比称取 CNFs/CAC 粉体、铝矾土、高岭土和钾长石，置于球磨罐中，在球磨机中以 320 r/min 转速干磨 9 h(刚玉球，球料质量比 2:1)。所得混合粉体转入造粒机，20 目筛网整粒，获得粒度 0.85 mm 左右的造粒料。

表 1 主要原料的化学组成
Table 1 Chemical composition of main raw materials

Raw materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	I.O.L
Bauxite	4.25	88.5	1.85	3.98	0.2	0.2	0.2	0.05	0.77
Kaolinite	53.13	43.58	0.76	0.96	0.36	0.19	0.49	0.1	0.43
K-feldspar	66.42	17.61	0.21	0.06	0.2	0.07	12.63	2.42	0.38

w—Mass fraction.

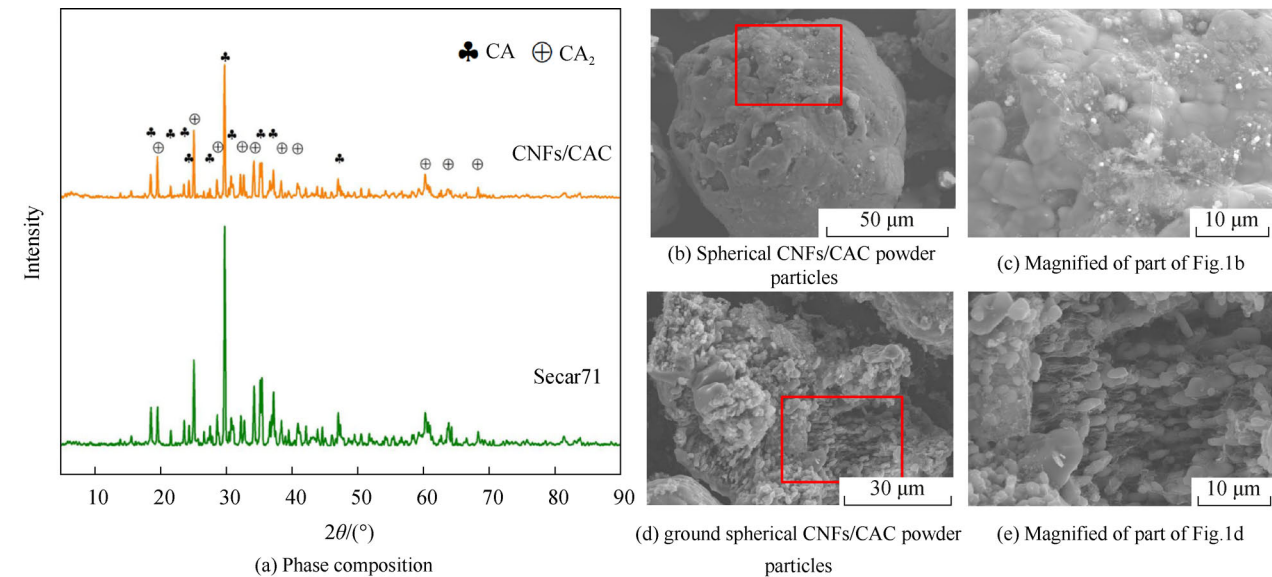


图 1 CNFs/CAC 物相组成及微观形貌
Fig. 1 Phase composition and microscopic morphology of CNFs/CAC

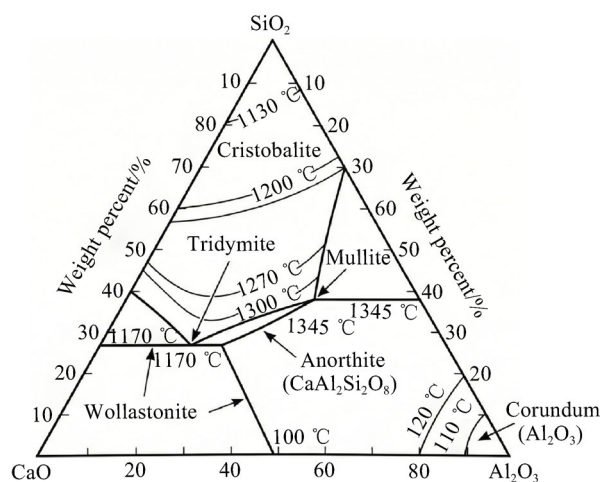
图2 CaO—Al₂O₃—SiO₂ 三元体系相图^[22]Fig. 2 Phase equilibrium diagram of the CaO—Al₂O₃—SiO₂ ternary system^[22]

表2 主要原料的组成

Table 2 Formulas of main raw materials

Raw materials	CNFs/CAC	Bauxite	Kaolinite	K-feldspar
w/%	+1.5	60	22	18

将造粒料填入 $\phi 20$ mm 不锈钢模具, 经压力机加压至 50 MPa, 保压 2 s, 成型为 $\phi 20$ mm $\times$ 20 mm 圆柱坯体, 坯体包套密封后, 在 200 MPa 冷等静压 300 s。随后, 试样于鼓风干燥箱中 300 °C 烘干 2 h (升温速率 ≤ 2 °C/min), 再按图 4 烧结制度 (900 °C 前升温制度相同) 在石墨坩埚埋碳气氛中烧结。烧结后试样经表面研磨、超声清洗后, 在两端面涂覆电极, 最终得到碳纳米纤维/陶瓷复合电阻材料。

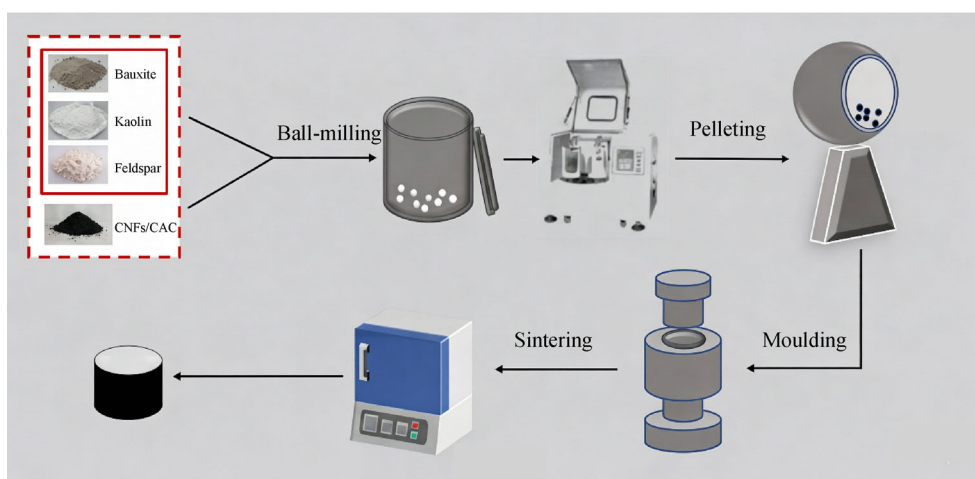


图3 复合电阻材料的制备工艺流程

Fig. 3 Process flow for the preparation of composite resistive materials

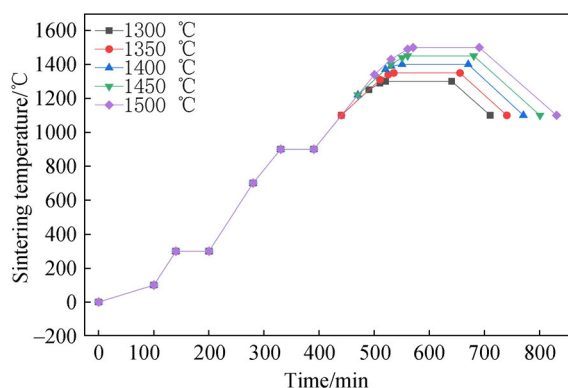


图4 复合电阻材料的烧结制度

Fig. 4 Sintering temperature scheme of composite resistive materials

1.3 样品征

使用日本 Rigaku 公司生产的 X 射线衍射仪

(X-ray diffraction, XRD)对其物相组成进行定性或定量分析。使用日本 Hitachi 公司生产的型号为 SU6600 的热场发射扫描电子显微镜, 并配合能谱仪(EDS)用于对试样碳元素进行分析。采用阿基米德排水法对试样的显气孔率(π_a)和体积密度(ρ_b)进行测试。按照 GB/T 8489—2006《精细陶瓷压缩强度试验方法》, 使用万能试验机对试样的常温抗压强度进行测定。使用常州同惠电子股份有限公司生产的 TH2380 精密 LCR 数字电桥测定试样的体积电阻率。按照 YB/T799—1971《电阻温度系数测试方法》测定试样的电阻温度系数, 使用北京科伟永兴仪器有限公司生产的 101-2 型电热鼓风干燥箱控制测试温度和电阻率的测试方法如上。根据 QB/T 1548—2015《陶瓷坯泥料线收缩率测定方法》, 用游标卡尺分别测量生坯的直径和厚度, 将生坯烧结

后冷却至室温, 测量试样的直径和厚度, 计算试样的径向收缩率和纵向收缩率。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对复合导电陶瓷物相组成及显微结构的影响

图 5 为不同烧结温度下制备的碳纳米纤维/陶瓷复合电阻材料试样的 XRD 谱。由图 5 可见, 图谱仅出现刚玉、钙长石及少量莫来石的衍射峰。根据 XRD 结果, 计算了刚玉、钙长石和莫来石的质量分数, 如图 6 所示。分析发现, 随着烧结温度由 1300 °C 提高至 1400 °C, 试样中刚玉相的质量分数由 45.2% 降低至 35.5%, 而钙长石相的含量则由 33.8% 增加至 52.3%, 这主要是因为在该烧结温度区间内, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 与非晶 SiO_2 生成钙长石的反应仍在持续进行。然而, 1400 °C 是刚玉与钙长石物相含量变化的转折点。随着烧结温度继续升高至 1500 °C, 刚玉相的质量分数显著回升, 最终在 1500 °C 达到 60.5%, 而钙长石相的含量则降低至 33.2%。这是因为此时高温下水铝石分解产生的氧化铝大多数已转变为刚玉晶体。在此过程中, 莫来石随着烧结温度的增高, 含量逐渐降低。高铝矾土中的主要矿物水铝石与高岭石在升温过程中依次分解: 约 950 °C 时水铝石脱水并刚玉化生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 高岭石则脱羟基转化为莫来石及非晶 SiO_2 。随着温度继续升高, 非晶 SiO_2 与 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) 和 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2) 等铝酸钙组分在液相辅助下反应析晶, 形成钙长石 ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)^[23]。

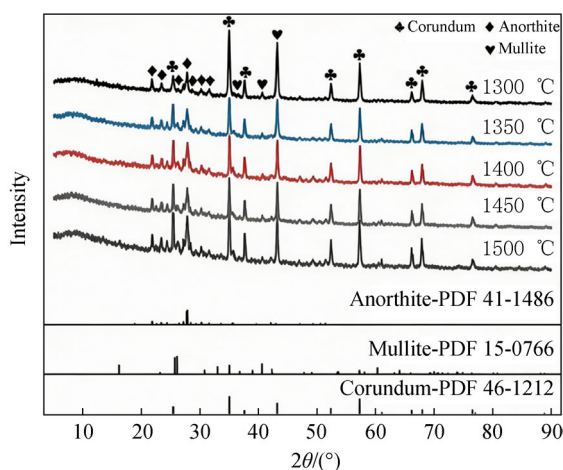


图 5 不同烧结温度制备碳纳米纤维/陶瓷复合电阻材料的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of carbon nanofibre/ceramic composite resistive materials prepared at different sintering temperatures

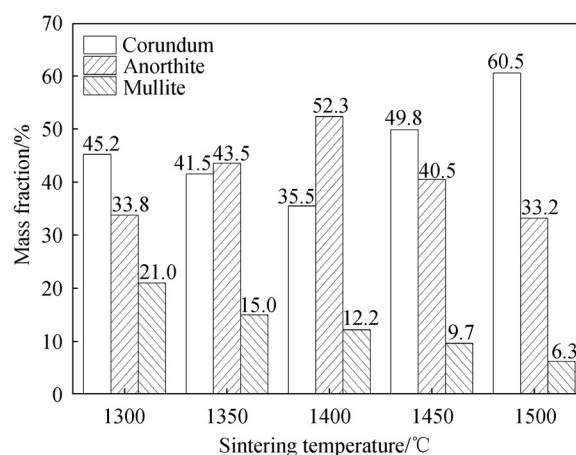


图 6 不同烧结温度制备电阻材料中各物相的质量分数

Fig. 6 Mass fraction of phase in resistive materials prepared at different sintering temperatures

利用扫描电子显微镜对不同烧结温度下制备的碳纳米纤维/陶瓷复合电阻材料试样的微观结构和碳元素分布进行了表征, 结果如图 7 所示。由图 7 可见, 在 1300~1350 °C 范围内(图 7a 和图 7d), 试样表面可以观察到许多不连续的颗粒, 颗粒呈堆积状态、且大小不均, 试样内部结构比较松散, 这主要是由于在温度低的时候, 烧结过程不充分, 试样在烧结过程中产生的液相量少, 钾长石作为烧结助剂, 没有完全熔融为液相, 少量液相以塑性流动传质为主。EDS 面扫描(图 7b 和图 7e)显示出碳材料分布相对密集, 但基体的高气孔率隔离了导电通路, 从而使得材料的电阻率变大。当烧结温度到 1400 °C(图 7g)时, 液相含量的增加显著改善了试样的润湿性, 引发强烈的黏性流动与颗粒重排, 促进了溶解—沉淀过程, 基体孔隙率大幅降低^[24]。对比 EDS 分析(图 7h)可知, 该温度下碳元素特征信号仍保持较高的强度与连续性。基体的致密化迫使导电相颗粒间距缩小, 显著提升了接触概率, 同时, 该温度尚未诱发碳纳米纤维的剧烈氧化或界面反应, 这种显微结构的致密化与导电相完整性的理想匹配, 建立了最为完善的三维导电网络^[25]。随着烧结温度进一步升高至 1450~1500 °C(图 7j 和图 7m), 晶粒显著增大, 破坏了导电网络。由图 7 可以看出, 碳信号密度开始下降, 至 1500 °C(图 7n)时碳信号密度和亮度更低。这一现象证实了在高温环境下陶瓷基体中的碳材料发生了严重的损耗, 导致导电骨架崩塌^[26]。

从断裂力学角度分析, 试样的高倍扫描电子显微镜照片(图 7c、图 7f、图 7i、图 7l 和图 7o)展现了复杂的裂纹扩展路径。红色箭头标注了明显的裂纹偏转、分叉及局部桥接行为。随着烧结温度的升高,

裂纹的扩展路径逐渐复杂, 这表明粗化的晶粒及界面结构在断裂过程中激发了非平面断裂机制, 有效

延长了裂纹扩展路径并增加了表面能消耗, 从而在微观层面达到了力学增韧效果。

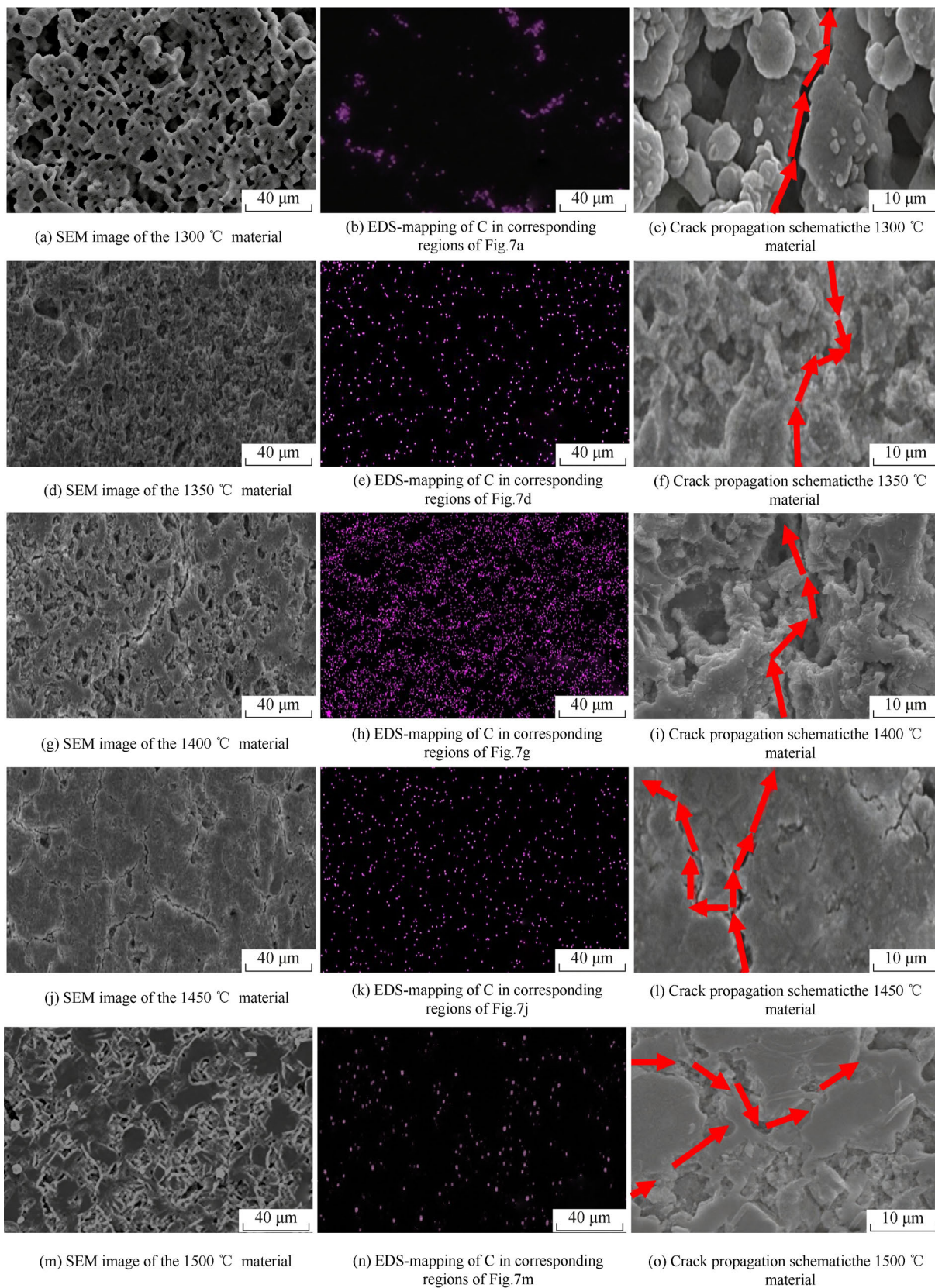


图 7 不同烧结温度制备含碳纳米纤维/陶瓷复合电阻材料试样的 SEM 照片和相应区域的碳元素 EDS 面扫描图

Fig. 7 SEM images and EDS-mapping of carbon element in corresponding regions of carbon nanofibre/ceramic composite resistive materials prepared at different sintering temperatures

图 8 为 1300~1500 °C 条件下, 碳纳米纤维/陶瓷复合电阻材料试样的收缩率、显气孔率和体积密度。由图 8a 可知, 试样的收缩率总体上随烧结温度的升高呈上升趋势。随着烧结温度从 1300 °C 提高到 1500 °C, 纵向收缩率从 7.21% 升高至 11.27%, 径向收缩率从 6.43% 升高至 10.24%。但在 1350 °C 时, 收缩率较 1300 °C 有所下降, 这一现象归因于该温度下 CNFs 与基体间发生的微弱界面反应或吸附气体的释放, 产生的气孔压力部分抵消了固相烧结带来的收缩, 而此时液相含量尚不足以通过毛细管力消除这些气孔^[22,27]。由图 8b 可见, 随着烧结温度的升高, 试样的显气孔率降低, 体积

密度升高。结合图 7 的微观形貌分析, 并根据图 2 的 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 相图可知, 当烧结温度在 1300 °C 以上时, 致密化机理主要受液相烧结控制^[22,28]。在低温阶段, 温度尚未达到系统主晶相的共熔点, 产生的液相量极少, 仅能堵塞部分孔洞, 导致致密化受限。随着烧结温度升高至超过共熔点, 液相量显著增加。在充足液相的润湿作用下, 颗粒发生黏性流动传质并重排, 刚玉和钙长石相结晶形成主导骨架^[24]。冷却后, 这些液相转变为玻璃相, 有效地填充在颗粒之间, 消除了大部分间隙, 从而增强了试样的致密性, 使得试样显气孔率减小, 体积密度增大。

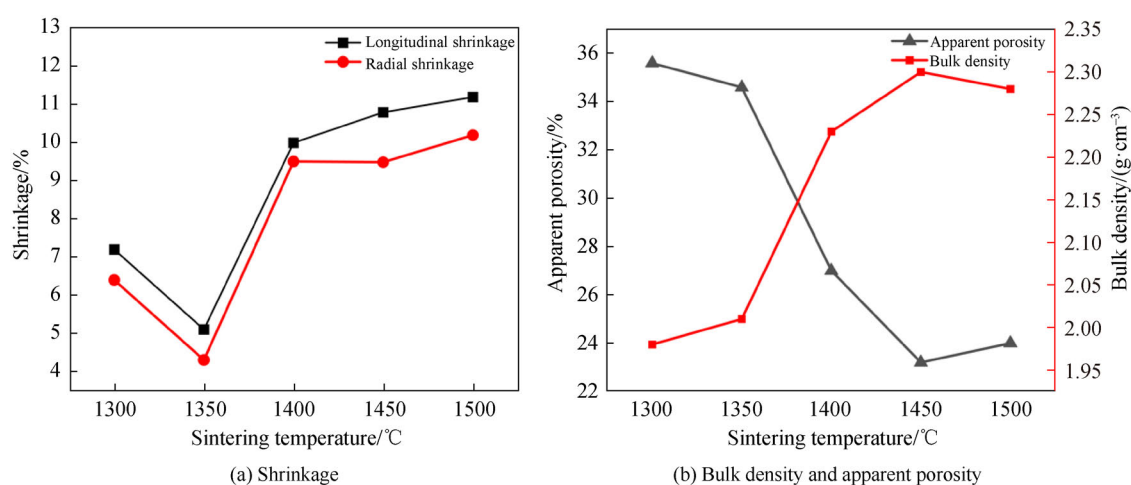


图 8 不同烧结温度制备的含碳纳米纤维/陶瓷复合电阻材料的收缩率、体积密度和显气孔率

Fig. 8 Shrinkage, bulk density and apparent porosity of carbon nanofiber/ceramic composite resistive materials prepared at different temperature

图 9 为试样的抗压强度与烧结温度的函数关系曲线。由图 9 可见, 随着烧结温度的升高, 试样的抗压强度明显提高, 试样在 1500 °C 时的抗压强度最大, 为 223 MPa。结合图 7 的分析结果发现, 抗压强度曲线的变化与显气孔率的变化相反, 与体积密度的变化相同。结合图 7 观察发现, 当烧结温度较高时, 烧结产生大量液相, 在液相的作用下, 颗粒逐渐润湿, 发生黏性流动传质, 颗粒之间烧结成致密的结构, 此时试样内部的气孔更少, 内部缺陷更少, 所以抗压强度更高。当烧结温度较低时, 由于试样内部产生的液相量较少, 试样内部结构比较松散, 气孔较多, 呈现出许多堆积的小块颗粒, 大小不均。较高的显气孔率使得陶瓷内部颗粒之间的间距增大, 从而诱发裂纹的萌生和快速扩展, 导致试样的韧性降低, 加快试样在抗压过程中裂纹的扩展, 从而降低了试样的抗压强度。

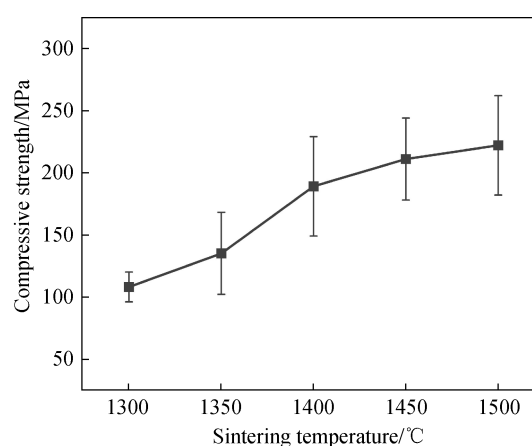


图 9 不同烧结温度制备的含碳纳米纤维/陶瓷复合电阻材料的抗压强度

Fig. 9 Compressive strength of carbon nanofiber/ceramic composite resistive materials prepared at different temperature

图 10 为不同烧结温度下制备的碳纳米纤维/陶瓷复合电阻材料试样的电阻率变化图以及拉曼光谱,并根据拉曼光谱结果计算了试样的 I_D/I_G 值。 I_D/I_G 值代表试样中碳的有序度变化趋势,其值越大代表有序度越低。随着烧结温度的升高,材料的电阻率和 I_D/I_G 值都呈现先降低后升高的变化规律,在 1400 °C 时同时达到最低值,电阻率为 476 $\Omega\cdot\text{cm}$, I_D/I_G 值为 0.85。材料导电性能的提升主要依赖于碳纳米纤维之间形成的连续导电网络,而烧结温度可调控碳纤维导电网络的完整性与连通性。当烧结温度由 1300 °C 升高至 1400 °C 时,试样的显气孔率逐

渐降低,材料趋于致密化,碳纳米纤维之间的接触更加充分,导电路径更加连续,从而显著降低了电阻率,从拉曼光谱中 I_D/I_G 值逐渐降低,也可以得到碳纳米纤维的结构趋向于有序。然而,当温度进一步升高时,电阻率反而开始上升,这是因为在埋碳还原气氛下, CO_2 可与碳纳米纤维发生布多阿尔反应。该反应为吸热反应,温度升高有利于反应向右进行,导致碳纳米纤维被不断消耗,在碳纳米纤维中引入了大量的缺陷和无序化结构,降低了碳材料的石墨化程度。随着导电相的减少,导电网络遭到破坏,电阻率随之显著升高。

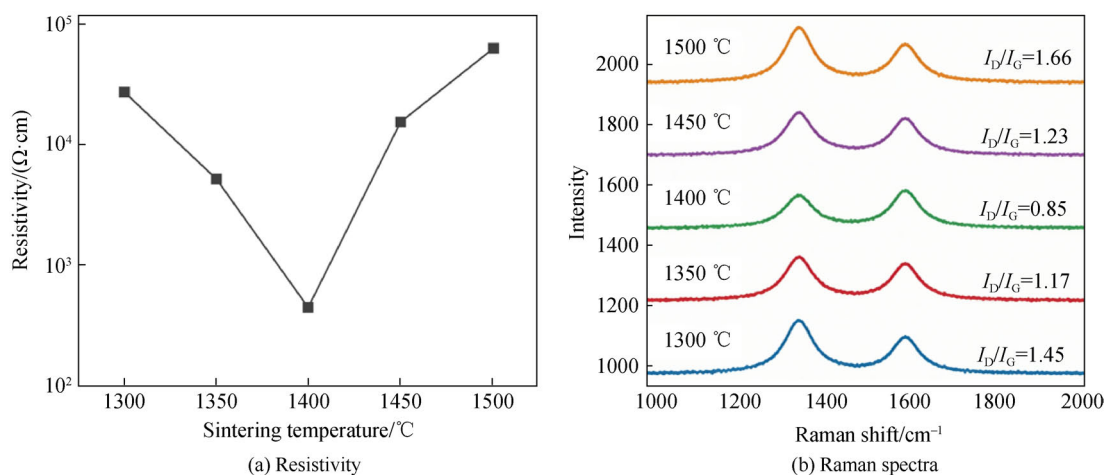


图 10 不同烧结温度制备的含碳纳米纤维/陶瓷复合电阻材料的电阻率和拉曼光谱

Fig. 10 Resistivity and Raman spectra of carbon nanofiber/ceramic composite resistive materials prepared at different temperature

图 11 为在 0~250 °C 范围内,碳纳米纤维/陶瓷复合电阻材料试样的电阻随温度变化的拟合曲线以及电阻温度系数(TCR)。由图 11a 表明,无论生坯的烧结温度如何变化,试样的电阻均随温度升高呈线性下降趋势,表现出明显的负温度系数(NTC)特性。该现象主要源于 2 个因素的共同作用:一方面,温度升高引起晶粒热膨胀,使得颗粒间接触更为紧密,从而降低了界面接触电阻;另一方面,尽管温度升高加剧了晶格热振动,增强了载流子的散射效应,但由于碳纳米纤维的价带与导带之间的能隙较窄,甚至存在部分重叠,热激发电子的数量显著增加,这一效应在整体导电行为中占据主导地位,最终导致试样导电性增强。通过拟合直线的斜率,可计算出试样的电阻温度系数。图 11b 进一步揭示了烧结温度对该复合材料电阻温度系数的影响规律。随着烧结温度的升高,电阻温度系数逐渐向绝对值减小的方向发展。这主要是由于高温烧结提高了试样的致密度,降低了内部残余应力,从而减弱了晶界对载流子运动的阻碍作用。晶界电阻温度系数的提升,

使得试样整体电阻对温度的敏感性下降,表现为电阻温度系数的绝对值减小,即试样对温度变化的响应趋于平缓^[29]。

为了对碳纳米纤维/陶瓷复合电阻材料的导电性能进行评价,将中国内外相关研究中以低维碳及氮化物粉体为导电相的材料与碳纳米纤维/陶瓷复合电阻材料的电阻率在表 3 进行对比。由表 3 可知,相较于纳米碳黑,碳纳米管、石墨烯等一维、二维碳材料,碳纳米纤维/陶瓷复合电阻材料表现出更优异的导电性能。所用碳纳米纤维/铝酸钙复合导电相,通过预合成的化学反应过程实现了 CNFs 与铝酸钙的均匀分散,显著减少其在陶瓷基体中的团聚,使得表现出良好的导电性,特别是能够在较低掺量的情况下仍具有良好的导电性,而碳含量的降低则有利于陶瓷的烧结致密化,这能进一步提升导电陶瓷的力学性能。表明在陶瓷基体中引入原位 CNFs 作为导电相,对于在保证高强度的前提下降低复合导电陶瓷的电阻率具有重要意义。

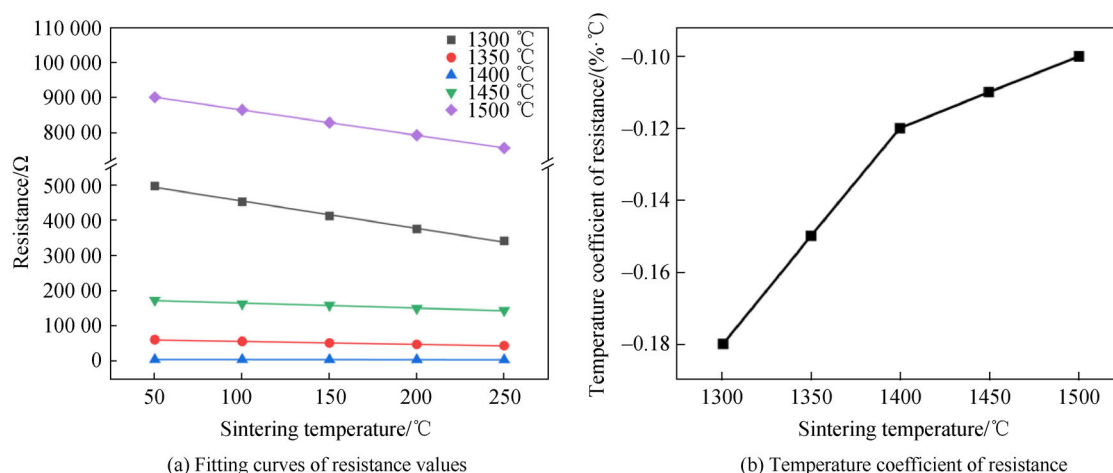


图 11 不同烧结温度制备的碳纳米纤维/陶瓷复合电阻材料的电阻值与温度的拟合曲线及电阻温度系数

Fig. 11 Fitting curves of resistance values and temperature of carbon nanofibers/ceramic composite resistive materials, temperature coefficient of resistance

表 3 复合电阻陶瓷的电阻率比较
Table 3 Resistivity comparisons of the resistive ceramics

Electrically conductive phase	w/%	Carbon sources	Resistivity/($\Omega \cdot \text{cm}$)	Reference
Carbon black	5	Carbon black	400	[23]
Carbon black	5	Carbon black	10^3	[29]
Multi-walled carbon nanotubes	8	Cyclohexane	2.5×10^{-3}	[30]
Carbon fiber	20	Carbon fiber	50	[31]
Pyrolytic carbon	40	Polysiloxane	82	[32]
Pyrolytic carbon	5	Phenolic resin	4.5×10^{-2}	[33]
Pyrolytic carbon	9	Glucose	3.6	[34]
Reduced Graphene Oxide	0.9	Graphene	1.4×10^{-3}	[35]
Carbon nanotube	3	Carbon nanotube	400	[36]
TiN	27		10^4	[36]
CNFs/CAC	1.5	CNFs	476	This work

3 结论

碳纳米纤维/陶瓷复合电阻材料烧结温度在 1300~1500 °C 范围内, 随着烧结温度的升高, 液相量增多, 显气孔率由 31% 降至 23%, 体积密度由 $2.11 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 提高到 $2.31 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 但高于 1400 °C 后, 碳损耗加剧, 导电通路被破坏, 导致电阻率升高。当烧结温度为 1400 °C 时, 综合性能最佳, 抗压强度达 189 MPa, 电阻率为 $476 \Omega \cdot \text{cm}$, 材料呈现负温度系数行为, 1400 °C 样品 TCR 为 $-0.14\%/^{\circ}\text{C}$, I_D/I_G 值最小为 0.85, 表现出最佳的石墨化程度。以 CNFs/CAC 作为导电填料, 不仅能在陶瓷基体中形成均匀、连续的导电通道, 降低渗流阈值, 还能通过裂纹偏转、桥联与分支机制有效抑制裂纹扩展, 实现力学性能与电学性能的协同提升。

参考文献:

- [1] XIN Y Z, TAKEUCHI Y, SHIRAI T. Influence of ceramic matrix on semi-conductive properties of nano-carbon/ceramic composites fabricated via reductive sintering of gel-casted bodies[J]. Ceram Int, 2021, 47(16): 23670–23676.
- [2] 董利民, 田杰谟, 张宝清. 碳陶瓷复合材料热学和电学性能研究[C]//第三届中国功能材料及其应用学术会议论文集. 重庆, 1998: 450–452. DONG Limin, TIAN Jiemo, ZHANG Baoqing. Thermal and Electrical Properties of Carbon Ceramic Composites[C]//Proceedings of the 3rd China Academic Conference on Functional Materials and Their Applications. Chongqing, 1998: 450–452.
- [3] 吴炳辉, 周立娟, 刘晓燕, 等. 复相导电陶瓷的导电机理分析[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(12): 3537–3542. WU Binghui, ZHOU Lijuan, LIU Xiaoyan, et al. J Synth Cryst, 2015, 44(12): 3537–3542.
- [4] 何金阳, 晏年平, 陈田, 等. 高压断路器用合闸电阻碳陶瓷研究[J]. 现代技术陶瓷, 2024, 45(4): 369–384. HE Jinyang, YAN Nianping, CHEN Tian, et al. Adv Ceram, 2024, 45(4): 369–384.

- [5] 孙晋茹, 戴辉翔, 陈维, 等. 断路器碳陶瓷合闸电阻能量耐受及失效特性[J]. 高电压技术, 2024, 50(6): 2590–2600.
SUN Jinru, DAI Huixiang, CHEN Wei, et al. High Volt Eng, 2024, 50(6): 2590–2600.
- [6] 段曦东, 谢有赞. 石墨含量对碳/陶复合导电陶瓷烧结的影响[J]. 陶瓷研究, 2001, 16(2): 1–4.
DUN Xi dong XIE You zhan, XIE Youzan. Ceram Stud J, 2001, 16(2): 1–4.
- [7] 颜杰, 唐楷. 炭黑复合导电材料的导电机理[J]. 化工新型材料, 2005, 33(12): 76–78.
YAN Jie, TANG Kai. New Chem Mater, 2005, 33(12): 76–78.
- [8] RAMIREZ C, OSENDI M I, MIRANZO P, et al. Graphene nanoribbon ceramic composites[J]. Carbon, 2015, 90: 207–214.
- [9] 谢泉, 罗姣莲, 干福熹, 等. 炭黑填充复合型导电硅橡胶的导电机理研究及电阻率计算[J]. 长沙交通学院学报, 2000, 16(3): 4–7.
XIE Quan, LUO Jiaolian, GAN Fuxi, et al. J Changsha Commun University, 2000, 16(3): 4–7.
- [10] 关越, 丁冬海, 高凯强, 等. 改性炭黑对碳/陶瓷复合材料电性能的影响[J]. 非金属矿, 2023, 46(2): 43–46.
GUAN Yue, DING Donghai, GAO Kaiqiang, et al. Non Met Mines, 2023, 46(2): 43–46.
- [11] FAN S J, SUN T T, JIANG M, et al. *In-situ* growth of carbon nanotubes on ZnO to enhance thermoelectric and mechanical properties[J]. J Adv Ceram, 2022, 11(12): 1932–1943.
- [12] LI J G, GAO L, GUO J K. Mechanical properties and electrical conductivity of TiN–Al₂O₃ nanocomposites[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(1): 69–74.
- [13] LI H, LIU Y S, LIU Y S, et al. Influence of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of Al₂O₃ ceramic *via* 3D stereolithography[J]. Acta Metall Sin (Engl Lett), 2020, 33(2): 204–214.
- [14] XU J K, LIU Z T, HE S, et al. Electric field-assisted *in situ* fabrication of carbon/zirconia nanocomposites with tunable conductivity for electromagnetic interference shielding applications[J]. Compos Part B Eng, 2022, 246: 110254.
- [15] WEN Q B, YU Z J, RIEDEL R. The fate and role of *in situ* formed carbon in polymer-derived ceramics[J]. Prog Mater Sci, 2020, 109: 100623.
- [16] LEI C K, XIAO G Q, DING D H, et al. Microstructural evolution and properties enhancement of SiC refractory castables bonded with the special CNFs/calcium aluminate cement[J]. Ceram Int, 2023, 49(15): 25716–25727.
- [17] LEI C K, XIAO G Q, DING D H, et al. One-step synthesis of core-shell structured CNFs@CAC with excellent water wettability and oxidation resistance[J]. Appl Surf Sci, 2022, 573: 151497.
- [18] TÖLDSEPP E, SCHOENSTEIN F, AMAMRA M, et al. Spark plasma sintering of ultra-porous γ -Al₂O₃[J]. Ceram Int, 2016, 42(10): 11709–11715.
- [19] 杨胜辉. ZnO 陶瓷释能电阻材料的研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2014.
YANG Shenghui. Study of zinc oxide energy-release materials[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2014.
- [20] DING Y D, DING D H, XIAO G Q, et al. Effects of sintering temperature on electrical and mechanical properties of C/Al₂O₃–SiO₂ ceramics[J]. Ceram Int, 2025, 51(28): 59712–59721.
- [21] KUMAR R, BHARGAVA P. Synthesis and characterization of low specific resistance alumina-clay–carbon composites by colloidal processing using sucrose as a soluble carbon source for electrical applications[J]. RSC Adv, 2016, 6(11): 8705–8713.
- [22] OSBORN E F, MUAN A. Phase equilibrium diagrams of oxide systems [M]. Columbus: American Ceramic Society with the Edward Orton Jr. Ceramic Foundation, 1960: 219.
- [23] 周炜, 马俊, 高小琦, 等. 高温氧化对 Si₃N₄ 结合 SiC 陶瓷相结构和抗折强度的影响[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(8): 2104–2109.
ZHOU Wei, MA Jun, GAO Xiaoqi, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(8): 2104–2109.
- [24] HACCURIA E, CRIVITS T, HAYES P C, et al. Selected phase equilibria studies in the Al₂O₃–CaO–SiO₂ System[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(2): 691–704.
- [25] BELHOUCHE H, CHOUHA F, HAMIDOUCH M, et al. Preparation and characterization of anorthite and hydroxyapatite from Algerian Kaolin and natural phosphate[J]. J Therm Anal Calorim, 2016, 126(3): 1045–1057.
- [26] RAMEZANI M, DEGHANI A, SHERIF M M. Carbon nanotube reinforced cementitious composites: A comprehensive review[J]. Constr Build Mater, 2022, 315: 125100.
- [27] BANIJAMALI S, EFTEKHARI YEKTA B, REZAIE H R, et al. Crystallization and sintering characteristics of CaO–Al₂O₃–SiO₂ glasses in the presence of TiO₂, CaF₂ and ZrO₂[J]. Thermochim Acta, 2009, 488(1/2): 60–65.
- [28] AYDIN B, TOPLAN H Ö, TOPLAN N. Non-isothermal crystallization kinetics and properties of CaO–Al₂O₃–SiO₂ (CAS) glass-ceramics from eggshell waste, zeolite, and pumice[J]. Materials, 2024, 17(22): 5630.
- [29] GAO X, ZHENG X, LIU J, et al. Effects of carbon black content on the microstructure and properties of carbon/ceramic conductive composites[J]. Mater Technol, 2019, 53(2): 245–250.
- [30] HUSEYNOV A, ISRAFILOV A, MAMADOVA S, et al. Fabrication and characterization of MWCNT/natural Azerbaijani bentonite electroconductive ceramic composites[J]. J Compos Mater, 2019, 53(26/27): 3909–3923.
- [31] PRAMONO, NURA, WAHYUADI, et al. Effect of sintering temperature on the relationship of electrical conductivity and porosity characteristics of carbon ceramic composites [J]. J Ceram Process Res, 2019, 20(4): 333–346.
- [32] ETERIGHO-IKELEGBE O, TRAMMELL R, RICOHERMOSO E III, et al. Mechanism of bonding, surface property, electrical behaviour, and environmental friendliness of carbon/ceramic composites produced *via* the pyrolysis of coal waste with polysiloxane polymer[J]. Environ Sci Pollut Res, 2023, 30(41): 93786–93799.
- [33] KIM K J, EOM J H, KOH T Y, et al. Effects of carbon addition on the electrical properties of bulk silicon-oxycarbide ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(11): 2705–2711.
- [34] KUMAR R, BHARGAVA P. Fabrication of low specific resistance ceramic carbon composites by colloidal processing using glucose as soluble carbon source[J]. Bull Mater Sci, 2017, 40(6): 1197–1202.
- [35] RU J H, FAN Y C, ZHOU W W, et al. Electrically conductive and mechanically strong graphene/mullite ceramic composites for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(45): 39245–39256.
- [36] BECHTELER C, MACHUJ L, HEBENDANZ K, et al. Electrical and thermal conductivity of CNT/alumina-nanocomposite ceramics[J]. Int J Ceramic Engine Sci, 2023(5): e10167.

作者贡献声明:

孙文星: 论文构思、设计研究方法和实验方案

李端姣: 调查研究、分析数据并推导结论

王云龙: 软件使用、验证、绘制图表

钟振鑫: 项目管理、监督指导

丁宇东: 撰写初稿、绘制图表、分析数据并推导结论

丁冬海: 提供资源、获取资助、项目管理

种小川: 审阅与修订、撰写初稿

肖国庆: 监督指导、审阅与修订

Effect of Sintering Temperature on Properties of Carbon Nanofiber/Ceramic Composite Resistive Materials

SUN Wenxing¹, LI Duanjiao¹, WANG Yunlong², ZHONG Zhenxin², DING Yudong³, DING Donghai³,
CHONG Xiaochuan³, XIAO Guoqing³

(1. Guangdong Power Grid Co., Ltd., Guangzhou 510699, China; 2. Huizhou Power Supply Bureau, Guangdong Power Grid Co., Ltd., Huizhou 516000, Guangdong, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Extended Abstract

Introduction Carbon-ceramic composite materials, which seamlessly integrate the exceptional mechanical strength, high-temperature tolerance, corrosion resistance, and thermal shock resistance of ceramics with the superior electrical conductivity of carbon-based materials, exhibit an immense application potential in various fields. They are particularly critical in the manufacturing of closing resistors for ultra-high voltage (UHV) circuit breakers. Under extreme service environments characterized by high temperatures, high pressures, intense electromagnetic fields, and the corrosive byproducts of SF₆ decomposition, these key components face stringent performance requirements, including high mechanical strength, controllable and stable resistivity, a low temperature coefficient of resistance (TCR), and remarkable thermal shock resistance. Conventional conductive ceramics predominantly utilize nano-carbon fillers such as carbon black, carbon nanotubes, carbon fibers, and graphene. However, these nano-sized carbon materials typically suffer from severe agglomeration, poor interfacial wettability with the ceramic matrix, and high susceptibility to oxidation during the high-temperature sintering process, severely limiting their structural integrity and functional stability. To overcome these bottlenecks, this study was to introduce a pre-synthesized carbon nanofiber/calcium aluminate composite powder (CNFs/CAC) as an innovative conductive filler. The implementation of CNFs/CAC could effectively mitigate the agglomeration of nano-sized carbons. Furthermore, the unique microstructural architecture of CNFs/CAC could facilitate the construction of a robust three-dimensional carbon conductive network and leverage calcium aluminate as an efficient sintering aid to promote particle rearrangement and matrix densification, thereby lowering the required sintering temperature. Crucially, the CAC shell encapsulating the carbon nanofibers significantly retarded their oxidation at elevated temperatures. Sintering temperature acts as a paramount thermodynamic variable governing densification kinetics, phase transformations, and microstructural evolution. Inadequate temperatures fail to provide a sufficient driving force for grain boundary migration, resulting in excessive porosity and deteriorated mechanical properties. Conversely, excessive temperatures provoke abnormal grain growth, disruption of the percolation network, and pronounced oxidation of the carbon phase. Therefore, this study was to investigate the evolution mechanisms of phase composition, microstructure, mechanical strength, and electrical properties of CNF/ceramic composites at a sintering temperature range of 1300–1500 °C, to optimize processing parameters and provide a robust theoretical foundation for the fabrication of high-performance composite conductive ceramics.

Methods The ceramic matrix raw materials comprised bauxite, kaolin, and potassium feldspar, while the conductive filler was a laboratory-synthesized CNFs/CAC powder. The introduction of CaO *via* the CAC into the Al₂O₃-SiO₂ system deliberately promoted the formation of anorthite, subsequently generating a liquid phase that substantially enhanced the liquid-phase sintering process. The preparation commenced with mixing the raw materials (*i.e.*, 60% bauxite, 22% kaolin, 18% potassium feldspar, and 1.5% CNFs/CAC) by dry ball milling in a ball-to-material mass ratio of 2:1 at 320 r/min for 9 h. The homogeneous mixture was then granulated through a 20-mesh sieve to obtain granules of approximately 0.85 mm in diameter. These granules were uniaxially pressed into cylindrical green bodies (20 mm in diameter and 20 mm in height) at 50 MPa, followed by cold isostatic pressing (CIP) at 200 MPa for 300 s to ensure initial uniformity. The compacts were dried at 300 °C for 2 h and subsequently sintered in a carbon-embedded graphite crucible atmosphere. The sintering profile was systematically varied from 1300 °C to 1500 °C. The phase compositions were analyzed by X-ray diffraction (XRD), and microstructural morphology alongside elemental carbon distribution was determined by field emission scanning electron microscopy (FESEM) with energy dispersive spectrometry (EDS). The macroscopic physical properties, including apparent porosity and bulk density, were measured by the Archimedes method. The compressive strength was tested by a universal testing machine, while the volume resistivity and TCR were evaluated by a precise digital LCR meter coupled with a controlled electro-thermal drying oven.

Results and discussion The sintering temperature fundamentally dictates the structural evolution and functional performance of carbon nanofiber/ceramic composite resistive materials at 1300–1500 °C. Elevated temperatures facilitate a liquid-phase formation,

drastically reducing apparent porosity from 31% to 23% and boosting bulk density from 2.11 g/cm³ to 2.31 g/cm³. Nevertheless, exceeding 1400 °C exacerbates carbon depletion *via* the Boudouard reaction, irreversibly disrupting the conductive pathways and spiking resistivity. The material achieves its optimal comprehensive properties precisely at 1400 °C, yielding a compressive strength of 189 MPa, a minimal resistivity of 476 Ω·cm, a highly stable NTC behavior with a TCR of −0.14%/°C, and a lowest I_D/I_G ratio of 0.85, reflecting an exceptional graphitic ordering. The incorporation of the pre-synthesized CNFs/CAC filler serves a dual purpose. It establishes a highly uniform and continuous conductive percolating network at minimal doping levels, and it synergistically has fracture toughness *via* inducing sophisticated crack deflection and bridging mechanisms, offering a robust paradigm for advanced composite electro-ceramics.

Keywords carbon nanofiber/calcium aluminate composite powder; composite conductive ceramics; sintering temperature; mechanical properties; electrical properties