

搪瓷场致发光屏*

搪瓷场致发光屏研制小组

(中国科学院吉林物理研究所)

遵照伟大领袖毛主席“**备战、备荒、为人民**”的伟大教导,根据国防建设和国民经济建设,尤其是近战、夜战的迫切需要,我们乘文化大革命的东风,于1967年开始研制搪瓷场致发光屏(图1)。在长春搪瓷厂、天

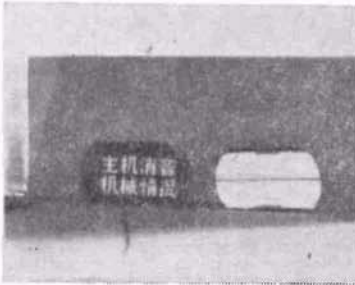


图1 钢板搪瓷屏外形照片

津搪瓷厂和上海搪瓷七厂工人师傅的大力支援下,较短时间内就使搪瓷场致发光屏达到了国际先进水平,填补了国家空白,并已应用于国防和国民经济建设的某些部门。

一、搪瓷屏的结构、特点及其应用

1. 结构

搪瓷屏有钢板和铝板两种,这里重点介绍钢板搪瓷屏(图2)。钢板搪瓷屏由国产“08F”低碳钢板作基板(第一电极,见图2中①),透明氧化锡作第二电极②,中间夹着以低温透明珐琅作介质的场致发光层④和钛白光反射珐琅层⑤组成的一个电容器。为了绝缘和延长寿命,在

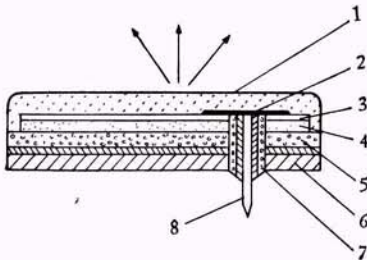


图2 钢板搪瓷屏结构

第二电极上涂有低温透明珐琅保护层③。

2. 特点和应用

搪瓷屏是将电能直接转换为光能的发光均匀、视角大的面光源、冷光源。它具有耗电量小、寿命长、无红外辐射热等特点,而且机械性能好,耐冲击振动和温度的骤变,可做成各种形状,各种颜色。因此,它是近战、夜战所迫切需要的隐蔽照明和显示的良好器件。

搪瓷屏的用途,就是可作为各种仪器仪表的直接和间接的照明。如:舰艇操纵台显示及其仪表的照明,飞机座舱、坦克、雷达等仪表的照明,地图和隐蔽处各种照明以及各种标牌的指示等等,还可作数码符号的显示。

二、制备工艺

制屏工艺流程如方框图所示(图3)。

1. 钢板的处理

我们遵照伟大领袖毛主席“**自力更生**”的伟大教导,全部采用国产“08F”钢板,厚度为0.35—1.2mm。为了增强珐琅与钢板的密着力,钢板要进行预处理,先要在650—700℃去油脂,再用8—10%硫酸溶掉氧化皮,然后在钢板上披上镍膜或钢铁钼膜。

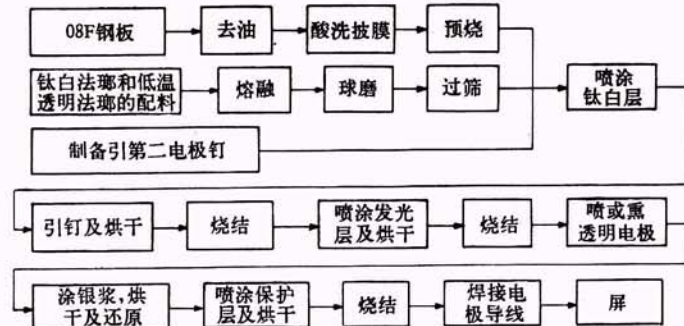


图3 制屏工艺流程方框图

* 1976年5月收到。

2. 珐琅的制备

搪瓷屏所用的珐琅介质的制备,主要考虑如下几个因素:电学性能,光学性能,化学稳定性,机械性能以及熔点等等。

(1) 粉料的配制

粉料的配制就是原料的称量和粉料的混合。它决定珐琅的成分和性质。

钛白珐琅和低温珐琅料的配方参见附表 1、2。照附表 1、2 中的料方,称取氧化物或对应的盐类混合均匀。

(2) 熔制

将混合好的粉料装在氧化铝坩埚或瓷坩埚中,放入高温炉进行熔制。钛白珐琅料的熔制温度为 1300°C ,熔 3 个小时左右。低熔点珐琅料为 1200°C ,熔 30 分钟左右。全部熔融后,倒入冷水中,急速冷却,破碎成小块。

(3) 研磨

低熔点珐琅采用乾磨,钛白珐琅采用湿磨。球磨几十小时后经 250—300 目筛过筛。

3. 制屏工艺

制屏工艺有几种:喷涂法,浸渍法,电泳法,筛网印刷法等。目前我们采用的是喷涂法。

(1) 钛白反射层工艺

钛白反射层要求介电常数高,白度高,光泽好,流动性好,气孔少等。另外第一层钛白珐琅要求密着力好。

磨细并加入 15—35% 重量的钛酸钡 (BaTiO_3) 是为了提高介电常数。含氧化钛 (TiO_2),氧化锌 (ZnO),氧化钡 (BaO) 量较多也是为了提高介电常数。磨加钛酸钡不允许超过 50%,因为超过 50% 就会破坏钛珐琅的结晶状。

根据起亮电压和使用电压的高低,可采用 1—3 层钛白层结构。

(2) 低温透明珐琅层的工艺

低温透明珐琅用在发光层和保护层中,要求透明度高,光泽好,化学稳定性好;特别是要求烧结温度尽可能低,否则破坏发光层和透明电极。而对发光层要求介电常数高;要求温度在 $700\text{—}800^{\circ}\text{C}$ 范围,温度太高对硫化锌 (ZnS) 发光粉有影响。保护层可采用二层结构,其后一层可用铅珐琅(配方略)。

在制屏时,将珐琅粉用蒸馏水调成琅浆进行喷涂,

其中发光层是珐琅粉与发光粉混合在一起喷涂,发光粉与珐琅粉的比例约为 0.8:1—2.0:1 (重量)。

4. 引电极工艺

第二电极(即透明电极)的引钉,是用直径为 1mm 左右的铁丝,经披膜处理后(处理法与钢板相同),烧上日用搪瓷的底釉和钛白珐琅,以做绝缘层。其绝缘电阻要求高于 $107\Omega/\text{cm}$ 。钢板处理之前用 $\phi 1.5\text{—}2\text{mm}$ 钻头钻孔。制屏时在喷涂完第一层钛白层后,在小孔处点一滴同样的琅浆,烘成七、八成乾,把引钉放入孔中,再完全烘乾,一起烧结。待喷或熏完透明电极后,用低温银浆将其与透明电极连接,并用焊锡从背面引出导线即成。

5. 透明电极工艺

烧结好发光层后,将氧化钛粉用水调成糊状涂在屏的四周,宽度大约为 2mm 左右,以防第一、二电极短路。然后,放在 $450\text{—}500^{\circ}\text{C}$ 的箱式炉中喷雾或熏雾四氯化锡乙醇溶液而成。最后将氧化钛粉擦净或用水洗净。

若需要在—块屏上分成若干个独立光源,分别控制,则可用“光刻法”分隔透明电极。

三、技术性能

1. 亮度与电压、频率的关系(图 4、图 5)

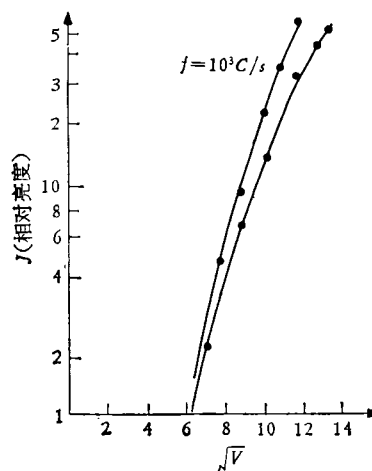


图 4 亮度与电压特性曲线

2. 亮度

工作条件为 175V、1000C 时,亮度为 19.3 呎-朗伯;

工作条件为 175V、400C 时,亮度为 8.2 呎-朗伯。

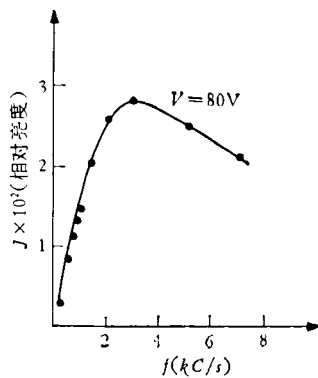


图5 亮度与频率特性曲线

在环境照亮为 60—65 勒克斯时,在三米外可清楚地看到发光屏的字体显示。

3. 损耗及效率(见表 1)

表 1 损耗及效率

工作条件	损耗 (mW/cm ²)	效率 (lm/W)
50C/s 100V	1.4	0.46
50C/s 200V	0.8	0.80
250C/s 100V	1.6	0.31

4. 耐压

当采用一层钛白反射层时,可耐压 250V 以上。采用三层钛白反射层时,可耐压 500V 以上。

5. 机械性能

船用电器设备二级冲击振动标准和航空仪表冲击振动标准都合格。在十米远处用步枪射击击穿后,除弹孔处外照常工作。

6. 寿命

工作条件为 220V、50C/s 时可连续工作 5000 小时以上。工作条件为 175V、1000C/s 时,其寿命(指亮度降至起始亮度的一半)不低于 1000 小时。

在温度为 45° ± 2°C、湿度为 95 ± 2% 时,可工作 148 小时以上。电器设备盐雾一级试验标准合格。温度由 -60°C 急速开至 +50°C 时屏仍正常工作。

7. 颜色

目前搪瓷屏的发光颜色由发光粉颜色决定,有绿、黄、蓝、红等。其中绿颜色为最佳。在一块发光屏上可采用套色工艺,制成多种发光颜色。

由于此项工作时间较短,我们工作能力有限,工作还很初步,搪瓷屏尚存在一些问题,有待于应用中进一步努力解决并提高。

附: 钛白反射层配方及工艺条件(表 2); 低温透明珐琅及工艺条件(表 3)

表 2 钛白反射层配方及工艺条件

成分及 工艺条件	第一层		第二层	第三层	
	T-6*	上海搪瓷七厂404*	TA-1*	T-4*	天津搪瓷厂194*
SiO ₂	35.26	45.71	28.52	38.26	38.26
Al ₂ O ₃	2.07			2.07	2.07
B ₂ O ₃	10.98	19.61	10.37	10.98	13.98
Na ₂ SiF ₆	9.15	3.00	3.89	9.15	9.15
Na ₂ O	10.08	11.83	8.64	10.08	12.08
MgO	1.43		1.04	1.43	1.73
BaO	5.71		12.96	2.71	
TiO ₂	18.06	19.85	21.61	18.06	18.06
Li ₂ O	1.30			1.30	
P ₂ O ₅	5.96			5.96	1.96
ZnO			12.97		1.77
理论体膨胀系数	305 × 10 ⁻⁷	260.41 × 10 ⁻⁷	280.64 × 10 ⁻⁷	294.22 × 10 ⁻⁷	286.32 × 10 ⁻⁷
熔制温度	1350°C	1200—1300°C	1250°C	1350°C	
熔制时间	4 小时	5 小时	2 小时	4 小时	4 小时
磨加物	30% BaTiO ₃ 2% 白瓷土	30% BaTiO ₃ 7% 白瓷土		20% BaTiO ₃ 7% 白瓷土	20% BaTiO ₃ 7% 白瓷土
烧成温度	950°C	950°C	860°C	900°C	900°C
烧成时间	50 秒	50 秒	1 分	1 分 30 秒	1 分
各层厚度	50 μ	50 μ	40 μ	50 μ	50 μ

表 3 低温透明珐琅及工艺条件

成分及 工艺条件	发 光 层		保 护 层			
	E-21#	E-14#	C-8#	C-13#	C-15#	C-23#
SiO ₂	20.0	14.2	8.7	8.1	10.2	9.2
B ₂ O ₃	28.7	34.9	35.4	32.5	35.8	35.8
ZnO	18.6	21.4	17.6	17.6	17.8	17.8
BaO	14.0	15.2	22.3	22.6	22.6	22.6
Na ₂ O	10.8	8.5	4.5	5.0	4.0	5.0
K ₂ O	4.1			3.5	1.0	
TiO ₂	2.3	2.3				
Al ₂ O ₃	0.4	0.7				
MgO	0.1	0.1	3.8	2.4	3.0	3.0
CuO	1.0	1.7		4.0		
Li ₂ O		1.0	4.0		2.0	3.0
LiF			3.7	4.3	3.6	3.6
理论膨胀系数	253.64×10 ⁻⁷	223.5×10 ⁻⁷	233.9×10 ⁻⁷	197.3×10 ⁻⁷	196.38×10 ⁻⁷	213.1×10 ⁻⁷
熔制温度	1200℃	1150℃	1150℃	1150℃	1150℃	1150℃
熔制时间	30分	30分	30分	30分	30分	30分
粉介比	0.8—1.2:1	0.8—1.2:1				
烧成温度	800℃	800℃	600℃	600℃	620℃	600℃
烧成时间	1分30秒	1分30秒	1分30秒	1分30秒	1分30秒	1分30秒
厚 度	40μ	40μ	100μ	100μ	100μ	100μ

名 词 浅 释

场致发光

场致发光是以电场激发固体发光材料直接产生发光的现象。可分为注入式场致发光和本征场致发光。

(1) 注入式场致发光

在具有 p-n 结的半导体单晶上加正向偏压时，引起电子与空穴注入而复合发光，叫做注入式场致发光。目前这种发光二极管的材料主要有 III-V 族化合物半导体，例如砷化镓(发红外光)、磷砷化镓和砷化铝镓(发红光)、磷化镓(发红光与绿光)等。注入式场致发光器件有晶体灯、数字文字显示器、发光二极管显示屏等。其特点是：在几伏直流电压下就能发出几十甚至几百呎-朗伯的发光亮度，脉冲亮度可达几千甚至几万呎-朗伯的发光亮度；发光响应速度为几个到几百毫秒。当前主要应用有：复杂电路指示器，仪表和钟表数字

显示，携带式台式电子计算机的终端数字和图表的显示。

(2) 本征场致发光

本征场致发光是指在电场作用下，使晶体内部电子与空穴受激复合产生的发光现象。场致发光屏的结构象一个平板电容器，不过其中一个电极是透明的，在二个电极间夹有混和介质的场致发光层，当在电极上加合适的电压时，就可以发光。这种光源的主要特点是发光面大而均匀，厚度也小。本征场致发光材料，以硫化锌型为主，就其形态而言，有粉末、薄膜、单晶；就其颜色而言，有绿、蓝、黄、红等；就其激发形式而言，有交流和直流两种。场致发光屏有以玻璃为基板的有机屏，以金属为基板的搪瓷屏，和柔软的可折叠的塑料屏。目前，场致发光屏已用作特殊光源和数字显示，例如仪表刻度照明，控制板数字显示和字母显示等。交流激发的场致发光灯的亮度随着频率和电压而增加，因此在使用较高频率的电源的航海、航空和宇宙飞行中的应用将更有前途。

(摘自中国科学院物理研究所等编《自然科学学科简介·物理学》1973年版)