

建材情报资料第7502号

氧化锡陶瓷材料

国家建委建筑材料科学研究院技术情报研究所

沈 阳 陶 瓷 厂

氧化锡陶瓷材料
(内部资料)

编辑出版：国家建委建筑材料科学研究院技术情报研究所

印刷：冶金工业出版社印刷厂

0.50

毛主席语录

对于外国文化，排外主义的方针是错误的，应当尽量吸收进步的外国文化，以为发展中国新文化的借镜；盲目搬用的方针也是错误的，应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化。

洋为中用

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

编 者 的 话

在毛主席革命路线的指引下，批林批孔运动正在全国深入、普及、持久地开展，形势一片大好。建材工业广大革命职工，认真学习毛主席关于理论问题的重要指示和马克思、恩格斯、列宁关于无产阶级专政的部分论述，深入“进行一次思想和政治路线方面的教育”，通过看书学习，提高了阶级斗争、路线斗争和无产阶级专政下继续革命的觉悟，使革命蓬勃发展，生产蒸蒸日上，不断作出新贡献。

发展玻璃纤维生产的一个重大关键问题是解决拉丝需用的大量铂铑合金。我国工人阶级贯彻执行毛主席“独立自主，自力更生”的建设方针，“走自己工业发展道路”，在坩埚代铂方面进行了大量试验研究工作，在材质的探索和改进、以及使用推广方面已取得了重大成果。除坩身砖外，代铂氧化锡陶瓷电极的试制和使用也取得显著成效，正在总结、鉴定和推广。氧化锡作代铂漏板，也有一定的可能性。这为多快好省地发展玻璃纤维工业，开创了一条新路！

氧化锡作为一种烧结陶瓷材料，在国内外都未为人们所熟悉。它虽有耐高温玻璃熔体的优异性能，但过去由于导电性能上的缺陷和制造工艺上的种种困难，发展不快。近十年来，通过不断的努力，初步摸索出解决这些问题的途径，从而在使用上取得进展。比利时、美国、英国和日本等已在玻璃电熔上用作电极，成为四大电极材料之一。苏联、波兰、捷克斯洛伐克、匈牙利等也积极试用于各种玻璃的熔制，据称，在莱塞玻璃上，它还是污染较小的坩埚材料。

氧化锡陶瓷材料和其它陶瓷材料相比，除了高温导电、耐玻璃侵蚀、抗热冲击性较好以外，还有热膨胀系数较小、

导热性高、高温升华挥发、中温对还原性气氛敏感、以及烧结较困难等许多特点，因此，在它的制备工艺和使用方法上有其独特的规律，必须掌握，用其所长，补其所短，以便为我国社会主义建设充分发挥作用。因此特将有关氧化锡电极材料方面的资料汇集成册，供有关单位参考。有不当之处，请批评指正。

国家建委建材研究院技术情报研究所
沈 阳 陶 瓷 厂
一九七五年八月

目 录

一、综述

国外氧化锡陶瓷的发展.....	(1)
用作电熔电极的氧化锡砖.....	(16)
电熔电极材料的选择.....	(35)

二、性能

氧化锡陶瓷电极的性能.....	(38)
氧化锡电极.....	(45)
氧化锡陶瓷.....	(47)
各种电极和某些玻璃的相互作用.....	(48)
在玻璃中生成气泡的电化学过程.....	(54)
用光谱化学法控制电极的侵蚀.....	(75)
在高温下测定二氧化锡的热膨胀.....	(84)

三、应用

氧化锡耐火材料在比利时玻璃工业中的应用.....	(94)
氧化锡电极砖.....	(96)
二氧化锡坩埚.....	(96)
陶瓷电极的接电系统.....	(99)
氧化锡砖和锡液复合电极.....	(109)

四、制备

玻璃电熔用氧化锡电极的制备.....	(116)
掺铋氧化锡陶瓷的制备.....	(119)
共沉淀法制备氧化锡陶瓷.....	(122)
氧化锡耐火材料.....	(125)

外加剂对氧化锡-氧化锑系烧结体的影响·····	(139)
-------------------------	-------

五、性能改进

氧化锡耐火材料的气相处理方法 ·····	(160)
改善烧结氧化锡电极导电性的方法 ·····	(169)

一、综 述

国外氧化锡陶瓷的发展

(一) 概 况

氧化锡在玻陶行业中的应用是作瓷釉和搪瓷中的乳浊剂，还用作色料（如铬锡红和锡钒黄色料）。作乳浊剂用途正是利用它在硅酸盐熔体中溶解度特别小的特性。其后，它又被用作火花塞绝缘子的材质，可能由于性能一般化，工艺较麻烦，当前通用的火花塞材质仍然采用滑石、刚玉和高铝质材料。

氧化锡的半导性，特别是它在高温下的导电性被发现以后，作为玻璃上的导电薄膜的研究极其活跃，因为这是解决防霜玻璃的较好途径。对于这种用途，除了薄膜的制备技术以外，各种改进氧化锡导电性外加剂的研究，以及蒸气处理技术的发展，对于发展烧结氧化锡陶瓷有很大的促进作用。目前，一个很有前途的用途是用作玻璃电熔的电极材料。

玻璃电熔可以增加产量、提高玻璃质量、降低作业环境温度和减小耐火材料的损耗。在玻璃纤维的生产上，由于对玻璃液的质量要求很高，主要还是利用电熔方法，特别是坩埚法生产，还是离不开电熔。玻璃电熔，须有电极装置对熔融玻璃通电。制作这种电极，如果选材不当，不仅要缩减电极本身和窑的寿命，而且电极材料还会污染玻璃，或者会成为玻璃发生气泡的因素。因此，玻璃电熔窑的电极装置极为

重要。过去，国外玻璃电熔所用的电极只有三种：钼、铂和石墨。大约在四十年代到五十年代，才有人研究用氧化锡作电极材料。近十年来，针对这种材料性能上的缺陷开展了大量试验研究工作，使它的导电性（特别是低温导电性）大有改进，烧结度逐渐提高，烧结电极的质量逐渐改善，接头问题也有了解决途径，因而，比、美、英等国先后试用，苏、波、匈、日、捷等国也大力研制和应用。如比利时 Glaverbel 玻璃公司，对氧化锡电极进行过比较深入的研究，并试验成功卤化锡蒸汽处理工艺，可以提高 SnO_2 耐火材料的低温导电性和抗侵蚀能力。在半工业试验炉中证实氧化锡电极能很好地抵抗玻璃液的侵蚀，玻璃的净化良好。据称，用氧化锡电极砖作池壁和拱顶等可以较低的成本实现工业窑炉自动化。这种窑炉还特别适合于含大量色剂和熔剂玻璃的电熔。美国康宁玻璃厂已把这种材料列入玻璃电熔四大电极之一^[1]。先后有美制“Corhart 1185”、“Pentox”和英制“Stannex”等氧化锡电极商品投入市场试用^[2,3]。据称，“Pentox”电极由 1968 年起采用，熔窑每年可熔制铅晶质玻璃三万二千余吨。捷克国家玻璃研究所与电瓷研究所对玻璃电熔电极也开展了研制工作，改进了 SnO_2 的导电性，研制的材料在 $1,500^\circ\text{C}$ 的铅玻璃中试用，侵蚀速度比钼大 5~9 倍，目前尚未能完全用以代替钼电极^[2]。波兰华沙玻璃研究所，掺加 0.3% MnO_2 并在 $1,380\sim 1,400^\circ\text{C}$ 烧结成坩埚，试用于熔制特种玻璃^[4]，其耐蚀性优于氧化铝和氧化锆坩埚。苏联也用静水压法制造氧化锡电极。日本对氧化锡导电薄膜和烧结体都进行了深入研究^[5]。以上说明，由于这种材料有较独特的抗侵蚀性能和其它特性，引起各国多方面的注意，形成了材料研制改进和试验应用交错进行、互相推进的

局面。

(二) 性 能

1. 电性能

作为输送电流的导电电极和电加热元件，要求材料的常温电阻不要太大。其原因有几个方面：（1）加上普通工业电压后即能发生足以升温的热量，省去辅助预热设备；（2）接触电阻小，避免了打弧烧毁接头；（3）冷端电阻小，在串联加热线路中热耗小，热效率高。过去制造的氧化锡材料低温时电阻很大，是推广使用上一大障碍。

在室温下，热力学平衡的纯二氧化锡是一种绝缘体。用电阻法、光谱仪法、X射线衍射法和失重法进行了研究，发现它缺氧，由于阴离子缺乏而引起晶格变形，进而使电子有可能占据正常情况下不能进入的能阶，从而产生非固有的半导性。根据锡和氧的比例，决定它是一种 n 型导电半导体。缺陷的浓度越大则越近导带^[24]。纯氧化锡的比电阻和温度的关系还不理想，不宜作导电陶瓷。因此，开始于薄膜，继而在烧结体进行了大量试验，采用了各种“掺杂”氧化物提高其导电性，其中以 Sb_2O_3 、 MnO_2 、 CuO 等最好。由于成份、工艺等各不相同，烧结体的电阻与温度关系差别很大。

由按重量比 $SnO_2 98\% + CuO 2\% + Sb_2O_3 2\%$ 配成的坯料，以 1吨/厘米^2 的压力压制，在 $1,450^\circ\text{C}$ 烧后，试样在 20°C 时的比电阻为 10^{-1} 欧姆·厘米，在 800°C 时为 10^{-3} 欧姆·厘米。纯氧化锡的室温比电阻是 $10^6 \sim 10^7$ 欧姆·厘米。即加入了 CuO 和 Sb_2O_3 后，把二氧化锡的比电阻降低 $7 \sim 8$ 个数量级。根据电阻与温度的关系计算出导电活化能，由纯 SnO_2 的 1 电子伏减小到掺外加物后的 $0.1 \sim 0.2$ 电子伏^[6]。但是这种大

量掺加铜、铋氧化物的组成，不耐玻璃熔体的侵蚀，只能作为 $1,200\sim 1,300^{\circ}\text{C}$ 温度下使用的电热元件之用。

掺加 $0\sim 10\%$ （克分子数）氧化镍的 SnO_2 的比电阻，在 700°C 时为 $10^3\sim 10^4$ 欧姆·厘米，在 900°C 时为 $10^2\sim 10^3$ 欧姆·厘米，在 $1,300^{\circ}\text{C}$ 时为 $10^0\sim 10^1$ 欧姆·厘米^[7]，这是低温电阻大的一个例子。

在坯料中掺加铋化合物，可以促进烧结，如加 2% 的 Bi_2O_3 ， $1,400$ 公斤/厘米²压型， $1,480^{\circ}\text{C}$ 烧结。所得坯体在四氯化碳中的吸收率为零。但是直流电阻在 10 万兆欧。介电强度 2 万伏/毫米，介电常数 $\epsilon\cong 8$ ^[8]。

美国 Corhart 耐火材料公司制造电熔玻璃用电极，原来采用 $\text{Sb}_2\text{O}_3\ 0.8\% + \text{CuO}\ 0.4\%$ 。用这种掺加剂，产品常温电阻大。经过改进加入了 ZnO ，用 $\text{Sb}_2\text{O}_3\ 1\% + \text{CuO}\ 0.2\% + \text{ZnO}\ 0.8\% + \text{SnO}_2$ （余量）配方，在 $1,450\sim 1,460^{\circ}\text{C}$ 烧成。坯体体积密度达到 $6.3\sim 6.7$ 克/厘米³，它在 23°C 时的比电阻为 0.2 欧姆·厘米^[9]， $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 时比电阻在 10^{-2} 欧姆·厘米左右。生产 Corhart 1185 氧化锡材料，可能就是用的这种方法。

为了更进一步地提高低温导电性，Corhart 耐火材料公司还研究采用既非氧化性、又非还原性的惰性气氛或真空对电极体进行热处理。这样做，使常温电阻率由 10^5 欧姆·厘米进一步降到 10^{-2} 欧姆·厘米^[10]。捷克国立玻璃研究所等掺加 Sb_2O_3 和 CuO 的 SnO_2 ， 200°C 时比电阻为 0.077 欧姆·厘米，而 Corhart 1185（ SnO_2 材料）相应为 50.8 欧姆·厘米^[1]。比利时 Glaverbel 玻璃公司，采用掺加 $0.1\%\text{MnO}_2$ 的 SnO_2 ，其 700°C 时比电阻仍在 10^4 欧姆·厘米^[11]，但他们利用另一种改进导电性能的方法，即用卤化锡蒸汽处理制品，用在其气孔和孔隙中沉积氧化锡的办法，

使砖的表面层（约5厘米左右）的室温电阻降低到 10^{-1} 欧姆·厘米左右。此法还可以用于处理粒料和整体或耐火砌体。经处理后比电阻可降低到0.15~0.20欧姆·厘米。也就是说，这些物体在室温下即可施加电压升温，而不必象以往那样须先预热。这种处理方法也适用于纯 SnO_2 以及含 ZrO_2 50%的 SnO_2 、稳定 ZrO_2 、以及掺粘土的 SnO_2 料〔12〕。

氧化锡导电薄膜的发展，也要求降低材料的比电阻和使比电阻达到人为控制的数值。这些薄膜的表面电阻率变动范围很大，由0.20到 10^8 欧姆/厘米²〔13~16〕。顺便提一下， SnO_2 陶瓷还曾被用作介电体。它和 TiO_2 相配合〔例如， SnO_2 70%（克分子）+ TiO_2 30%（克分子）〕，在 $1,500^\circ\text{C}$ 下可烧结成介电常数 $\epsilon=25$ 、介电常数的温度系数近于零的介电体。而 SnO_2 23%+ TiO_2 17%+ CeO_2 60%（克分子）组成在 $1,290^\circ\text{C}$ 烧成可制得 $\epsilon=35$ 、温度系数 69×10^{-6} 的介电体。材料的介电损失较大， $\tan\delta=39 \times 10^{-4}$ 〔17〕。 SnO_2 19~81%+ Al_2O_3 81~19%的烧结体曾被考虑用作火花塞〔18〕。

2. 耐玻璃液的侵蚀性

氧化锡最早用作陶瓷釉和搪瓷的乳浊剂，就是利用它在硅酸盐熔体中的难溶特性。氧化锡电极和 $1,100\sim 1,300^\circ\text{C}$ 玻璃接触时，虽然出现极化现象，但尚不致造成气泡的核化〔11,19〕，它在玻璃中不易形成气泡，比电熔刚玉和锆刚玉都好〔1,11,20〕。它不会使玻璃着色。耐玻璃侵蚀的能力较好。在 $1,200^\circ\text{C}$ 下，氧化锡电极耐钠钙玻璃侵蚀的能力比电熔锆刚玉耐火材料高1~2倍〔1,2〕。在 $1,500^\circ\text{C}$ 下，氧化锡电极耐无碱玻璃的侵蚀能力比电熔锆刚玉耐火材料高4倍〔1,2〕。氧化锡电极耐铅玻璃、砷玻璃、铁玻璃、铜玻璃的侵蚀能力较钼电极优越得多。因为， PbO 、 As_2O_3 、 CuO 和

Fe_2O_3 的电位高于钼，它会吸收钼电极中钼的电子而析出铅、砷、铜、铁等元素，同时，多余的钼离子又进入玻璃液中。析出的金属或它们和钼的合金，会破坏玻璃的原有性质。因此，玻璃液中 CuO 的含量高于 0.5% 时， As_2O_3 的含量高于 0.15% 时 (PbO 的浓度还要更低一些)，就不能使用钼电极 [2]，而氧化锡电极则可以应用。

但要说明，Corhart 氧化锡电极不耐 锌 玻璃 (ZnO 2~10%) 和琥珀玻璃的侵蚀 [2]。这是不足之处。

3. 热膨胀

不同作者所测定的氧化锡坯体的热膨胀率大体上在 $(4 \sim 5) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 之间。相当于烧结刚玉陶瓷的一半左右，故列入低膨胀陶瓷一类 [21]。

氧化锡坯体的热膨胀系数

表 1

$\alpha \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	温度范围 ($^\circ\text{C}$)	作 者	资 料 来 源
3.76	22~650	Quirk 与 Harmann	[21]
5	20~900	Dietzel 等	[7]
5.94	20~1400	Begley 等	[1]
4.30	(未说明)	[美] Corhart 1185 制品	[2]
4.63	23~1100	Plumat	[11]

以上是烧结多晶陶瓷体的热膨胀。但是， SnO_2 单晶的热膨胀是各向异性的，用太阳炉及高温 X 射线衍射仪可以对各方向的膨胀分别予以测定 [23]。但在烧结陶瓷坯体中，晶粒的取向一般是无序排列的，只要不发生反复冷热带体，则这种热膨胀的各向异性不会有过大的不利影响。

4. 热导率

氧化锡材料的热导率较大，在陶瓷材料中，接近氧化

铝，次于氧化铍，因此可算是高导热性陶瓷〔22〕。

氧化锡陶瓷的热导率

表 2

热 导 率 (卡/厘米·秒·℃)	测 定 温 度 (℃)	作 者	资 料 来 源
0.070	60	Finger	[23]
0.07	—	Dietzel	[7]
0.0245	100	Begley	[1]
57(?)	100	[美]Corhart1185 制品	[2]

5. 比热

SnO₂陶瓷的比热数值为0.106卡/克(27~800°C)〔1,2〕。

6. 耐高温性能及挥发性

按冶金耐火材料的分类，氧化锡本来不算是耐火材料。但是它性能上有综合的优越性，因此在玻璃工业耐火材料中有其独特的位置。

各种资料手册中关于氧化锡的熔点数据，极为混乱。熔点数据有1,127°C(分解)以至1,825°C、1,900°C，等等。Dietzel等根据烧结曲线按Tammann关系还推导出SnO₂的熔点约2,300°C〔7〕。这都没有什么意义。数值互相矛盾的原因主要是：SnO₂高温升华分解，其升华速度与温度、试样的密度、外加剂的种类和数量以及气氛等有很大的关系。

根据Dietzel等所测，SnO₂按下式升华：



他用弹簧秤法测定出SnO₂的蒸汽压在氮气中1,660°C时达到1大气压，在氧气中1,730°C时达到1大气压〔7〕。按照 $\Delta G = RT \ln K_p$ 式计算出不同温度时的蒸汽压力 $P_{\text{SnO}} + \frac{1}{2}P_{\text{O}_2}$ 如下〔11〕：

不同温度时的 $\text{PSnO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (P, 大气压) 表 3

温 度 (°C)	在 N_2 中	在 O_2 中
1200	2.350	3.75
1400	1.310	2.190
1600	0.560	1.00

据Harmann等测定, $1,372^\circ\text{C}$ 下 SnO_2 烧结体的挥发率是 $0.40\text{毫克/厘米}^2 \cdot \text{小时}$ 。材料组成是 SnO_2 99% + ZnO 1%。试样的体积密度未提及 [21]。

由 SnO_2 96% + Sb_2O_3 2% + CuO 2% 组成的电加热元件单位热面积的挥发率为 0.01克/厘米^2 ($1,370^\circ\text{C}$)。

真空下挥发自然要加速。按Hoenig等测定, $\text{SnO}_2(\text{固}) = \text{SnO}(\text{气}) + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 反应的分解热焓 $D_0^\circ = 5.44 \pm 0.1$ 电子伏/克分子, 根据测定结果按第二律计算得活化焓 $\Delta H_{298} = 134 \pm 2.9$ 千卡/克分子。由平衡反应测得的 $\Delta H_{298}^\circ = 143.4 \pm 1.1$ 千卡/克分子。而挥发率数值在 $1,239 \sim 1,485^\circ\text{K}$ ($966 \sim 1,213^\circ\text{C}$) 下在 $0.058 \sim 18.8$ 毫克/厘米 $^2 \cdot \text{小时}$ 之间 [25]。这个数值是相当高的, 可能是在真空气氛下, 上列反应加速右移之故。实际上, 烧结氧化锡坯体在 $1,300 \sim 1,400^\circ\text{C}$ 下挥发率还是不大的。但有一个条件, 就是没有强还原气氛。

在 $1,500 \sim 1,550^\circ\text{C}$ 以上, 氧化锡剧烈挥发。所以限制它的使用温度并不在于熔点或耐火度, 而是这个开始急剧挥发的温度。

气孔率越大的样品, 挥发速度越快。

7. 抗热冲击性

材料的抗热冲击性与其机械强度、热膨胀系数、热导

率、泊松比等物理量有很大的关系。氧化锡材料热膨胀系数较小，热导率高，实践证明在工业陶瓷中， SnO_2 陶瓷的抗热冲击性是好的。在相对密度相近的情况下，优于氧化铝瓷和氧化锆瓷。当然它和金属钨、铂和石墨比较是较差的。这是使用上应注意的地方。

掺 ZnO 1%的 SnO_2 烧结坯的抗热冲击性可用下例予以说明〔21〕：

SnO_2 坯体的抗热冲击性（抗折强度，公斤/厘米²） 表 4

	未经热处理	816℃ 冷热 反复 5 次	1093℃ 冷热 反复 5 次	1371℃ 冷热 反复 5 次
SnO_2 坯体	1327	1225	1265	1433
长石质瓷坯	812	94	0	—

Corhart 氧化锡电极生产中掺加 20% 左右的细磨熟料，抗热冲击性比全生料有所提高。但熟料的加入使比电阻增加，因此应衡量电阻和抗热冲击性那个性能是主要矛盾而定取舍〔9〕。

从现在使用的情况看来，由于电极是装在炉墙以内，是稳定的传热状态。从氧化锡砖在使用上的许多例子看来，抗热冲击性尚可满足这种用途的需要。例如，小时玻璃流量 10 公斤的半工业试验炉子使用后，拆下来的氧化锡电极基本上是完整的〔11〕。

关于作电极棒的使用，沿纵向的温度梯度是很陡的，抗热冲击性不良的材料也会在这些梯度急变的地方切变破坏。但从文献上尚未有过这种破坏情况的报道。

8. 其它性能

氧化锡陶瓷的真比重为 6.95~7.00（天然出产的锡石为

6.6~6.9 [1,24])。高温煅烧时, 由于失氧, 真比重略有减小 [24] 。

烧结陶瓷的体积密度和显气孔率等由于配方工艺不同而有很大变化。举例如下:

烧结 SnO_2 的窑业性能

表 5

体积密度 (克/厘米 ³)	显气 孔率 (%)	强 度 (公斤/厘米 ²)	弹性模量 (公斤/厘米 ²)	注	来源
—	0~5	抗折1211(21℃) 1204(538℃) 175(1093℃)	2.37×10^6	SnO_2 99% ZnO 1%	[21]
6.10	9.25			掺 Sb_2O_3 , CuO	[1]
6.10 6.20	1.58 <1			Corhart 1185 捷克研制 SnO_2	[2] [2]
6.3~6.7 ~6 5.92 5.8				SnO_2 Sb_2O_3 CuO ZnO 98.2 1 0.2 0.8 98 1 0.1 0.9 98.2 1 — 0.8 98.8 0.8 0.4 —	[9] // // //
5.9~6.0	<3	耐压强度1900		MnO_2 0.1%	[11]

关于各种外加剂对烧结度的影响, 曾经有过研究 [9,5...]。就相对密度看, 一般只有90%左右, 最高的也不过95%。总气孔率占5~10%, 这些结构上的缺陷, 对材料的抗玻璃熔体侵蚀极为不利, 也说明现有 SnO_2 材料的抗侵蚀和导电性能还有一定潜力。这还有待对烧结和工艺作进一步的研究, 予以提高。

9. 与其它耐火材料的接触反应

在砌筑式炉内, 氧化锡砖和电熔刚玉或锆刚玉砖之间的反应, 未见报道。从 SnO_2 - Al_2O_3 相图看, 低共熔物 (SnO_2 98%) 的低共熔点在 $1,620 \pm 5^\circ\text{C}$, 没有化合物。在