



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98108716.7

[43]公开日 1998年12月9日

[11] 公开号 CN 1201022A

[22]申请日 98.6.1

[30]优先权

[32]97.6.2 [33]EP[31]97303691.6

[71]申请人 日本碍子株式会社

地址 日本爱知县

[72]发明人 石田顺彦 伊神俊市

饭味孝夫 松田和幸

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

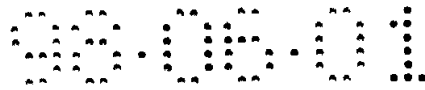
代理人 卢新华 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 带导电釉的陶瓷制品

[57]摘要

一种制品，特别是一种悬垂绝缘子，它具有陶瓷主体和导电釉层。该釉层具有电绝缘基质以及分散在该基质中的导电粒子。每个导电粒子至少含有50%（重量）选自金属状态的 Mo 和诸如硅化钼等 Mo 化合物的含 Mo 物质，这些粒子含有金属状态的 Mo 和至少一种 Mo 化合物。该釉料可以获得所需的电学性能并可容易地制造。



权 利 要 求 书

1、一种至少包含一个陶瓷主体以及在其至少一部分表面上具有导电釉层的制品，所说釉层具有一种电绝缘基质以及分散在该基质中的导电粒子，所说导电粒子的至少 50 %（重量）由这样一些粒子组成，其中的每一个粒子皆含有至少 50 %（重量）选自金属状态的 Mo 和 Mo 化合物的含 Mo 物质，其中该含有含 Mo 物质的导电粒子含有金属状态的 Mo 和至少一种 Mo 的化合物。

2、如权利要求 1 所述的制品，其中所说含有含 Mo 物质的粒子中的每个粒子含有至少 90 %（重量）的所说含 Mo 物质。

3、如权利要求 2 所述的制品，其中所说含有含 Mo 物质的粒子中的每个粒子基本上完全由含 Mo 物质组成。

4、如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的制品，其中，在所说釉层中至少有 90 %（重量）的所说导电粒子由所说含有含 Mo 物质的粒子组成。

5、如权利要求 4 所述的制品，其中，在所说釉层中基本上所有的所说导电粒子由所说含有含 Mo 物质的粒子组成。

6、如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的制品，其中所说的含有含 Mo 物质的导电粒子构成了所说釉料的 1 ~ 90 %（重量）。

7、如权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的制品，其中所说的含有含 Mo 物质的粒子含有一种或多种硅化钼。

8、如权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的制品，其中所说电绝缘基质是玻璃。

9、如权利要求 8 所述的制品，其中所说的玻璃具有下列成分，按摩尔比为：

| | | |
|----|----------------|------------|
| 25 | $K_2O + Na_2O$ | 10 - 70mol |
| | CaO | 0 - 70mol |
| | MgO | 0 - 90mol |

条件是（ $K_2O + Na_2O + CaO + MgO$ ）
的总摩尔数为 100mol

| | | |
|----|-----------|----------------|
| 30 | Al_2O_3 | 30 - 120mol，以及 |
| | SiO_2 | 400 - 800mol |



10、如权利要求 1 ~ 9 中任一项所述的制品，其中所说的基质含有以至少一种铁化合物形式存在的 Fe。

11、如权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的以陶瓷电绝缘子形式存在的制品。

5 12、如权利要求 11 所述的电绝缘子，其中所说导电釉的热膨胀系数小于所说陶瓷主体的热膨胀系数。

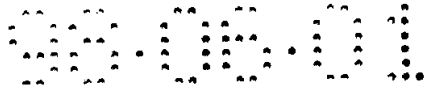
13、如权利要求 12 所述的电绝缘子，其中所说导电釉的热膨胀系数要比所说陶瓷主体的热膨胀系数至少小 $2.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。

10 14、如权利要求 10 ~ 13 中任一项所述的制品，其中所说的釉层除了含有所说导电粒子外，还含有分散在所说基质中的电绝缘粒子。

15 15、如权利要求 14 所述的电绝缘子，其中所说电绝缘粒子由堇青石制成。

16、如权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的制品，该制品含有许多以陶瓷粒子形式存在的陶瓷主体，所说陶瓷粒子在其表面上具有所说的导电釉层，该釉层与所说粒子相互粘结在一起。

17、一种生产如权利要求 7 - 16 中任一项所述的制品的方法，其中使用一种经预先煅烧得到的每一粒子表面带有氧化表层的如 MoSi_2 的粉末。



说明书

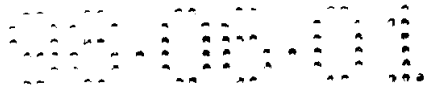
带导电釉的陶瓷制品

5 本发明涉及一种包含陶瓷主体并在该主体的表面上具有一层导电釉面层的制品，该制品特别适合作为在电力输送系统、电力分配系统和电力分站中使用的陶瓷电绝缘子。该绝缘子具有一个烧制的陶瓷主体并在该主体的表面上具有与该陶瓷主体共烧制的导电釉层。本发明可应用于例如悬垂绝缘子。

10 已知可将导电釉应用于陶瓷电绝缘子，特别是悬垂绝缘子上。釉的常规功能是提高强度。如果釉料是导电的，那末，当通过绝缘子施加电压时，在该绝缘子的两端之间就会有一个小电流通过，例如 2mA。该电流轻微地加热了绝缘子的表面，因此有助于使附着在绝缘子上的积雪融化并使绝缘子表面干燥，从而使绝缘子经常保持高电阻和低的电流泄漏。这样就允许该绝缘子能在更高电压的条件下工作。通常在绝缘子两
15 电极之间的釉面层的总电阻在 2 ~ 10MΩ 的范围内。

当落在绝缘子表面上的尘埃颗粒受潮时，它就变成导电的并因此会在尘粒之间产生电弧。如果釉料是导电的，那末，由于在尘粒之间存在连续的电流通路，因此可以避免电弧的产生。而电流的通过也会使尘埃干燥。

20 已知可以通过将导电粒子加入绝缘的釉料基质中来制造一种导电釉。GB-A-678718 描述了使用一种所谓蓝二氧化钛（该氧化物欠氧）来向一种在电绝缘陶瓷元件上的釉层赋予导电性。蓝 TiO_2 可通过在低氧压力的条件下焙烧来获得。除了导电的 TiO_2 之外，还可以包括其他氧化物，例如 Be、Cr、Cu、Co、Ni、Mn、Mo、W 和 V 的氧化物，以便抑制或者促进 TiO_2 呈现其导电形态的倾向。该 TiO_2 可以分散
25 在粘土、二氧化硅、长石和皂石的稀释剂中。将表面釉涂敷在含 TiO_2 的物层之上。GB-A-848034 描述了在 GB-A-678178 的釉料中加入二硅化钼，二硅化钼的加入量为二氧化钛含量的 0.1~20%（重量）。二硅化钼的使用可以减少或者根本不需要对焙烧条件的精确控制。所说，为了
30 达到这一目的，二硅化钼比氧化钼有效得多。这样就不必在含有蓝二氧化钛的导电釉上再涂敷一层保护釉，但是尽管如此，还是建议使用一层



釉面层。

一种其中的 TiO_2 是以导电的形态 TiO_{2-x} 存在的含 TiO_2 的釉料具有一个缺点，也就是在该釉料表面上的微小放电可能使其转变成绝缘的 TiO_2 。其次，该釉料的电阻在受热时可能发生较大的变化（降低），因此，其热稳定性差。

在“陶瓷”（日本陶瓷学会会刊）[“Ceramics”（Bulletin of the Ceramics Society of Japan）]Vol.11, No.10, 905-910（1976）中建议使用一种含 Fe_2O_3 的釉料。这种导电釉的组成例如为 30 - 70wt % 的 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 30 - 70wt% 的基础釉成分。该导电釉含有金属氧化物，其中含有 Fe_2O_3 作为主成分以及 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 MnO_2 、 BeO 、 ZnO 等。这类导电釉的问题是由于对导电氧化物的电化学洗提作用而存在温度控制性能损失的危险性以及抗电腐蚀性能的劣化。

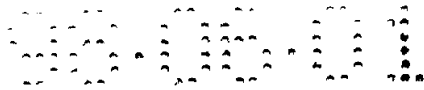
通常，导电釉的电阻随温度的变化属负型，也就是说，当温度升高时，其表面电阻率降低。温度与表面电阻率之间的相互关系可以用下列关系式表示，它与用于热敏电阻的关系式相类似：

$$R = R_0 \exp(B(1/T - 1/T_0))$$

其中， R 是在温度 T （K）时的表面电阻率（ Ω ）， R_0 是在温度 T_0 （K）时的表面电阻率（ Ω ），以及 B 是热敏电阻常数（K）。电阻对温度的依赖关系可以用该关系式中 B 的数值来表示。 B 的值越高，则电阻随温度升高所导致的降低值越大，并且温度控制性能损失的危险性增加。

一种氧化铁类的导电釉具有高达约 3000 - 4000K 的 B 值。温度升高约 15 ~ 20 °C 就足以使电阻降低至原来的一半。这是因为，由于电流通过绝缘子表面时所产生的热导致电阻值降低并因此使漏电量增加，这又进一步产生热。最后，绝缘子的温度显著地升高，这时绝缘子可能被烧坏。因此，这种釉不能作为在全部表面上的导电釉使用而只是被作为局部涂敷的导电釉使用，在此情况下，将其涂敷在一种细杆式（pin）绝缘子顶端上或附近的电极区域，为的是避免电晕噪声。

NGK 绝缘子公司已出售一种带有氧化锡类导电釉的高压悬垂绝缘子，其中的导电釉的组成为 20 - 40wt % 的 $\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_5$ 和 60 - 80wt% 的基础釉成分。将氧化锡和三氧化锑按预定比例混合并将此混合物加入造釉成分中。掺杂有 Sb^{5+} 的 SnO_2 具有导电性。这种导电釉的电阻按照



上述关系式中的 B 值 1000 - 1500K 而随温度变化，由于这种导电釉与上面讨论的导电釉相比，其温度控制性能损失的危险较小，因此它可以涂敷在全部表面上。然而，当这些绝缘子投入使用时，在每一个绝缘子上必须维持低电压并且必须控制绝缘子表面上的放热量。也就是说，必须把大量的绝缘子相互连接起来。

5 虽然，在氧化铁类导电釉中成为电化学洗提主要原因的电腐蚀很少发生在氧化锡类导电釉中，但当该绝缘子经受较长时间的电场试验时，绝缘子的表面变粗，因此产生了碎裂的危险性。相应地，表面电阻率逐渐升高并使得所需的导电釉的作用消失。其原因似乎是由于在导电釉与杂质之间的电流分离所引起的物理和化学反应。由于在直流电的操作中，电阻的劣化特别显著，因此这种导电釉在直流电的操作中没有被用作全部表面的导电釉。

另外，氧化锡类导电釉必须在氧化气氛中焙烧，当它在还原气氛中焙烧时，不能获得为绝缘子所要求的预定表面电阻率。

15 本发明的目的是要克服或减轻上述的缺点。

根据本发明，提供了一种至少包含一个陶瓷主体以及在其至少一部分表面上具有导电釉层的制品，所说釉层具有一种电绝缘基质以及分散在该基质中的导电粒子，所说导电粒子的至少 50 % (重量) 由这样一些粒子组成，其中的每一个粒子皆含有至少 50 % (重量) 选自金属状态的 Mo 和 Mo 化合物的含 Mo 物质，其中，该含有含 Mo 物质的导电粒子含有金属状态的 Mo 和至少一种 Mo 的化合物。

20 含 Mo 物质可以是单独呈金属状态的 Mo，或者也可以是金属状态的 Mo 粒子和含 Mo 化合物或诸如硅化钼之类化合物类的粒子。被加入的 MoSi_2 在焙烧时可能转变成其他的导电硅化物类和/或 MoO_2 。

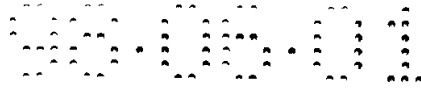
25 由于釉中的导电粒子既含 Mo 又含一种 Mo 的化合物，所以导电粒子的总量可以减少。由此达到了下列的效果。这又可减少成本。

焙烧时，在所加入的 Mo 化合物 (例如 MoSi_2) 和 Mo 中均会进行氧化反应，并形成下列物质。

(氧化 MoSi_2 后形成的产物)：

30 SiO_2 ， Mo， MoO_2 ， MoO_3 (高温下为挥发性)，
 Mo_5Si_3 ， Mo_3Si ， 等

(氧化 Mo 后形成的产物)：



MoO₂, MoO₃ (高温下为挥发性)

5 这些物质中除 SiO₂ 和 MoO₃ 外的每一种物质的电阻率均为 10⁻³Ωcm 或更小 (10⁻⁴~10⁻⁵Ωcm), 并且该电阻率不会由于这些物质的形成而有大的变化。MoO₃ 对变化几乎没有影响。因为它在高温下升华。另一方面, SiO₃ 是一种绝缘体, 它的形成是使电阻率增高的一种因素。

MoSi₂ 的氧化反应在表面上开始, 并且 SiO₂ 在粒子表面上作为表层形成。因此, 当 SiO₂ 表层变厚时, 粒子之间的接触电阻率增加, 甚至当导电物质仍保留在粒子上的情况下, 其电导率也要下降。可以认为, 氧化的表层的形成差异会引起电导率的差异。

10 另一方面, Mo 金属及其氧化物具有足够的电导率, 当加入 Mo 时, 可预计接触电阻率会降低, 并且由于在 MoSi₂ 粒子之间有 Mo 存在, 所以电阻率会是稳定的。

此外, 在生产本发明的陶瓷制品时, 最好使用一种经预先煅烧得到的每一粒子表面带有氧化表层的如 MoSi₂ 的粉末。

15 即, 使用在先前煅烧获得的每一粒子表面带有氧化表层的粉末作为 MoSi₂ 原材料可以防止焙烧时的进一步氧化和由釉或其类似物的剥落引起的外观低劣性。

在含有含 Mo 物质的釉中的粒子, 优选是每个粒子至少含有 90% (重量) 的所说含 Mo 物质, 更优选是基本上完全由含 Mo 物质组成。

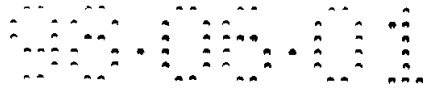
20 优选是在釉层中至少有 90% (重量) 的导电粒子由该含有含 Mo 物质的粒子组成, 更优选是在釉层中基本上所有的导电粒子由该含有含 Mo 物质的粒子组成。

导电含 Mo 粒子的数量可根据所需的性能来选择, 其数量可以在釉的 1 ~ 90% (重量) 的范围内。

25 含 Mo 导电粒子的主要粒径优选在 1 ~ 50μm 的范围内, 更优选在 15μm 的范围内。

电绝缘基质可以是通常用作绝缘子釉料中的一种, 例如象钠玻璃之类的玻璃。一种优选的玻璃具有下列成分, 这些成分按照塞格尔 (Seeger) 公式以摩尔比例表示:

30 K₂O + Na₂O 10 - 70mol
 CaO 0 - 70mol
 MgO 0 - 90mol



条件是 ($K_2O + Na_2O + CaO + MgO$)
的总摩尔数为 100mol

Al_2O_3 30 - 120mol, 以及
 SiO_2 400 - 800mol

5 该基质中可以含有 Fe, 这种 Fe 至少以一种 Fe 化合物的形式存在。
 Fe_2O_3 可以赋予褐色。

适用于本发明中的釉料, 其电阻的温度系数 (B 值) 可以小到 0 -
200K。因此, 在使用时不必考虑温度控制性能损失的问题, 并且适合
10 作为电绝缘子全部表面的导电釉使用。由于可以安全地施加到一个在其
全部表面上带有导电釉的绝缘子上的电压可以提高, 因此, 为了满足给
定电压水平而需要连接在一起的绝缘子的数目可以减少。

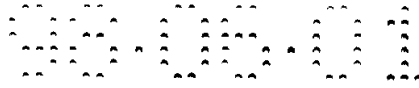
当把带有本发明导电釉的绝缘子用于交流电或直流电操作时, 皆没
有发现电学性能的劣化, 并且其表面电阻率也没有变化。因此, 不必考
虑由于电腐蚀所引起的寿命期限问题, 这一点与那些使用常规釉作为全
15 部表面釉的绝缘子的情况是不同的。

使用本发明的导电釉, 在进行焙烧时即便使用从氧化气氛至还原气
氛的宽广范围内的任何气氛, 皆能获得带有导电釉的绝缘子所要求的预
定表面电阻率。

本发明可以提供一种具有选择热膨胀系数 (CTE) 的导电釉。通常
20 绝缘子主体 (body) 的热膨胀系数为 $8.0 - 4.5 \times 10^{-6}K^{-1}$ 。而本发明中
使用的导电釉比绝缘子主体具有小得多的 CTE, 由此绝缘子主体对绝
缘子表面赋予足够的压缩, 借此提高绝缘子的机械强度。特别是在本发
明中使用的釉料的 CTE 优选至少比绝缘子主体的 CTE 低 $2.0 \times 10^{-6}K^{-1}$ 。
上述的已知氧化锡类导电釉的 CTE 为 $4.5 - 5.5 \times 10^{-6}K^{-1}$, 因此常常不
25 能向绝缘子赋予足够的压缩, 而在实际应用中, 具有低 CTE 的常规釉
料只能涂敷于需要高强度的部位。然而, 本发明的釉料可以涂敷于绝
缘子的全部表面上, 因此可以向绝缘子赋予足够的强度。

借助于添加剂的作用, 本发明的釉料可以进行颜色选择。已经被使
用的已知氧化锡类导电釉只能具有灰色, 这是由氧化锡带来的颜色。在
30 某些国家中需要一种褐色的绝缘子。本发明的导电釉可以具有褐色。

其粒子被包含在釉料中的导电物质必须具有适当低的电阻率, 优选
低于 $1000\Omega cm$, 更优选不超过 $100\Omega cm$, 并且必须能够在绝缘子焙烧



的条件下，例如在 1200 ~ 1300 °C 的焙烧温度下进行焙烧。这些粒子必须在釉料的玻璃基质内保持均匀分布。这些物质在釉料中必须呈导电的状态。

在本发明中可以获得的优点是，具有所需电阻率温度系数的物质的
5 粒子可以应用于釉料中，该釉料可以具有正的或者稍为负的电阻率温度系数，该系数（在上述热敏电阻公式中的常数 B）可以处于 -300 至 300K 之间。使用导电物质粒子，通过选择导电物质或通过调整包含在釉料中粒子的数量，即可以控制釉料的电阻率。也可以通过改变釉料基质的组合物来调节其电阻率。对于本发明的釉料来说，可以获得例如在 10^{-1} 至
10 $10^9 \Omega \text{cm}$ 之间的表面电阻率。

通过选择粒子的物质种类及其使用量，可以将焙烧时粒子的氧化降低至最小程度，而且本发明的绝缘子可以在宽的氧分压，例如在 0.1 至 10^{-10} atm 的氧分压下焙烧，这就能使绝缘子陶瓷主体的焙烧条件达到最佳化。在本发明中使用的某些釉料可以在还原条件下焙烧。在焙烧时能够
15 采用低氧浓度的这种能力改善了绝缘子的质量并降低了成本。

除了导电粒子之外，还可以将非导电粒子分散在釉料基质中，以便调整釉料的颜色及釉料的热膨胀系数。例如可以包括颜料粒子以及由那些具有低热膨胀系数的物质，例如堇青石，构成的非导电粒子。

陶瓷绝缘子的生产技术是众所周知的，此处不需要介绍，但是应予
20 说明，釉料可以按照诸如流动涂敷法或浸渍涂敷法等常规方法涂敷到例如绝缘子主体上，其焙烧操作可以在氧化条件（氧分压 $0.2 \sim 10^{-3}$ atm）或还原条件（氧分压 $10^{-3} \sim 10^{-10}$ atm）下进行，这取决于组合物成分。

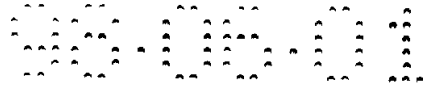
焙烧条件，例如焙烧温度和焙烧程序也能影响釉料的电阻率。其粒子可以被包含在釉料中的某些导电物质对焙烧条件是敏感的，因此
25 必须当心。例如，在 800 °C 时 MoO_3 可能从釉料中损失掉，因此必须选择能够使这种损失减少至最低程度的加热曲线。

本发明主要描述涂敷到电绝缘子上。其他可以被涂敷的制品有电热瓦，其应用例子是使积雪融化，以及一种导电铺面材料，例如道路。

铺面材料可以包含那些具有釉料作为表面涂层的陶瓷颗粒，这些釉
30 料将许多颗粒粘结在一起，同时保留空隙以供排水之用。

实施例

下面给出本发明的实施例，但这些实施例只用于解释本发明而不能



限制本发明。

下面表 1(a)和表 1(b)给出了以“Mo 类导电釉”作为标志的本发明电绝缘子的实施例以及以“氧化锡类导电釉”作为标志的比较例。

5 为了准备釉料基质的成分，将各种氧化物成分按所需比例混合并进行湿磨。可以包括一些不导电的填料粒子。然后将所需的导电粒子 (Mo、 MoSi_2) 加入混合物中，并接着进行搅拌。优选是导电粒子的粒径分布不会由于搅拌而改变。按常规方法将釉料涂敷到陶瓷绝缘子主体上。 SnO_2 和 Sb_2O_5 填料的主要粒径在 $0.5\sim 3\mu\text{m}$ 的范围内。 MoSi_2 填料和 Mo 填料的主要粒径分别为 $8\mu\text{m}$ 和 $3\mu\text{m}$ 。

10 术语“氧化焰焙烧”和“还原焰焙烧”是指在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温阶段的焙烧气氛而言。最高焙烧温度为 $1270\text{ }^\circ\text{C}$ 。超过 10^{-3}atm (0.1MPa) 的氧分压被认为是氧化性的，而低于 10^{-3}atm 的氧分压则被认为是还原性的。

表 1b 示出了可以通过改变焙烧条件获得的表面电阻率的范围。

15 表 1(c)示出，金属 Mo 和 Mo 化合物的共同存在可以控制电阻率的变化。

如表 1(c)所示，在使用低膨胀釉时，单一 MoSi_2 以及 MoSi_2 和 Mo 的混合物在同样条件下各自独立焙烧。从表 1(c)明显看出，在每种情况下，所得之制品的平均表面电阻率为 $10^3\Omega\text{cm}$ 。但是，由于加入金属 Mo，使电阻率的波动范围大大减小。其波动范围从 4 位数变到 1 位数。

20 表 1(d)示出焙烧时的外观低劣性可采用先前煅烧过的 MoSi_2 粉末来加以防止。

MoSi 是在维持最高温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气中煅烧 2 小时。使用每一粒子中的 MoSi_2 含量为 13 % (体积) 的褐色釉作为基础釉来对煅烧过的 MoSi_2 和未煅烧过的 MoSi_2 进行比较。所得之釉涂敷到陶瓷绝缘子的表面上，并且该绝缘子在以三种升温速率 ($650\text{ }^\circ\text{C}/\text{时}$ 、 $300\text{ }^\circ\text{C}/\text{时}$ 、 $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{时}$) 升至最高温 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下进行氧化焰焙烧。然后观察其外观。

30 从表 1(d)明显看出，在未煅烧过的 MoSi_2 的情况下，随升温速率下降，其釉开始剥离。另一方面，在煅烧过的 MoSi_2 的情况下，对任何升温速率均未产生外观低劣性，这是由于氧化表层的形成使 MoSi_2 的氧化得以控制的缘故。因为在正常焙烧时，升温速率约为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 小时，所以必须使用煅烧过的 MoSi_2 以防止外观的低劣性。

表 1 (a)

| 导电釉类型 | | 氧化锡类导电釉 | | Mo 类导电釉 | | |
|-----------------------------|---|---|-----------------|----------------------|-----------------|-----------------|
| 基础釉料成分的性质 | | 白色釉 | 褐色釉 | 低膨胀釉 | | |
| 基础釉料成分 (根据塞格尔公 式的摩尔比) | KNaO | 0.3 | 0.4 | 0.2 | | |
| | CaO | 0.5 | 0.45 | 0.05 | | |
| | MgO | 0.2 | 0.15 | 0.75 | | |
| | Al ₂ O ₃ | 0.5 | 0.70 | 0.90 | | |
| | SiO ₂ | 5.0 | 6.50 | 5.50 | | |
| 颜料和助熔剂用量 | | 5.0wt% | | 2.0wt% | | |
| | | (Fe ₂ O ₃ , MnO ₂ , 等) | | (MnO ₂ 等) | | |
| 导电填料用量(Vol%) | SnO ₂ , Sb ₂ O ₅ | 14* | - | - | - | - |
| | MoSi ₂ | 9 | 7 | 5 | 16 | 13 |
| | Mo | - | - | - | 3 | 2 |
| 水用量 | | 每 100 重量份的总固体有 60 重量份的水 | | | | |
| 焙烧条件 | | 1270 °C | | | | |
| 温度 | | 2 小时 | | | | |
| 时间 | | 还原焰焙烧 | | | | |
| 气氛 | | 氧化焰焙烧 | 10 ² | 10 ⁵ | 10 ⁸ | 10 ⁴ |
| 表面电阻率 | | 10 ⁸ | 10 ⁵ | 10 ⁸ | 10 ⁴ | 10 ⁷ |
| 釉料的热膨胀系数 | | 5.0 | 4.9 | 4.8 | 4.6 | 4.9 |
| 焙烧后的外观(颜色) | | 浅灰 | 黑 | 深褐 | 黑 | 黑 |

* 重量比 SnO₂:Sb₂O₅=29:1

表 1 (b)

| 导电釉类型 | | 氧化锡类导电釉 | Mo 类导电釉 |
|----------------|--------------------------------|---|--|
| 基础釉成分 | KNaO | 0.3 | |
| | CaO | 0.5 | |
| | MgO | 0.2 | |
| | Al ₂ O ₃ | 0.5 | |
| | SiO ₂ | 5.0 | |
| 塞格尔公式 (摩尔比) | | | |
| | | | |
| | | | |
| 导电填料用量 | | SnO ₂ :29wt% Sb ₂ O ₅ :1.0wt% (SnO ₂ +Sb ₂ O ₅ 的总量为 14vol%) | MoSi ₂ : 13wt% |
| | | | |
| 焙烧条件 | 气氛 | 氧化焰焙烧 还原焰焙烧 | 氧化焰焙烧 还原焰焙烧 |
| 表面电阻率 | Ωcm | 10 ⁷ - 10 ⁹ 10 ¹⁰ 或更大 | 10 ⁷ - 10 ⁹ 10 ⁷ - 10 ⁹ |

表 1(c)

| 导电釉类型 | | Mo 类导电釉 | |
|----------------------|---|--|--|
| 基础釉料成分的性质 | | 低膨胀釉 | |
| 基础釉料成分 (根据塞格尔公式的摩尔比) | XNaO | 0.2 | 0.2 |
| | CaO | 0.05 | 0.05 |
| | MgO | 0.75 | 0.75 |
| | Al ₂ O ₃ | 0.90 | 0.90 |
| | SiO ₂ | 5.50 | 5.50 |
| 颜料和助熔剂用量 | | 2.0wt% (MoO ₂ 等) | 2.0wt% (MoO ₂ 等) |
| 导电填料用量 (Vol%) | SiO ₂ , Sb ₂ O ₅ | — | — |
| | MoSiO ₂ | 9 | 7 |
| | Mo | — | 2 |
| 水用量 | | 每 100 重量份的总固体有 60 重量份的水 | |
| 焙烧条件 | 温度 | 1320 °C | 1320 °C |
| | 时间 | 1 小时 | 1 小时 |
| | 气氛 | 还原焰焙烧 | |
| 表面电阻率 | 平均 (Ω cm) | 10 ³ | 10 ² |
| | 波动范围 (Ω cm) | 2 × 10 ² — 5 × 10 ⁸ | 3 × 10 ³ — 7 × 10 ³ |

注: 焙烧条件与表 1(a)不同

5

表 1(d)

| 升温速率 | 650 °C/hr | 300 °C/hr | 100 °C/hr |
|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| 使用未煅烧 MoSi ₂ 生产的制品 | O | O | O |
| 使用煅烧 MoSi ₂ 生产的制品 | O | Δ | × |

评价: X: 釉层剥落; Δ: 釉层部分剥落; O: 良好 (无剥落)

在本发明的这些含 Mo 釉料中，我们已经通过 X - 射线衍射分析发现了其中存在 MoSi_2 、 Mo_5Si_3 、 Mo_3Si 、 MoO_2 和 Mo 的证据。由此看来， MoSi_2 在焙烧时转变成其他的化合物。以金属状态加入的 Mo 仍保留其原有状态。所有这些物质都是导电的。