



Warszawa, dnia 10 października 1951 r.

H01; 61/44



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34240

Kl. 21 f, 83/03

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken
(Eindhoven, Niderlandy)

Elektryczna lampa wyładowcza z ekranem fluoryzującym oraz sposób wytwarzania substancji, wykazującej fluorescencję, którą jest pokryty ten ekran

Udzielono z mocą od dnia 30 grudnia 1947 r.

Pierwszeństwo: 22 lipca 1942 r. (Niderlandy)

Wynalazek dotyczy elektrycznych lamp wyładowczych z ekranem fluoryzującym oraz sposobu wytwarzania substancji, wykazującej fluorescencję, którą jest pokryty ten ekran.

Poza znanymi już ekranami z substancjami, fluoryzującymi w barwie niebieskiej, spośród których najważniejszymi są wolfranian wapnia i aktywowany srebrem siarczek cynku, istnieje zapotrzebowanie na ekran, który by energię wpadających nań elektronów przetwarzał z dużą wydajnością na światło niebieskie.

Zgodnie z wynalazkiem elektryczna lampa wyładowcza zawiera ekran fluoryzujący, pokryty substancją, zawierającą przeważnie tlenek magnezu, tlenek krzemu i tlenek tytanu, przy czym stosunek molowy tlenku tytanu do sumy tlenku tytanu i tlenku krzemu wynosi 0,001 — 0,40, a stosunek molowy tlenku magnezu do sumy tlenku krzemu i tlenku tytanu 1,4 — 0,25.

Substancję taką można wyrazić ogólnym wzorem: $X \text{ MgO} \cdot Y \text{ SiO}_2 \cdot Z \text{ TiO}_2$. Liczbę składników

substancji należy zgodnie z wynalazkiem obrać tak, by jak wyżej podano $\frac{Z}{Y+Z}$ leżało pomiędzy 0,001 a 0,40, a $\frac{X}{Y+Z}$ wynosiło od 1,4 do 0,25.

Wyżej opisaną substancję można uważać jako mieszaninę krzemianu i tytanianu magnezu.

Znaną już jest fluoryzująca substancja, wytwarzana przez ogrzewanie jednolitej mieszaniny około dwu części tlenku magnezu i jednej części tlenku tytanu, nazwana ortotytanianem magnezowym. Substancja ta wysyła przy naświetleniu częścią widma rtęci czerwone światło. Można ją zastosować również w lampach wyładowczych, wypełnionych parą rtęci i pracujących w ten sposób, że te części widma, które mogą wywołać fluorescencję, są wytwarzane z dostatecznym nasileniem. Długość fali światła wysyłanego, przez substancję fluoryzującą, wynosi przy tym od 6800 do 7100 Å.

Znane są poza tym substancje, stanowiące

mieszaninę tlenku magnezu i tlenku tytanu, ewentualnie z pewnym odsetkiem tlenku berylu. Substancje te wysyłają przy naświetlaniu światłem krótkofalowym czerwone światło o długości fali pomiędzy 6800 a 7100 Å. W obu przypadkach jako czynnik aktywujący stosuje się mangan.

Poza tym opisano już sposób wytwarzania substancji świecącej żółto, utworzonej z ortokrzemianu magnezowego z dodatkiem niedużej ilości wanadu. Znane też są czerwono świejące ortokrzemiany i metakrzemiany magnezu z manganem jako czynnikiem aktywującym. Jako niebiesko fluoryzująca substancja znany jest metakrzemian magnezu, a przy dwutlenku tytanu również stwierdzono fluorescencję w barwie niebieskiej. Wydajność świetlna tych substancji, wykazujących fluorescencję w barwie niebieskiej, jest jednak nieduża.

W stosunku do tych znanych już substancji, posiada substancja, zastosowana w lampie wyładowczej według wynalazku, tę wielką zaletę, że przemiana energii uderzających w substancję elektronów na światło niebieskie, odbywa się z wielką wydajnością.

Substancja, zastosowana w lampie wyładow-

czej według wynalazku, zawiera kryształy mieszanine krzemianu i tytanianu, posiadające taką samą strukturę (struktura klinoenstatyczna), jak krzemian magnezu w swojej trwałej postaci. Ten krzemian wydziela jednak pod działaniem elektronów tylko słabe światło.

W poniższej tabeli zestawione są w pierwszej kolumnie odstępów płaszczyzn siatkowych, obliczone na podstawie kąta odchylenia i odbicia na roentgeno-diagramach według Debye-Scherrera. Przez zastąpienie części krzemu tytanem nie zmieniają się stałe siatki, jedynie natężenie różnych linii dyfrakcyjnych, podanych w kolumnach 2 – 5 tabeli, podlegają drobnym zmianom. W drugiej kolumnie podane jest nasilenie różnych linii metakrzemianu magnezu według spostrzeżeń W. Büssem i C. Schusteriusa, a w trzeciej kolumnie według własnych obserwacji. W czwartej kolumnie podano natężenia mieszaniny krzemianu i tytanianu magnezu, w której całkowita ilość tytanianu magnezu wynosi 10% molowych. W piątej kolumnie ilość tytanianu magnezu wynosi 20% molowych. Natężenie linii dyfrakcyjnej na zdjęciach proszku roentgenowego podane są według Debye-Scherrera.

$d = \frac{a}{2 \sin \theta}$	Klinoenstatyka $MgSiO_3$		$MgSiO_3 - MgTiO_3$ 90—10% mol	$MgSiO_3 - MgTiO_3$ 80—20% mol
	według Büßem-Schusteriusa	według wynalazcy		
4,97	—	m	z	m
4,42	zz	zz	z	z
4,07	z	zz	z	z
3,50	zzz	zz	z	st
3,30	st	st	m	m
3,18	zst	st	st	st
2,98	st	zst	zst	zst
2,88	zst	zst	zst	zst
2,76	zz	zz	z	st
2,54	st	st	m	m
2,45	st	zst	st	st
2,21	z	m	z	z
2,12	zst	zst	st	st
2,02	z	m	z	z
1,97	z	z	z	m
1,93	z	m	z	zz
1,86	zzz	zz	zz	z
1,75	z	z	z	z
1,65	z	z	z	z
1,61	zst	zst	st	st
1,53	st	st	m	m

$d = \frac{\lambda}{2 \sin. \theta}$	Klinoenstatyka $MgSiO_3$		$MgSiO_3-MgTiO_3$ 90—10% mol	$MgSiO_3-MgTiO_3$ 80—20% mol
	według Büsem-Schusteriusa	według wynałazcy		
1,49	m	m	m	m
1,47	st	st	m	m
1,37	zst	zst	st	m
1,36	z	z	z	z
1,32	zz	z	m	m
1,26	st	m	m	m

z = słabo

m = średnio

st = silnie

zz = bardzo słabo

zst = bardzo silnie

zzz = nadzwyczaj słabo.

W lampie wyładowczej według wynalazku najlepiej jest zastosować substancję, której stosunek $\frac{L}{Y+Z}$ wynosi 0,05 — 0,30, a stosunek $\frac{X}{Y+Z}$ wynosi 1,0 — 0,8.

Na rysunku przedstawiono widmowe rozmieszczenie wysyłanego światła dla substancji, w której stosunek $X:Y:Z$ wynosi 100:75:25.

Substancja, fluoryzująca w barwie niebieskiej, użyta w ekranie lampy według wynalazku, może być ewentualnie zmieszana z innymi substancjami, emitującymi światło w innej części widma, na przykład w części czerwonej.

W sposobie wytwarzania według wynalazku ogrzewa się mieszaninę tlenku magnezu, tlenku krzemu i tlenku tytanu albo też mieszaninę związków, z których tlenki te mogą powstać przy ogrzewaniu, w ośrodku nie redukującym, najlepiej w utleniającej atmosferze, np. w powietrzu albo w tlenie. Temperatura, do jakiej się ogrzewa, może być obrana zarówno powyżej, jak i poniżej temperatury topnienia substancji, wykazującej fluorescencję. Odpowiednią substancję uzyskuje się na przykład przez ogrzanie 100 moli MgO , 90 moli SiO_2 i 10 moli TiO_2 do temperatury około $1350^\circ C$ w tlenie albo w powietrzu. Przy dodawaniu dwutlenku krzemu najlepiej stosować rozpuszczony w alkoholu ester etylowy kwasu krzemowego.

Dwa poniżej podane przykłady objaśniają sposób wytwarzania substancji fluoryzującej według wynalazku.

Przykład I. Roztwór 50 g MgO w rozcieńczonym kwasie octowym miesza się z $30,6 \text{ cm}^3$ roztworu czystego wodorotlenku tytanu w kwasie solnym (zawartość 65,3 g tlenku tytanu w litrze) i $42,3 \text{ cm}^3$ roztworu krzemianu etylu w alkoholu (zawartość 141,8 g tlenku krzemu w litrze). Mieszaninę tę wlewa się do amoniaku, uży-

skany produkt odparowuje na kąpeli wodnej i otrzymaną suchą pozostałość ogrzewa przez kilka godzin w powietrzu w temperaturze $500^\circ C$, a następnie przez kilka godzin w tlenie w temperaturze około $1350^\circ C$.

Przykład II. Koloidalny roztwór jednego grama świeżo strąconego czystego dwutlenku tytanu w lodowatym kwasie octowym miesza się z roztworem 5 g MgO w rozcieńczonym kwasie octowym i $47,6 \text{ cm}^3$ roztworu krzemianu etylu w alkoholu (zawartość 141,8 g tlenku krzemu w litrze). Mieszaninę wlewa się do amoniaku, odparowuje do sucha na kąpeli wodnej, a suchy produkt ogrzewa się w powietrzu przez kilka godzin w temperaturze $500^\circ C$. Uzyskaną suchą pozostałość ogrzewa się jeszcze przez kilka godzin w powietrzu w temperaturze około $1350^\circ C$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Elektryczna lampa wyładowcza z ekranem fluoryzującym, znamienna tym, że ekran jest pokryty substancją, utworzoną zasadniczo z tlenku magnezu, tlenku krzemu i tlenku tytanu, przy czym stosunek molowy tlenku tytanu do sumy tlenku krzemu i tlenku tytanu wynosi 0,001 — 0,40, a stosunek molowy tlenku magnezu do sumy tlenku krzemu i tlenku tytanu wynosi 1,4 — 0,25.
2. Elektryczna lampa wyładowcza według zastr. 1, znamienna tym, że stosunek molowy tlenku tytanu do sumy tlenku krzemu i tlenku tytanu wynosi 0,05 — 0,30, a stosunek molowy tlenku magnezu do sumy tlenku krzemu i tlenku tytanu 1,0 — 0,8.
3. Elektryczna lampa wyładowcza według zastr. 1 albo 2, znamienna tym, że pokrywająca ekran substancja, wykazująca fluorescencję, zawiera 100 moli tlenku magnezu na 90 moli tlenku krzemu i 10 moli tlenku tytanu.

4. Sposób wytwarzania substancji, wykazującej fluorescencję, pokrywającej ekran elektrycznej lampy wyładowczej według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że mieszaninę tlenku magnezu, tlenku krzemu i tlenku tytanu albo związków, z których mogą się wytwarzać przy ogrzewaniu te tlenki, ogrzewa się przez kilka godzin w ośrodku nie redukującym.
5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że mieszaninę ogrzewa się w atmosferze utleniającej, na przykład w powietrzu albo w tlenie do temperatury, leżącej tuż poniżej temperatury topnienia substancji, wykazującej fluorescencję.
6. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że mieszaninę ogrzewa się w atmosferze utleniającej, na przykład w powietrzu albo w tlenie, do temperatury, leżącej powyżej temperatury topnienia substancji, wykazującej fluorescencję.
7. Sposób według zastrz. 4, 5 albo 6, znamienny tym, że tlenek krzemu uzyskuje się z estru etylowego kwasu krzemowego, rozpuszczonego w alkoholu.

N. V. Philips'
Gloeilampenfabrieken
Zastępca: inż. W. Zakrzewski
rzecznik patentowy

