

# 发光搪瓷釉料研究

张玉军, 刘援朝

(山东工业大学材料学院, 山东 济南 250061)

朱仲力

(山东伦博实业集团公司, 山东 济南 250063)

**摘要:** 铈激活的铝酸锶系列超长余辉发光粉具有起始亮度高、余辉时间长、无放射性毒害等突出优点, 成为当前一类极具发展前途的发光材料. 本项目采用该系列发光材料, 研究了蓄能发光搪瓷釉料, 并制备了性能稳定的发光搪瓷制品.

**关键词:** 铝酸锶; 发光粉; 搪瓷; 釉料  
**中图分类号:** TN104.3      **文献标识码:** A

## 1 前 言

发光搪瓷包括场致发光和蓄能发光两大类. 搪瓷场致发光是在电场的作用下, 使晶体内部电子与空穴受激复合产生的发光现象. 搪瓷蓄能发光是指含有蓄能发光材料的搪瓷釉料在光照后的发光现象.

自十年代出现蓄能发光搪瓷以来, 基本上所有的发光搪瓷都是以硫化物  $\{ZnS : Cu$ , 或  $(Zn, Cd)S : Cu\}$  为发光材料<sup>[1,2,3]</sup>. 这些发光制品的缺点在于发光余辉时间短, 而且其中一些含有放射性物质, 不利于生产和应用.

铈激活的铝酸锶基  $(SrO \cdot nAl_2O_3 : Eu^{2+})$  超长余辉发光粉具有发光强度高, 性能稳定, 余辉时间长, 无放射性等特点, 是最近几年产生的新型发光材料.

对采用山东伦博实业集团公司生产的氧化铈为第一激活剂, 氧化镨为第二激活剂的铝酸锶基超长余辉发光材料, 系统地研究了实用的发光搪瓷釉料.

## 2 研究程序

### 2.1 发光材料

所采用的发光材料为山东伦博实业集团公司研制生产的蓝绿、黄绿蓄能发光粉. 该类发光粉是氧化铈和氧化镨为激活剂的铝酸锶基超长余辉发光材料. 其特点是, 起始亮度高、余辉时间长、无放射性毒害、性能稳定等. 试验所采用的蓝绿发光粉的 X 射线衍射图如图 1 所示. 发光粉的形貌如图 2 的扫描电子显微镜 (SEM) 像所示, 其中的标示点为能谱分析点. X 射线衍射分析说明, 蓝绿发光粉是含有  $SrAl_3O_5(OH)$ 、 $SrAl_4O_7$ 、 $SrAl_2O_4$  等多种铝酸盐的混合物. 从 SEM 照片可以看出, 发光粉的结晶不很完善, 并且

收稿日期: 1998-10-25; 修订日期: 1999-09-27

作者简介: 张玉军(1956—), 男, 现任山东工业大学副教授主要从事各种陶瓷材料研究.

在大的晶体上面附着一些小的且在视域中更亮的晶体。能谱分析说明, 这些较明亮的小晶体中 Al 与 Sr 的原子比为 1:1.1~1.2, 而较暗区域的 Al/Sr 原子比较高。由于激活剂的含量很少, 在 X 射线衍射和 SEM 分析中都难以显示。

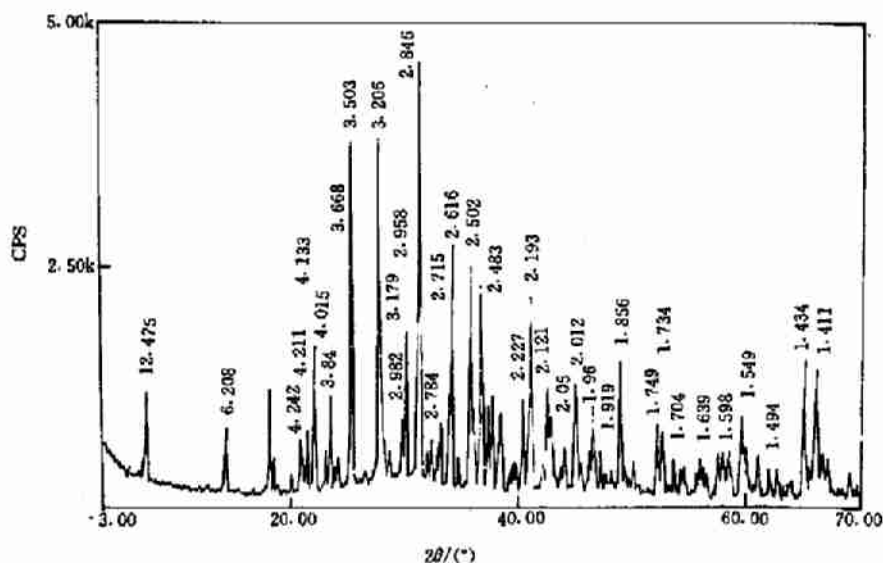


图1 蓝绿粉的 X-射线衍射图

Fig.1 XRD pattern of the blue-green luminescence powder.

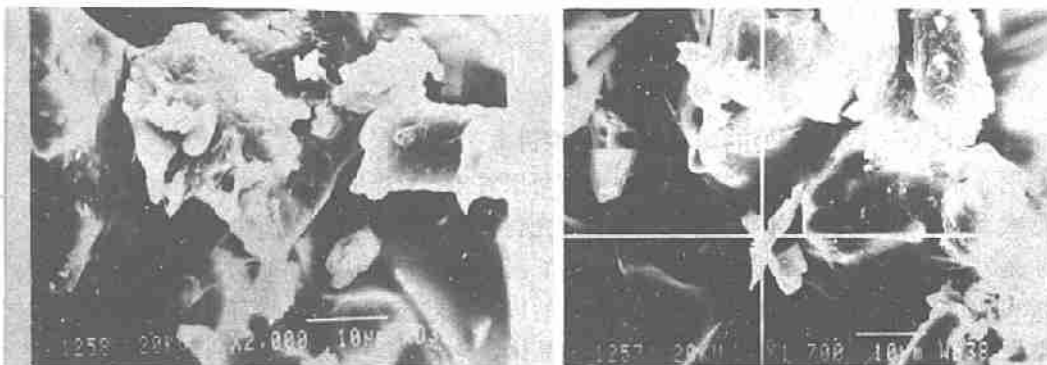


图2 蓝绿发光粉的形貌像

Fig.2 SEM images of the blue-green luminescence powder.

## 2.2 试验过程

试验采用优质工业纯和少量化学纯原料作为发光搪瓷釉料的原料, 表1列出了这些原料的化学组成。

所研究的发光搪瓷釉料由三部分组成, 基础釉熔块、发光粉和釉料添加剂。釉料添加剂包括苏州土、CMC、黄原胶等, 添加剂的总量在4%以内; 发光粉加入量20~40%。

表 1 发光搪瓷釉料原料的化学组成

Table 1 The composition of luminescence enamel glaze.

原料 \ 成份	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
长石	65.27	18.91	0.16	0.43	0.21	11.90	3.01	—	
石英	99.41	0.57	—	—	—	—	—	—	
窗玻璃	71.06	1.42	0.38	7.76	4.06	1.00	13.75	—	
钟乳石	1.87	0.04	—	52.50	1.07	—	—	—	
苏州土	47.68	37.60	0.31	0.19	0.06	—	—	—	
硼砂	—	—	—	—	—	—	16.24	35.52	
纯碱				Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> >99%					
碳酸锶				SrCO <sub>3</sub> >99.5%					
硼酸				H <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >99%					
萤石				CaF <sub>2</sub> >82%					
硝酸钠				NaNO <sub>3</sub> >99%					

首先,按配方将各种粉末状原料准确称量,充分混合,在熔块炉中于 1200~1350℃ 的温度下熔化,水淬,制备基础釉熔块。

将基础釉熔块、发光粉和釉料添加剂按比例加入到球磨机中球磨。料:球:水=1:1.8:0.65,釉浆细度为万孔筛余≤0.05%,釉浆比重 1.6~1.7。

发光搪瓷制品的烧成在电热箱式炉中进行,烧成温度为 780~820℃,烧成时间为 90~180 秒。

用日本 D/max-rB 型 X 射线衍射仪对发光釉料的相组成进行了分析。用 JXA-840 型扫描电镜和能谱分析仪(PV91000)对釉层进行分析。用 JY-Ⅲ 型荧光相对亮度仪测定搪瓷釉料的起始亮度和余辉时间。

## 3 结果与讨论

### 3.1 发光搪瓷釉料的微观结构与发光机理探讨

图 3 是搪瓷釉料的 X 射线衍射图,由图可以看出,发光搪瓷釉料中发光材料仍以晶体形式存在,说明在釉料的烧成过程中,发光材料与釉成份没有发生剧烈的化学反应。图 4 是发光搪瓷釉料的扫描电子显微镜照片,图中所显示的块状晶体为发光材料。显微分析和能谱分析也说明,发光材料在釉中仍然以晶体状态存在,由此可以得出结论,发光搪瓷釉料的发光来自铕激活的铝酸锶发光晶体,烧成过程中发光材料的晶体没有被破坏。

据介绍<sup>[4]</sup>,铕激活的铝酸锶发光材料在吸收能量后发光,是由于在铝酸锶结构中二价铕离子的 4f 电子占据亚稳的 5d 轨道,在外界能量的激发作用下,亚稳态的电子被激发到激发态,当激发停止后,激发电子重新回到亚稳基态并以光的形式放出能量。唐明道等人<sup>[5]</sup>的研究表明, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 发光材料中的 Eu<sup>2+</sup> 发光是由 5d-4f 跃迁所引起。至于氧化铕和氧化铈共激活的铝酸锶基(SrO·nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>)发光材料的发光机理有待于进一步研究探讨。

### 3.2 釉组成对发光效果的影响

发光粉和发光搪瓷釉料的发光强度,是按照标准试样(发光粉)亮度作为 100%来测

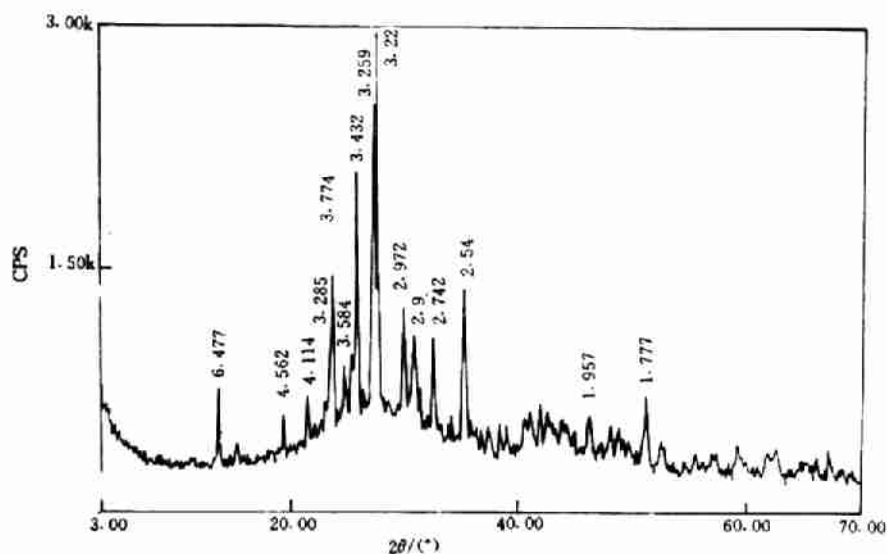


图3 发光搪瓷釉料的X射线衍射图

Fig. 3 XRD pattern of the luminescence enamel glaze.

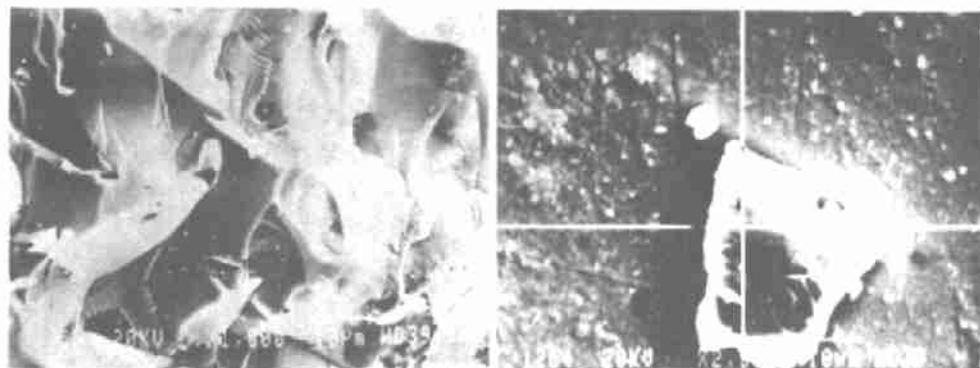


图4 发光搪瓷釉料的形貌(SEM)

Fig. 4 SEM images of the luminescence enamel glaze.

定的相对亮度。发光粉和不同组成发光釉的相对亮度随时间的变化关系如图5所示。图中FGF代表发光粉, T563为 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ 釉, T547为高硼釉, T536为高铝锆釉, T535为高碱釉。由图5可以看出釉中碱金属含量增加会降低发光效果。釉料中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SrO}$ 含量的增加有利于釉的发光, 这可能是由于熔体中当 $\text{Al}^{3+}$ 和 $\text{Sr}^{2+}$ 的浓度较低时, 发光材料则有可能溶解, 其中 $\text{Al}^{3+}$ 和 $\text{Sr}^{2+}$ 有进入熔体中的倾向。但当这两种离子的浓度较高时, 则可

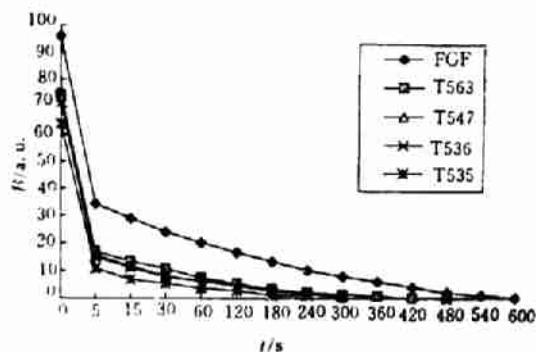
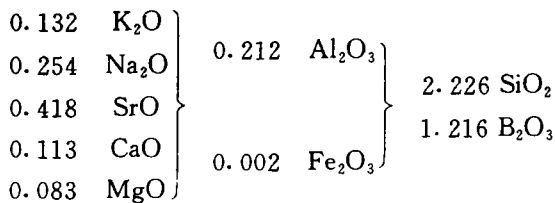


图5 发光粉与发光釉料相对亮度随时间的变化

Fig. 5 The relative luminescence intensity of the powder and glazes as function of time.

抑制发光基体的溶解,从而促进发光.然而,由于在发光釉中发光粉的加入量本身较大,如若基础釉中有过多的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SrO}$  则极易产生失透效果,从而影响发光.试验也发现,  $\text{B}_2\text{O}_3$  的加入有利于发光釉料起始亮度的提高和余辉时间的延长.

值得注意的是,由于测试仪器的限制,无法测定实际的余辉时间,而实际上所研制的发光搪瓷釉料被激发后,经过 12 小时在暗室里肉眼仍能看到,上述测试只作我们优选釉料配方的依据.通过釉料配方的比较实验,综合考虑发光效果、釉料成本、性能等诸多因素,确定 T563<sup>#</sup> 釉料配方为最佳配方.其中发光粉的加入量为 30%,苏州土为 2%,黄原胶 0.02%. T563<sup>#</sup> 发光釉的基础釉赛格尔式为:



## 4 结 论

利用铈激活的铝酸锶基超长余辉发光粉为发光材料,研制了发光性能稳定,发光强度高,余辉时间长,无放射性毒害的发光搪瓷釉料.

$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SrO}$  系统的搪瓷釉料更能适合铝酸锶基发光材料的发光.

铝酸锶基( $\text{SrO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{2+}$ )发光材料在发光搪瓷釉料中仍以晶体状态存在.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Japanese Patent, 51-93923.
- [ 2 ] Chinese Patent, Application Number 88105798.3; Announcement Number CN104213.
- [ 3 ] Wen Ruichang, Gu Hushu. Enamel Technology, Chinese Light Industry Publishing House (in Chinese).
- [ 4 ] Yu Xianen. Functional Luminescence Materials and Light-luminescence Mechanism, Chinese Light Industry Publishing House, 1997 (in Chinese).
- [ 5 ] Tang Mingdao, Li Changkuan, Gao Zhiwu. *Chin. J. Lumin.*, 1995, **16**(1): 51 (in Chinese).

## STUDY ON LUMINESCENCE ENAMEL GLAZES

ZHANG Yujun, LIU Yuanchao

(Shandong University of Technology, Jinan 250061, China)

ZHU Zhongli

(Shandong Lunbo Group Co., LTD, Jinan 250063, China)

### Abstract

In the present paper, a novel luminescence enamel glaze and its processing have been investigated. The luminescence material used was that based on  $\text{SrO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$

doped with  $\text{Eu}^{2+}$ , and  $\text{Dy}^{3+}$  ions. The influences of compositions of the basic glaze on the luminescent effect were also discussed. The compositions,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3$  and  $\text{SrO}$  favor the luminescence and its afterglow of the luminous glazes. The analyses of XRD and SEM indicated that the crystals of luminescent materials are still present in the enamel glaze layer after sintering. The luminescent crystals contributed to the luminescence of the enamel glaze.

With this new kind of luminous enamel glaze, some enamel products, such as enamel signboard, enamel ware, can be prepared, and their technical characteristics can meet the requisitions of Chinese Standard GB/T 1855-93, the luminescence afterglow will be over 12 hours.

**Key words:**  $\text{SrO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}, \text{Dy}$ ; luminescence materials; enamel; glaze