

氧化锡坩埚工艺研究

黄 德 富*

摘 要

基于新品种光学玻璃对特殊坩埚的需要，我们选用氧化锡作原料制造坩埚。并做了系统研究。

本工作研究了用注浆法试制氧化锡坩埚的工艺；研究了高岭土， ZnO ， B_2O_3 等矿化剂对氧化锡坩埚烧结性能的影响；烧成温度对氧化锡坩埚微观组织的影响；工艺因素对坩埚成型性能的影响等。系统测定了氧化锡坩埚的物理、化学性能；显微结构；膨胀收缩性能以及耐锆酸盐，氟磷酸盐等玻璃的侵蚀性能。根据研究结果，提出了制造氧化锡坩埚的工艺要点。比较满意的解决了制造12立升大容量坩埚的成型、干燥和烧成工艺。熔制了若干种新品种光学玻璃，结果表明，氧化锡坩埚适宜熔制锆酸盐、氟磷酸盐等玻璃，具有良好的耐侵蚀性。氧化锡陶瓷作为熔制特种光学玻璃的坩埚材料是很有前途的。

一、前 言

氧化锡坩埚是七十年代初发展起来的新型坩埚，这种坩埚对其它氧化物的作用是比较惰性的。

波兰华沙玻璃研究所于七二年研制出了加入 MnO_2 为矿化剂，容量为2立升的氧化锡坩埚^[1]。他们用氧化锡坩埚，刚玉坩埚、氧化锆坩埚熔制氟玻璃及光学铅玻璃，并进行侵蚀对比试验，结果表明，氧化锡坩埚的抗侵蚀性最好，超过刚玉，氧化锆坩埚若干倍。因此，氧化锡坩埚被推荐用来熔化侵蚀性高的特种光学玻璃，在很多情况下，可以代替铂金坩埚。据称氧化锡坩埚是熔制激光玻璃唯一能用的坩埚^[1]。美国采用氧化锡坩埚熔化出了优质的磷酸盐光学玻璃^[2]。

但是，氧化锡坩埚在制造工艺上存在着种种困难，发展速度不快。已发表的文献资料提到 MnO_2 ， CuO 是促进氧化锡材料烧结效果最好的矿化剂。但这两种矿化剂都是着色能力很强的氧化物，引入这两种矿化剂制做的坩埚，用来熔化特种无色光学玻璃是不够理想的。

氧化锡坩埚坯体，在干燥与烧成过程中破损严重。在烧成时炉内必须控制氧化气氛，如炉内含有 CO 时，在低温 SnO_2 可被还原成 SnO 而挥发掉，所以研制氧化锡坩埚，在成型和烧成工艺上难关较多。

基于新品种光学玻璃研制对特种坩埚的需要，我们选用氧化锡原料制造坩埚并进行了系统研究。提出了制造氧化锡坩埚的工艺要点。用注浆法生产出了12立升以下各种规格的氧化锡坩埚及其制品，实践证明，工艺稳定，几年来提供了部分坩埚进行新品种光学玻璃配方研制使用，收到了良好的效果。

* 参加本工作的有王焕儒、孙玉珍、曲季芬及坩埚组部分同志。

二、实验部分

1. 原料及其基本性质:

本试验工作选用的部分原料的物理化性能如表1所示。工业氧化锡(编号为1*)和试剂氧化锡(编号为2*)的差热和失重曲线如图一、二所示。

表1 原料物化性能

原料名称 物化性质	氧化锡 (1*)	氧化锡 (2*)	氧化锌	氧化锰	氧化硼	偏磷酸钠	高岭土
SnO ₂	88.54	99.80					
Al ₂ O ₃							38
SiO ₂							44
ZnO			>96				
MnO ₂							
B ₂ O ₃							
Fe ₂ O ₃							<0.3
NaPO ₃						>95	
杂质最高含量(%)		0.1				0.14	
灼减量(%)	10.52	0.1	1	1.50			14
比重(克/厘米 ³)	6.95	6.99	5.60	5.02	1.85		2.56
熔点(℃)			1975		450		1770
外观	粉状淡黄色	粉状白色	粉状白色	粉状黑色	无色玻璃状	粉状白色	粉状白色

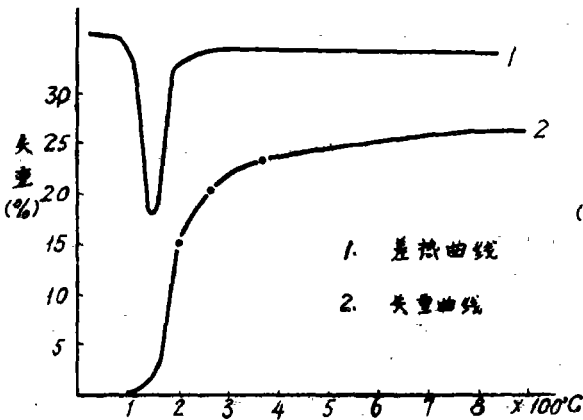


图1 1*氧化锡料差热与失重曲线

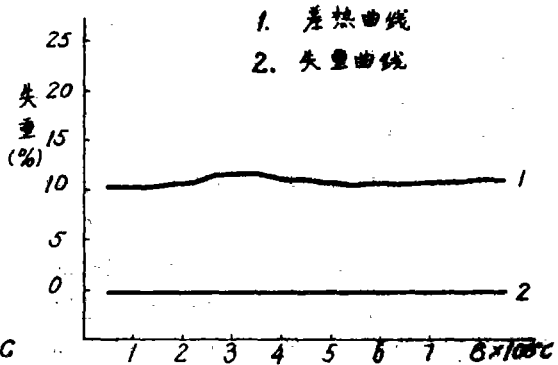


图2 2*氧化锡料差热与失重曲线

2. 矿化剂对烧结性能的影响:

用纯的 SnO₂ 材料烧结成致密的坩埚是不太可能的。因为这种材料在 1500℃ 以下不能产生熔体, 在高于 1500℃ 烧成温度时, SnO₂ 开始迅速蒸发成 SnO, 为此, 必须降低 SnO₂ 的烧结温度。

降低烧结温度的方法之一, 是加入各种矿化剂, 在这方面根据制品的用途前人做了很多

工作^[1,2,4,5], 提出了很多种加入物。在文献中一致认为, 过渡金属氧化物对 SnO₂ 材料烧结很有效, 作用最大的是 CuO, MnO₂^[1,5]。

根据熔化无色光学玻璃用坩埚材料的质量要求, 重点选用了玻璃液没有污染或污染极小的高岭土, ZnO、B₂O₃ 三种矿化剂进行了系统试验; 同时也进行了引入极少量 MnO₂ 对制品烧结性能的影响试验。

实验用原料性能如表 1 所示。样品采用浇注法成型, 泥浆细度为万孔筛筛余 <0.5%。各种矿化剂的加入量以及在 1480℃ 煅烧后试样的物理性能如表 2 所示。

表 2 不同矿化剂对 SnO₂ 材料的烧结性能的影响

矿化剂名称	矿化剂加入量(%)	烧成温度* (°C)	物理性能			
			吸水率 (%)	容重 (克/厘米 ³)	干燥收缩率 (%)	烧成收缩率 (%)
ZnO	1	1480	0.079	6.39	2.02	22.61
	1.5		0.041	6.29	2.10	23.48
	2.0		0.040	6.25	1.98	23.64
B ₂ O ₃	1	1480	2.15	5.65	1.86	13.27
	2		0.62	5.78	1.79	15.43
	3		0.084	5.91	1.92	19.76
MnO ₂	0.1	1480	0.26	6.10	1.89	19.60
	0.2		0.085	6.31	1.92	17.67
	0.3		0.07	6.33	1.81	17.64
高岭土	3	1480	0.43	6.01	3.19	19.29
	5		0.041	6.17	3.58	20.78

* 恒温 2 小时

根据表 2 实验结果可明显看出, 高岭土, ZnO, B₂O₃ 这三种矿化剂, 如果引入适量, 对 SnO₂ 陶瓷的烧结均有较大的促进作用。MnO₂ 引入 0.2% 即可得到较好的烧结效果。选取三种配料, 其编号为 Sn-1, Sn-2, Sn-3。

3. 烧成温度对氧化锡坩埚显微结构的影响:

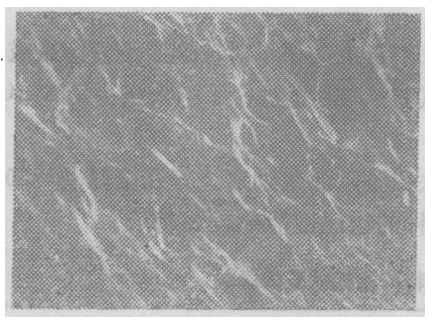
取 Sn-2 配方, 经球磨后泥浆细度为万孔筛筛余 <0.5%, 以注浆法制成样品。

试样在电炉内经不同温度下烧成后, 测定了物理性能, 结果如表 3 所示, 并对其组织结构用扫描电子显微镜进行观察, 其结果如图 3 所示。

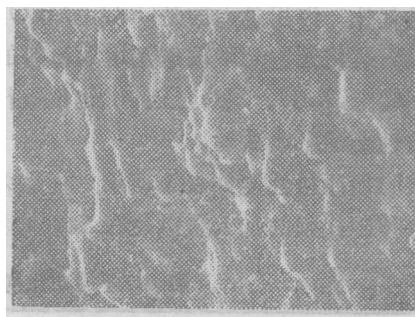
表 3 供电子显微镜照相用样品物理性能

烧成温度* (°C)	物理性能		
	气孔率(%)	吸水率(%)	容重(克/厘米 ³)
1360	0.48	0.077	6.2
1400	0.44	0.070	6.25
1440	0.38	0.060	6.30
1480	0.35	0.055	6.31

* 在各温度下恒温 3 小时



1. 1360°C / 3 小时, 4000



2. 1420°C / 3 小时, 4000



3. 1460°C / 3 小时, 4000



4. 1480°C / 3 小时, 4000

图3 Sn-2 试样经不同温度烧成后电子显微镜照相。

从图三照相结果可以看出, 随烧成温度升高氧化锡坩埚晶形逐渐长大。照片1、2是1360°C, 1420°C烧成后的试样, 没有形成完整的晶形, 照片3、4是经1460°C, 1490°C烧成后的试样, 从照片3、4中可以清晰的看到, 其晶形由细小而均匀的晶体紧密堆积而成, 显而易见, 烧成温度决定氧化锡陶瓷晶体的形成与生长。

为使氧化锡陶瓷制品具有满意的物理性能, 好的热稳定性和抗侵蚀性能, 将烧成温度提到1480°C—1490°C, 得到具有图三照片3、4的微观组织是必要的。

根据表2的实验结果可确定在配方中分别加入1—1.5% ZnO, 3% B₂O₃, 0.2% MnO₂或3%的高岭土, 在1480°C~1490°C以下可烧结成致密的坩埚。具有抗侵蚀性强, 热稳定性好, 对玻璃液没有污染, 易成型等性能的三种氧化锡坩埚的化学组成如表4所示。

表4 氧化锡坩埚化学组成

编 号	组 成	SnO ₂	ZnO	MnO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	R ₂ O	RO	Fe ₂ O ₃
Sn-1	95-97				1~3	1~2	<0.20	0.20	<0.06
Sn-2	96-97		0.5~2.0		0.5~1.3	0~1	<0.15	微	<0.04
Sn-3	97-98			0.1~0.3	0.5~1.2	0.4~1	<0.2	微	<0.03

4. 氧化锡坩埚性能测定:

(1) 物理性能: 采用真空和煮沸法测定了三种氧化锡坩埚的物理性能, 测定了干燥与烧成收缩, 其结果列入表 5 中。

表 5 氧化锡坩埚的物理性质

物理性质 编号	气孔率 (%)	吸水率 (%)	体积密度 (克/厘米 ³)	真比重 (克/厘米 ³)	干燥 收缩率 (%)	烧成 收缩率 (%)	平均 热膨胀系数 (20—700℃)
Sn-1	0.088	0.014	6.25	6.73	2.94	19.51	4.6×10^{-6}
Sn-2	0.39	0.06	6.56	6.90	2.12	20.12	4.7×10^{-6}
Sn-3	0.37	0.06	6.51	6.91	1.98	18.41	4.6×10^{-6}

(2) 坯体料膨胀收缩性能: 采用望远镜式膨胀仪测定 Sn-1、2、3 坩埚坯体料在加热过程中膨胀收缩性能, 结果如图四。

(3) 膨胀系数测定: 采用石英比较法等测定了 Sn-1、2、3 坩埚的膨胀系数, 结果如图五。

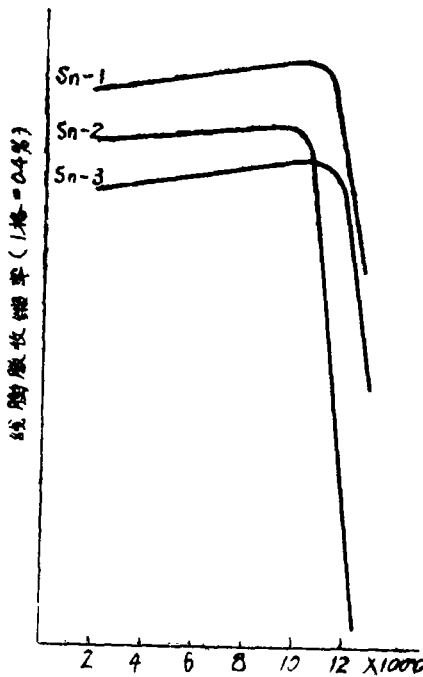


图 4 三种氧化锡坩埚坯体膨胀收缩曲线

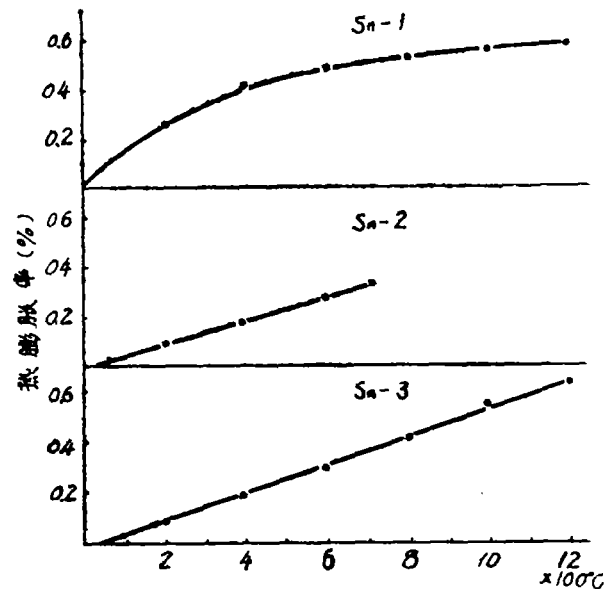


图 5 三种氧化锡坩埚热膨胀率

(4) 热震稳定性: 样品采用经烧结后的容积为 200 毫升的坩埚, 炉温控制在 $900^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 范围内, 坩埚放在电炉中, 在 900°C 恒温 20 分钟后取出, 放在空气中冷却 10 分钟, 然后再放入炉中, 这样反复进行直至坩埚产生裂纹为止。供测定用坩埚物性与热震稳定性如表 6。

表 6 氧化锡坩埚热震稳定性

编 号	物 理 性 能			热 震 稳 定 性 (热交换次数)
	显 气 孔 率 (%)	吸 水 率 (%)	体 积 密 度 (克/厘米 ³)	
Sn-1	0.085	0.014	6.25	>4
Sn-2	0.78	0.12	6.51	>3
Sn-3	0.27	0.04	6.53	>6

(5) 抗侵蚀性能测定: 侵蚀试验采用静态法测定。选用FK₁, ZK₁₀和HWC-22三种玻璃, 其主要化学组成列于表7。

表 7 侵蚀试验用玻璃主要成份

玻 璃 品 种	氧 化 物 含 量 (wt%)						
氟磷酸盐玻璃	MgF ₂	CaF ₂	SrF ₂	BaF ₂	AlF ₃	NaPO ₃	P ₂ O ₅
	10	13	15	20	25	7	9
玻 璃 品 种	氧 化 物 含 量 (wt%)						
重冕玻璃	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	BaO	ZnO	CaO	
	36	7	3	45	4	4	
玻 璃 品 种	氧 化 物 含 量 (wt%)						
锆酸盐玻璃	GeO ₂	PbO	La ₂ O ₃	BaF ₂	BaO	TiO ₂	
	34	10	16	19	7	12	
玻 璃 品 种	氧 化 物 含 量 (wt%)						
重钡火石玻璃	La ₂ O ₃	BaO	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	Pb ₂ O ₄	
	9—10	33—35	13—14	15—16	10—11	2—3	
玻 璃 品 种	氧 化 物 含 量 (wt%)						
碲酸盐玻璃	PbO	B ₂ O ₃	TeO ₂	La ₂ O ₃			
	20—30	10—20	20—30	5—10			

选用八种耐火材料加工成10×10×70毫米的试条, 竖立在盛有玻璃的容积为300毫升的氧化锡坩埚中, 按不同牌号玻璃加热到规定的熔化温度, 恒温16—20小时后, 将试条取出退火冷却。再将试样两表面磨平后, 在显微镜下测量试条横截面的液下 $\frac{1}{2}$ 处的侵蚀尺寸, 侵蚀结果列表8。侵蚀后的试条外形如图六。

从实验结果可明显看出, 氧化锡坩埚材料的抗侵蚀能力优于烧结刚玉, 烧结锆莫来石, 和电熔锆刚玉等耐火材料。对锆酸盐玻璃具有特别强的耐侵蚀能力, 比烧结锆刚玉, 电熔莫来石等耐火材料高8—10倍。

表 8 侵蚀试验条件及结果

材料名称及种类		玻璃牌号	玻璃熔化温度	试样在玻璃液中 中浸没时间 (小时)	侵蚀速度 (毫米/小时)
研制材料	Sn-1	FK ₁	1000℃	20	0.001
	Sn-2	FK ₁	1000℃	20	0.002
比较材料	烧结刚玉	FK ₁	1000℃	20	0.003
	烧结锆莫来石	FK ₁	1000℃	20	0.016
	烧结莫来石	FK ₁	1000℃	20	0.035
	电熔锆莫来石	FK ₁	1000℃	20	0.012
	电熔锆刚玉	FK _i	1000℃	20	0.019
研制材料	Sn-1	ZK ₁₀	1400℃	16	0.034
	Sn-3	ZK ₁₀	1400℃	16	0.025
比较材料	烧结刚玉	ZK ₁₀	1400℃	16	0.037
	烧结锆莫来石	ZK ₁₀	1400℃	16	0.044
	烧结莫来石	ZK ₁₀	1400℃	16	0.037
	电熔锆莫来石	ZK ₁₀	1400℃	16	0.048
	电熔锆刚玉	ZK ₁₀	1400℃	16	0.043
研制材料	Sn-1	HWC-22	1300℃	8	0.009
	Sn-3	HWC-22	1300℃	8	0.014
比较材料	烧结刚玉	HWC-22	1300℃	8	侵蚀严重 无法测量 (如图六)
	烧结锆莫来石	HWC-22	1300℃	8	
	烧结莫来石	HWC-22	1300℃	8	
	电熔锆莫来石	HWC-22	1300℃	8	
	电熔锆刚玉	HWC-22	1300℃	8	

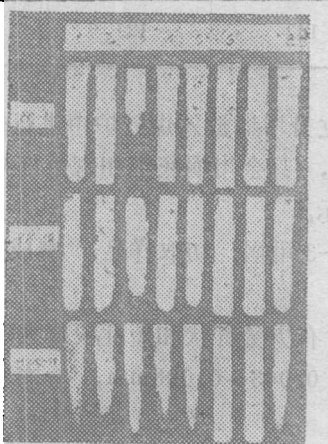


图 6 侵蚀后试样外型

- 1) 电熔锆莫来石 (M);
- 2) 电熔锆刚玉 (G)
- 3) 粘土塌皮;
- 4) 烧结莫来石;
- 5) 烧结锆莫来石;
- 6) Sn-1 氧化锡;
- 7) Sn-3 氧化锡;
- 8) 烧结刚玉。

为进一步了解氧化锡坩埚抗侵蚀情况，对玻璃有无污染，又选用重钡火石玻璃，硝酸盐玻璃分别在铂坩埚、黄金坩埚和氧化锡坩埚中熔化然后分别测定透过率结果示于表9。

表9 波段透过率

坩埚种类	坩埚编号	透过率(%) 玻璃牌号	波 长						
			400	450	500	550	600	650	700
铂 坩		ZBaF-6	86	89	89	90	90		
氧化锡坩	Sn-1	ZBaF-6	84	88	89	89	89	89	90
氧化锡坩	Sn-2	ZBaF-6	84	88.4	89	89.2	89	89	90
氧化锡坩	Sn-3	ZBaF-6	84	86.5	87.6	87.7	88	88	88.5
黄 金 坩		TZF	38.5	74.5	80.5		81.30		82
氧化锡坩	Sn-1	TZF	34	75.0	81.50		82.50		82
氧化锡坩	Sn-2	TZF	33		81.2		82.4		83
氧化锡坩	Sn-3	TZF	18	66.5	74.8	76.6	78.6	80	80.5

从表9实验结果可看出，用Sn-1*、2*氧化锡坩埚化的重钡火石玻璃的透过率比用铂坩埚化的略低，而对硝酸盐玻璃则比黄金坩埚化的透过率还略高一些。用Sn-3氧化锡坩埚熔化以上两种玻璃时，透过率低，对玻璃污染严重，其主要原因系由于Sn-3配方中的MnO₂侵蚀后对玻璃着色所致。

(6)高温抗折强度及挥发性测定：两种氧化锡坩埚的高温抗折强度如表10。其挥发曲线如图7。

表10 高温抗折强度

编 号	抗 折 强 度 (公斤/厘米 ²)				
	常 温	600℃	1100℃	1200℃	1450℃
Sn-1	1263	1090	164	115	42.9
Sn-2	1271	1130	182	121	44.8

为了解氧化锡坩埚在煤气炉中烧成情况，将0.5立升坩埚放入煤气炉中进行烧成试验，经1500℃恒温3小时烧成后，坩埚壁部大部分挥发掉，只余坩埚底部和弯角部分，其表面也挥发成很多小孔。挥发后的坩埚残余部分如图八所示。

(7)岩相观察：取烧成后的Sn-1，Sn-2，Sn-3坩埚，切取样品，磨成薄片后进行偏光显微镜观察，其结果为：

Sn-1，显微粒状变晶结构，主要由锡石组成；含有少量针状和短柱状莫来石晶体。在晶粒缝隙中充填少量隐晶质、玻璃质物。晶粒一般在0.003~0.008mm，分布较均匀。显微照相如图九A。

Sn-2, 显微粒状变晶结构, 即显微粒状晶体紧密镶嵌在晶粒缝隙中充填少量玻璃质。主要由含锌锡石组成。粒状、短柱状、微晶粒度, 一般在 0.001~0.08 mm。显微照相如图九B。

Sn-3, 全晶质微粒状结构, 气孔极少, 主要由锡石组成的单一矿物的集合体。锡石绝大多数呈微粒状结晶, 个别呈柱状结晶, 粒度一般在 0.005~0.009mm。柱状结晶最大达 0.014mm, 分布均匀, 显微照相如图九C。

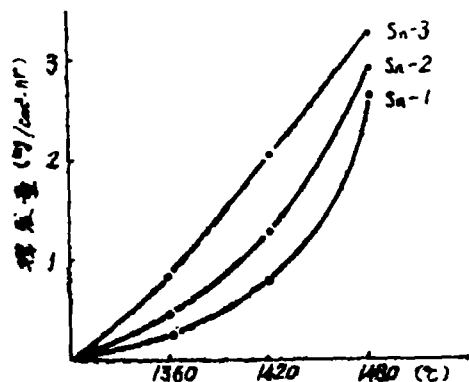


图7 三种坩埚挥发曲线

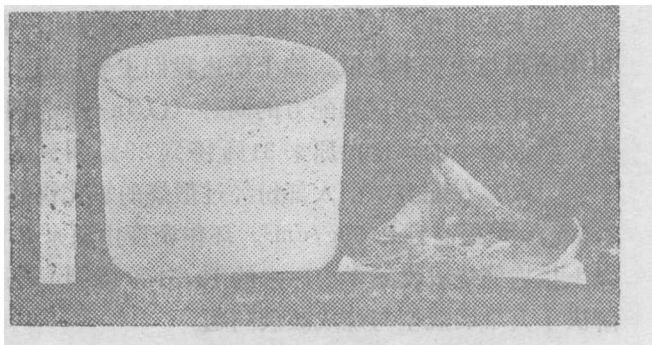
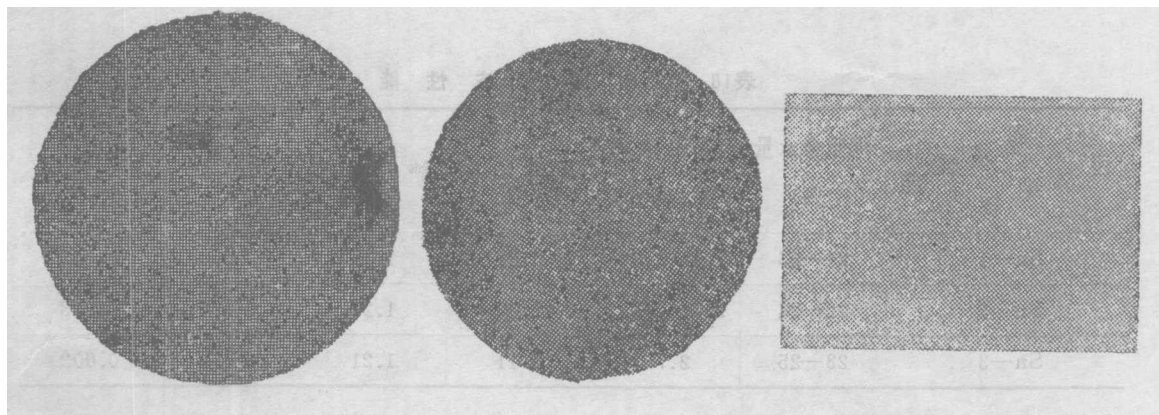


图8 在煤气炉中于 1500°C 烧成挥发后坩埚的残余部分



照相A:
平行偏光, 放大倍数×100

照相B:
平行偏光, 放大倍数×100

照相C:
平行偏光, 放大倍数×100

图9 Sn-1, Sn-2, Sn-3 显微组织照相

三、大型氧化锡坩埚生产工艺

制造大型氧化锡坩埚, 由于坯体较厚, 成坯时间长, 所以要求泥浆要有较好的疏散性和适宜的粘度。

配方试验使用的细磨氧化锡泥浆在浇注大型坩埚时出现较大的困难, 特别是成坯速度很慢, 坯体干燥与烧成收缩大, 坯体密度较低, 破损率高。为解决上述问题必须探索大坩埚的制作工艺。

坩埚的烧成收缩率与坩埚坯体密度有如下关系：

$$L = \left(1 - \sqrt{\frac{V_1}{V_0}} \right) \times 100\%$$

L —— 坩埚烧成线收缩率，

V_1 —— 坩埚干坯密度，

V_0 —— 烧成后坩埚密度。

由上式可知：当 V_0 一定时， L 与 V_1 成反比。而 V_1 与泥浆比重成正比。又知 L 值愈小，坩埚破损与变形率愈低。综上所述我们主要从以下两方面解决大坩埚生产工艺问题。

(1) 在选定成熟配方的同时（以Sn-1为例）采用 Na_2PO_3 与阿拉伯树胶溶液做稀释剂，将泥浆中的水份由原来31%降到23%得到了合适的泥浆粘度使获得了较好的坯体。

(2) 在配方中引入部份经过煅烧的氧化锡熟料，使泥浆比重由原来小型试验中的 $2.52\text{g}/\text{cm}^3$ 提高到 $2.99\text{g}/\text{cm}^3$ 。坯体密度由原来 $2.58\text{g}/\text{cm}^3$ ，增加到 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。由于采取了以上措施使烧成收缩率由原来的19.51%降到15%，成品坩埚体积密度达到 $6.1\text{g}/\text{cm}^3$ 以上，解决了大坩埚成型与烧成破裂问题。

生产大型氧化锡坩埚的泥浆性能，颗粒组成如表10、11。电镜照相如图十。产品烧成升温曲线如图十一，部分氧化锡制品如图十二。

表10 泥浆的浇注性能

坩埚编号	泥浆性能	泥浆含水量 (%)	泥浆比重 (克/厘米 ³)	相对粘度	触变性	PH值	疏散
Sn-1		21-23	2.8-2.99	2.21	1.13	6	0.002
Sn-2		22-24	2.7-2.8	1.92	1.20	6-7	0.003
Sn-3		23-25	2.7	2.11	1.21	6-7	0.002

表11 坯料的颗粒组成

百分含量 (%)	颗粒度	颗粒直径 (微米)								
		>63	40-63	20-40	10-20	5-10	3-5	2-3	<2	合计
Sn-1		0.34	1.35	1.20	2.70	5.77	4.95	2.88	80.08	99.97
Sn-2		0.38	0.90	1.80	2.50	3.78	5.40	1.80	83.40	99.96
Sn-3		0.28	1.19	1.47	2.10	4.26	5.13	1.76	83.76	99.95



Sn-1
放大倍数：4000倍



Sn-2
放大倍数：4000倍



Sn-3
放大倍数：4000倍

图10 投入生产的三种氧化锡坩埚电子显微镜照相。

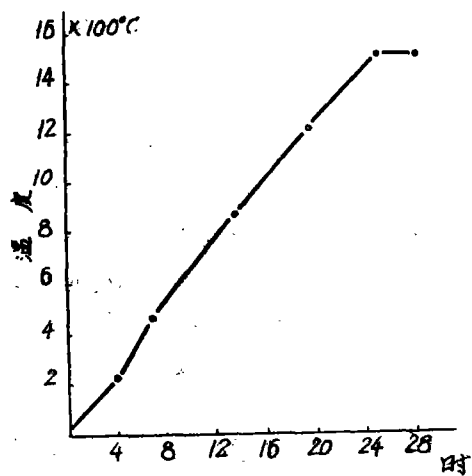


图11 氧化锡坩埚烧成曲线

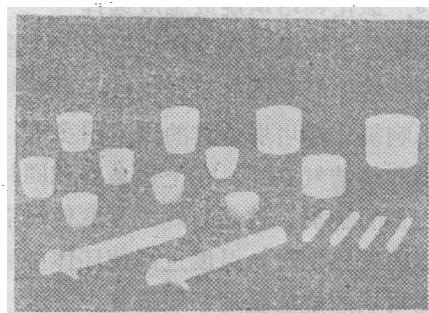


图12 部份氧化锡制品

四、讨 论

1. 矿化剂的选择

在固相烧结中采用矿化剂是促进固相反应的有效措施之一。引入少量矿化剂可与反应物形成固溶体或中间化合物,使反应物晶格活化而加速烧结。当引入形成溶体的矿化剂时,亦可促进液相在较低的温度下产生,加速粘性流动作用促进烧结。

要把 SnO_2 坩埚材料烧结到完全致密,把气孔排除掉,应选择恰当和适量的矿化剂,但矿化剂的选择及加入量迄今还是半经验式的。目前,那种矿化剂对促进 SnO_2 材料烧结效果显著尚不能完全从理论上解释或计算,还应根据产品性能与使用要求通过试验来决定。

已发表的试验结果表明过渡金属氧化物能有效地促进 SnO_2 材料的烧结,作用最大的是 MnO_2 、 CuO 、 ZnO ^[1,2],特别是 CuO 效果更显著^[5]。但 MnO_2 、 CuO 这两种矿化剂是着色能力较强的氧化物,根据表 9,采用 MnO_2 做矿化剂制作的坩埚对玻璃污染较重使透过率降低。所以 MnO_2 不适于作熔化特种无色光学玻璃的 SnO_2 坩埚的矿化剂。

本文认为高岭土、 B_2O_3 、 ZnO 对促进 SnO_2 坩埚材料烧结效果较好,采用上述三种矿化剂可制得致密度高,低缺陷,细晶粒及对玻璃污染很小的 SnO_2 坩埚,可作为今后研究熔制特种无色光学玻璃的方向之一。

2. 氧化锡坩埚抗侵蚀性能

八种耐火材料侵蚀试验结果证明,三种氧化锡坩埚对抵抗锆酸盐玻璃、氟磷酸盐玻璃、重钡火石等玻璃的侵蚀能力均优于市售的烧锆莫来石和电熔锆莫来石等六种耐火材料,特别是抗锆酸盐玻璃的侵蚀能力,氧化锡坩埚更显示出了独特的性能。

任何一种耐火材料的抗侵蚀性的优劣,除化学组成能够起到一定的作用外,最重要的因素是材料的物理构造和显微结构。气孔率对于耐火材料的抗侵蚀性有极其严重的影响,对玻璃熔体最稳定的乃是最致密的多晶陶瓷材料。

氧化锡坩埚所以对多种玻璃熔体具有优良的抗侵蚀性,主要是在化学性质上氧化锡坩埚为弱酸性,在物理结构上气孔率很低,致密度很高,在显微结构上主晶相为锡石,其结晶相含量 $>95\%$,是微晶粒度。岩相分析和电子显微镜观察结果判定,玻璃相含量极少 ($<5\%$),并以薄层分布在细小结晶连生体内部,氧化锡坩埚应属于一种均匀显微结构致密的多晶陶瓷材料。

3. 氧化锡坩埚烧成温度选择

烧结是氧化锡坩埚生产过程的一个重要工序,虽然其它氧化物对氧化锡坩埚的作用较小对硅酸盐熔体有较强的抗侵蚀性,但不经过适宜温度予以烧成,也得不到那种独特性能。

影响氧化锡坩埚烧结的因素很多^[6],如泥浆的颗粒组成,矿化剂的选用,烧结温度,恒温时间和烧结气氛等。在上述条件相同时,烧成温度决定于被烧氧化锡坩埚料的纯度及所采用矿化剂的种类。过高的烧成温度使坩埚严重升华,机械强度降低,抗侵蚀性差,在引入产生熔体的矿化剂时,温度过高使坯体中玻璃相含量增加,粘度降低导致坩埚变形严重。为此氧化锡坩埚的烧成温度必须适宜。

根据烧结机理,只有体积扩散才能导致坯体致密化,表面扩散只能改变气孔形状而不能引起颗粒中心距的逼近,所以不出现致密化过程。

另外,体积扩散活化能大于表面扩散活化能,在高温阶段主要是以体积扩散为主,而在

烧结初期则以表面扩散为主。综上所述，氧化锡坩埚如果在低温烧结时间延长，不仅不能促使坩埚致密化，反而会因表面扩散而降低坩埚诸性能。为此高温短时间烧结是制造致密氧化锡坩埚的好方法。

根据实验结果可认为，采用高岭土、 ZnO 、 MnO_2 为矿化剂。(其加入量分别为 $<3\%$ ， $<2\%$ ， $<0.2\%$)的氧化锡坩埚，经烧成后应具有如下主要性能：1).致密度 >0.89 ，2).具有如图10的均匀显微结构，结晶相含量 $>90\%$ ，只有将坩埚烧结到上述指标时，其烧成温度为宜。

五、结 论

1. 经过12立升大型氧化锡坩埚的扩大生产，证明研制出的三种氧化锡坩埚配方易成型，工艺稳定。制品热膨胀系数低，对锗酸盐等玻璃熔体抗侵蚀性强。 $Sn-1$ ， $Sn-2$ 两配方适用于熔化氟磷酸盐玻璃，重冕玻璃，碲酸盐玻璃等。 $Sn-3$ 配方适用于熔化锗酸盐红外光学玻璃。三种配方还适合熔化在玻璃组份中含有多量 As_2O_3 ， Sb_2O_3 等氧化物的玻璃。

2. 向坩埚配方中引入适量的高岭土、 ZnO 、 B_2O_3 等不易着色的氧化物做为矿化剂，是研制氧化锡坩埚方向之一，对促进烧结提高抗侵蚀能力降低玻璃光吸收均有利。

3. 氧化锡坩埚最大缺点是易被 Co 等气体还原，在 $1500^\circ C$ 以上挥发严重，高温强度较小，为此，氧化锡坩埚不适合在煤气炉中使用，不适合熔化高熔点玻璃。

参 考 文 献

- [1] L.Kociszewska Szklo i Cermika 1972 No10 297—299
- [2] 美国专利：3694.179
- [3] Theodor Chratal, Wien Sprechsaal 107(24) 1974 1057—1060
- [4] Д.А.Гедакян, Стекло и Керамика 1976.No12.24—26
- [5] 松下 徹·山井 敏：窯业协会志 1972, 10180 8, No924, 305~312
- [6] Э.В.Деярева, Огнеупоры 1977 No5 37