[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1027807C

# [12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88103858.X

[51]Int.Cl[5]

C04B 35/14

[45]授权公告日 1995年3月8日

[24]颁证日 95.1.8

[21]申请号 88103858.X

[22]申请日 88.7.2

[73]专利权人 长春光学精密机械学院

地址 吉林省长春市朝阳区卫星路七号

[72]发明人 刘慎中 高熙英 赵新乐

[74]专利代理机构 兵器工业专利事务所

代理人 曲 博 张启芳

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 储光陶瓷制造方法

[57]摘要

一种储光陶瓷制造方法。在可低温烧制的陶瓷基质中，掺加硫化物类储光荧光粉，使用保护气氛、密封或低真空方法，使其在烧制或热处理过程中硫化物不发生氧化。在较高温度（900～1200℃）下快速烧成，并在较低温度下（400—700℃）热处理，制得整体性储光陶瓷毛坯。这种储光陶瓷材料除具有储光荧光材料的用途外，它主要用于雕刻工艺品、艺术品及装饰品等。

## 权利要求书

1.一种制造储光陶瓷的方法，将陶瓷基料和储光荧光粉均匀混合，经高温烧成和后期热处理，获得一种具有整体储光性和可雕刻性的储光陶瓷，其特征在于陶瓷基料的组成为（质量百分数），$SiO_2$10–60,$B_2O_3$10–60,$K_2O$5–20,$Na_2O$5–20,$Li_2O$1–5,CaO2–20,SrO1–5,BaO1–10,ZnO2–10,$Al_2O_3$0–8;储光荧光粉选自含激活剂的 ZnS,CdS,CaS,SrS 中的一种或几种,在与陶瓷基料混合后,储光荧光粉占总质量的 10–60%;烧成条件为 900–1200℃,0.5–2 小时,热处理条件为 400–700℃,1–10 小时;烧成和热处理过程中均用氮气、氩气或硫蒸气保护，或在密封和低真空下进行.

---

本发明属于陶瓷材料及其烧制工艺.

现有储光材料共有三种．一是用发光技术制造的以硫化物类为基质掺有铜盐为激活剂的储光荧光粉，它是目前人造的储光性能最好的荧光粉．二是将上述储光荧光粉与高分子材料混合固化，例如将上述储光荧光粉混入环氧树脂中，加入乙二胺为固化剂而制得有机块状储光制品．与本发明提接近的现有技术是第三种，它是将上述储光荧光粉与多种氧化物粉加水混合，然后涂刷在陶或陶瓷表面，以传统的制造工艺在 650～1100℃温度下烧成，获得具有薄储光荧光表面釉层的陶瓷制品（日本专利特开昭 58–1783182,57、56855 申）.

本发明的目的是实现中国古代一种关于夜明珠、夜光杯、夜光壁……的传说，希望有一种似玉质的石材，可雕琢成精美的艺术品或用具，在夜间或暗处可熠熠发光．然而在历年出土文物中仍未见此类珍品．现有硫化物类储光荧光粉，因高温相变、分解和氧化的原因，尚难于制出无机块状储光体．高分子材料的混合体可以避免储光荧光粉的高温氧化、分解和相变，但它不是石质材料，不便雕刻或切、磋、琢、磨．而掺有储光荧光粉的釉料仅仅是以薄层的形式附着在陶瓷表面，不可能随意雕琢，也不具有整体储光性能.

本发明其材料制备关键是选用较低温度的烧制陶瓷原料，尽量在硫化锌相变点（1020～1050℃）附近烧得致密块状物，再在硫化锌低温



相（闪锌矿）稳定区（低于 850℃）热处理，并补允一部分硫．两次加热过程均采取防止氧化的措施，使烧入陶瓷中的储光荧光粉保持或恢复原有的储光性能．具体技术途径如下，储光陶瓷组分由两部分构成，基质成分是（质量百分数）：$SiO_2$10～60,$B_2O_3$10～ 60,$K_2O$5～ 20,$Na_2O$5～ 20,$Li_2O$1～5,CaO2～ 20,SrO1～ 5,BaO1～ 10,ZnO2～10,$Al_2O_3$0～8．储光荧光粉是以铜激活的硫化物类，包括硫化钙、硫化锶和硫化锌,在硫化锌中可加入少量硫化镉以调整荧光峰值．混合配料中,储光荧光粉占全部混合料质量的 10～60%.

本材料的制造工艺是，1、混合配料．基质部分可以用化工原料，亦可用部分矿物原料．储光荧光粉和化工原料通过 80 目筛，矿物原料通过 280 目筛，均匀混合．2、第一次加热是在 900～1100℃的电炉中，快速加热，停留时间不超过 2 小时．3、第二次加热是在 400～700℃，加热时间在 1～10 小时内．4、两次加热均要防止氧化，可用氮、氩、硫蒸气保护，或以低真空方式保护，如密封得好亦可密封进行，炉膛内原有空气不必排除．5、得到陶瓷质块状储光坯料．可雕琢成装饰品、工艺品或艺术品，以及停电应急诱导标志，夜间道路标志，照明用具及土木建筑用部件等．储光性能和高分子混合物的储光性能相同.

本发明制出了类似石材的陶瓷坯料，具有整体储光性能，并可接受雕刻、切、磋、琢磨、抛光等加工过程，制出各种工艺制品、艺术制品和装饰品．做为各种发光标志，如有磨损、刻划等，不影响其发光效果，具有良好的耐气候性．这种储光陶瓷其储光性能与高分子混合物的储光性能相同，发出的荧光峰值在 500～600nm 范围，在淡水中浸泡 48 小时，储光性能不受影响．不含放射性和其它有毒物质，可制做实用器皿.

实施例 1，储光荧光粉为硫化锌掺铜型粉末料，占全部混合料的 16.7%，基质中加入 4%白陶土和 6%硅藻土，其成分包括在基质配方中，其余部分为化工原料．基质部分为，$SiO_2$21.5,$B_2O_3$44,$K_2O$7.7,$Na_2O$6,$Li_2O$3,CaO5.3,SrO2,BaO3,ZnO4,$Al_2O_3$3.5．储光荧光粉通过 80 目筛，化工原料通过 120 目筛，矿物原料通过 320 目筛.

高温加热在 1080℃，35 分钟，通过氮气保

护．冷却后再在低温 625℃加热 3 小时，除用氮气保护外，加入 5 克升华硫．从而得到储光陶瓷坯料．经切割、粗磨、细磨和抛光等工序制得一夜光璧．所得制品储光性能与混有储光荧光粉的高分子材料相同（目视）．

实施例 2，储光荧光粉为掺 5%硫化镉的硫化锌，掺入铜作激活剂．储光荧光粉占全部配料的 20% ．基质成分为，$SiO_2$18.7,$B_2O_3$40,$K_2O$8.5,$Na_2O$10,$Li_2O$2,CaO8.3,SrO2,BaO4,ZnO3,$Al_2O_3$3.5．此配合料基质部分全部为化工原料，通过 100 目筛．储光荧光粉通过 80 目筛．

高温烧制温度是 1020℃，时间 31 分钟，得到致密块状体．低温热处理在 610℃，4 小时．用氮气保护，并放入 5 克升华硫，冷却后可得陶瓷质储光材料．其储光性能与混有储光荧光粉的高分子材料相同（目视）．