

Warszawa, dnia 20 marca 1952 r.

H01j 61/44



## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 34732

Kl. 21 f, 83/03

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken

(Eindhoven, Niderlandy)

**Źródło promieniowania, składające się z elektrycznej lampy wyładowczej, wypełnionej gazem lub parą, w szczególności parą rtęci, jako też z substancji, wykazującej luminescencję, oraz sposób przygotowania takiej substancji**

Udzielono z mocą od dnia 2 sierpnia 1949 r.

Pierwszeństwo: 5 sierpnia 1948 r. (Niderlandy)

Wynalazek dotyczy źródeł promieniowania, zawierających substancję luminescencyjną, pobudzaną do promieniowania przez pewną określoną długość fali promieniującą drgania o innej długości fali. Wynalazek poza tym dotyczy sposobu przygotowywania substancji luminescencyjnej.

W celu zrozumienia wynalazku należy przypomnieć znane zjawisko, że metakrzemian wapnia może krystalizować pod dwiema postaciami, tj. pod postacią, wykazującą strukturę wollastonitową, i pod postacią, wykazującą strukturę pseudowollastonitową. Jeżeli metakrzemian przygotowuje się przez ogrzanie tlenku wapnia z tlenkiem

krzemu albo węglanu wapnia z tlenkiem krzemu w temperaturze powyżej 1200°C, uzyskuje się strukturę pseudowollastonitową, a gdy ogrzewać poniżej 1200°C, to uzyskuje się strukturę wollastonitową.

Jest już rzeczą znaną, że jeżeli metakrzemian wapnia, posiadający strukturę wollastonitową, aktywowany za pomocą manganu i ołowiu, jest pobudzany krótkofalowymi promieniami nadfioletowymi (2537 Å), to promieniuje światło, leżące częściowo w pomarańczowo-czerwonej części widma, a częściowo w nadfioletowej części widma (pomiędzy 2800 i 4000 Å). Jeżeli w podobny spo-

sób pobudzić materiał o strukturze pseudowollastonitowej, wykazuje on również właściwości luminescujące, lecz tak słabe, że nie nadaje się do celów praktycznych.

W związku z tym należy również wspomnieć, że temperatura przygotowywania metakrzemianu wapnia o strukturze wollastonitowej, aktywowanego ołowiem i manganem, wynosi w przybliżeniu 1000 — 1250°C. Ogrzewanie powyżej poprzednio wspomnianej temperatury granicznej jest możliwe i tłumaczy się tym, że temperatura ta, odgraniczająca strukturę wollastonitową od pseudowollastonitowej, staje się nieco wyższa przez dodatek manganu. Dodatek ołowiu nie wpływa w znacznym stopniu na wysokość temperatury granicznej.

Źródło promieniowania według wynalazku jest utworzone przez elektryczną lampę wyładowczą, wypełnioną gazem, w szczególności lampę wyładowczą z parą rtęci, oraz luminescujący metakrzemian wapnia o strukturze pseudowollastonitowej, aktywowany manganem i cerem.

Doświadczenia, które doprowadziły do wynalazku, wykazały, że ta postać metakrzemianu wapnia wykazuje bardzo korzystną luminescencję. W odróżnieniu od znanego metakrzemianu wapnia, aktywowanego manganem i ołowiem, metakrzemian wapnia, aktywowany manganem i cerem, musi posiadać strukturę pseudowollastonitową. Struktura wollastonitowa nie wykazuje nadającej się do praktycznych celów luminescencji. Substancja, którą zgodnie z wynalazkiem stosuje się jako źródło promieniowania, promieniuje dwa pasma widmowe, i to jedno w części niebieskiej i jedno w części żółtej widma, przy czym oba pasma wykazują natężenie tego samego rzędu. Stosunek natężeń obu pasm można w niedużych granicach zmieniać przez zmianę stosunku zawartości manganu do zawartości ceru.

Z reguły dąży się do uzyskania światła białego i w tym celu zawartość manganu, wyrażona w % molowych, musi być równa zawartości ceru. Najlepiej, by obie zawartości wynosiły od 2 do 10% molowych, liczonych w stosunku do całkowitej ilości tlenu wapnia.

Jedną z ważnych zalet metakrzemianu wapnia, aktywowanego manganem i cerem, jest to, że może on być pobudzony do świecenia promieniowaniem albo o długości fali 2537 Å, albo o długości 3650 Å, tak że substancję można zastosować zarówno w niskoprężnych, jak i w wysokoprężnych rtęciowych lampach wyładowczych. Przy pobudzeniu falą 2537 Å wydajność jest tak wysoka, że wydajność świetlna odpowiada wydajności zwyczajnych mieszanin krzemianów i wolframianów, promieniujących tą samą barwą. W porównaniu z wspomnianymi mieszaninami osiąga się jednak tę wielką korzyść, że białe światło uzyskuje się tylko za pomocą jednej substancji luminescencyjnej.

Przy wytwarzaniu tego rodzaju substancji luminescencyjnej ogrzewa się mieszaninę, utworzoną z tlenków wapnia, krzemu, ceru i manganu albo też związków, z których przy ogrzaniu powstają te tlenki, w atmosferze nie utleniającej, a najlepiej redukującej, aż do temperatury, w której powstaje struktura pseudowollastonitowa. Prawidłowa temperatura ulega nieznacznym wahaniom wraz z zawartością manganu. Podobnie jak przy znanym metakrzemianie wapnia, zawierającym mangan i ołów, na położenie temperatury granicznej, odgraniczającej strukturę wollastonitową od pseudowollastonitowej, wpływa ilość manganu. Atmosfera redukująca może składać się na przykład z mieszaniny azotu i wodoru.

Związkami, z których powstają przy ogrzaniu wyżej wspomniane tlenki, mogą być na przykład węglany albo azotany.

Ażeby sposób przygotowania substancji według wynalazku mógł być lepiej zrozumiany, podano poniżej przykład jego przeprowadzenia.

96 g węglanu wapnia

2,3 g węglanu manganu

5,5 g węglanu ceru  $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 5H_2O$

miesza się z kwasem krzemowym w ilości, odpowiadającej 61 g bezwodnego  $SiO_2$ . Mieszaninę tę miele się przez jedną godzinę w młynie kulowym, napełnionym acetonem. Po przefiltrowaniu za pomocą lejka Büchnera mieszaninę suszy się i ogrzewa przez dwie godziny w temperaturze

1400°C w piecu elektrycznym, przez który przepuszcza się mieszaninę azotu z wodorem.

Możliwą jest również rzeczą zastosować roztwory soli poszczególnych metali w wymaganym stosunku, jak na przykład roztwory chlorków i azotanów, do których dodano nadmiar roztworu węglanu amonu, tak by otrzymać bardzo ścisłą mieszaninę węglanów trzech metali. Mieszaninę tę miesza się następnie z kwasem krzemowym i poddaje dalszej obróbce, jak wyżej podano. Podobnie jak przy wszystkich procesach wytwarzania substancji luminescencyjnych, użyte materiały muszą być nadzwyczaj czyste i najlepiej bardzo dobrze rozdrobnione.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Źródło promieniowania, składające się z elektrycznej lampy wyładowczej, wypełnionej gazem lub parą, w szczególności parą rtęci, jako też z substancji, wykazującej luminescencję, znamienne tym, że substancja, wykazująca luminescencję, zawiera metakrzemian
2. Źródło promieniowania według zastrz. 1, znamienne tym, że wyrażona w % molowych zawartość manganu jest zasadniczo równa zawartości ceru.
3. Źródło promieniowania według zastrz. 1 i 2, znamienne tym, że zawartość ceru i zawartość manganu wynosi od 2 do 10% molowych, liczonych w odniesieniu do ilości tlenu wapnia.
4. Sposób przygotowywania substancji, wykazującej luminescencję, do źródła promieniowania według zastrz. 1 — 3, znamienne tym, że mieszaninę tlenków wapnia, krzemu, ceru i manganu albo związków, z których tlenki te można uzyskać przy ogrzaniu, ogrzewa się w atmosferze redukującej do temperatury, leżącej pomiędzy 1300° i 1400°C.

N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken  
Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych