

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 10044

(54) Matériau monocristallin à base de grenats d'aluminium.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 30 B 29/28.

(22) Date de dépôt 9 juin 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 50 du 16-12-1983.

(71) Déposant : INSTITUT FIZICHESKIKH ISSLEDOVANY AKADEMII NAUK ARMYANSKOI SSR.
— SU.

(72) Invention de : Ashot Gareginovich Petrosian, Khachik Saakovich Bagdasarov, Armen Sarkisovich Kuzanian, Karine Levonovna Ovanessian et Tatyana Igorevna Butaeva.

(73) Titulaire :

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne le domaine des monocristaux artificiels, et notamment des matériaux monocristallins à base de grenats d'aluminium, pouvant être utilisés, en particulier, en joaillerie pour la fabrication, par exemple, d'insertions de bijoux.

On connaît un matériau monocristallin à base de grenat d'yttrium-aluminium $Y_3Al_2O_{12}$, contenant en tant qu'additif colorant du chrome à un taux pondéral de 0,01 à 3 %. Ce matériau a une couleur verte et une luminescence rouge (brevet de Tchécoslovaquie n° 152 908, cl.BOlj 17/02, publié le 08.12.71).

On connaît aussi un matériau monocristallin de joaillerie à base de grenat d'yttrium-aluminium, contenant en tant qu'additif colorant du titane à un taux pondéral de 1.10^{-4} à 1 %. Ce matériau a une couleur marron très marquée à la lumière naturelle, passant au rougeâtre à la lumière artificielle (Certif. d'Auteur de l'URSS n° 549 628, cl. BOlj 17/00, Bulletin n° 17, publié en 1978).

L'utilisation des additifs colorants indiqués dans les matériaux monocristallins cités ne permet pas d'obtenir les couleurs de la gamme du rouge.

On s'est proposé de réaliser, par sélection d'un nouvel additif colorant, un matériau monocristallin à base de grenats d'aluminium dont la couleur serait dans la gamme du rouge.

La solution consiste en un matériau monocristallin à base de grenats d'aluminium, de formule générale $Re_3Al_5O_{12}$, où $Re = Y, Dy, Ho, Er$ ou Lu , avec un additif colorant, dans lequel, suivant l'invention, l'additif colorant est du zirconium à un taux pondéral de 10^{-2} à 3 %.

Pour qu'un matériau monocristallin à base de grenat d'yttrium-aluminium ait une couleur rouge, il est préférable qu'il contienne du zirconium à un taux pondéral de 10^{-2} à 3 %.

Pour qu'un matériau monocristallin à base de grenat

d'yttrium-aluminium ait une couleur rouge, il est préférable qu'il contienne du zirconium à un taux pondéral de 10^{-2} à 3 %.

5 Pour qu'un matériau monocristallin à base de grenat de dysprosium et d'aluminium ait une couleur rouge cerise, il est préférable qu'il contienne du zirconium à un taux pondéral de 10^{-2} à 3 %.

Pour qu'un matériau monocristallin à base de grenat d'holmium et d'aluminium ait une couleur marron rougeâtre, 10 il est préférable qu'il contienne du zirconium à un taux pondéral de 10^{-2} à 3 %.

Pour qu'un matériau monocristallin à base de grenat d'erbium et d'aluminium ait une couleur rouge-jaune-marron, il est préférable qu'il contienne du zirconium à un taux pon- 15 déral de 10^{-2} à 3 %.

Pour qu'un matériau monocristallin à base de grenat de lutécium et d'aluminium ait une couleur rouge, il est préférable qu'il contienne du zirconium à un taux pondéral de 10^{-2} à 3 %.

20 Grâce à l'utilisation du nouvel additif colorant, le matériau monocristallin faisant l'objet de l'invention peut avoir des couleurs de la gamme du rouge suffisamment proche des couleurs des almandines, des pyropes, des hessonites ou des hyacinthes.

25 Le matériau monocristallin à base de grenats d'aluminium faisant l'objet de l'invention peut être élaboré par les méthodes connues de tirage de monocristaux réfractaires à partir d'un bain, par exemple par les méthodes de Bridgmann-Stokbarger, de Czochralsky, de la nacelle, etc. En tant 30 que matrice on utilise des grenats d'aluminium de formule générale $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, où $\text{Re} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Fr}$ ou Lu . L'additif colorant est introduit dans le mélange de départ sous la forme d'oxyde de zirconium ZrO_2 .

Pour une meilleure compréhension de l'invention, on 35 donne ci-après des exemples du matériau monocristallin faisant l'objet de celle-ci.

Exemple 1

Matériau monocristallin à base de grenat d'yttrium-aluminium $Y_3Al_5O_{12}$, contenant en tant qu'additif colorant du zirconium à un taux pondéral de 0,01 %. Ce matériau est

5 élaboré par la méthode de Bridgmann-Stokbarger. Le mélange d'oxydes de départ, ayant la composition pondérale suivante :

$$Y_2O_3 = 57,060 \% ,$$

$$Al_2O_3 = 42,926 \% ,$$

$$ZrO_2 = 0,014 \% ,$$

10 est placé dans un récipient en molybdène, chauffé jusqu'à une température de l'ordre de 2 000 °C et solidifié avec une vitesse de déplacement du mécanisme de tirage de 2 mm/h. Le cristal obtenu a une couleur rouge clair.

Exemple 2

15 Matériau monocristallin à base de $Y_3Al_5O_{12}$, contenant en tant qu'additif colorant du zirconium à un taux pondéral de 0,75 %. Ce matériau est obtenu de la même manière qu'à l'exemple 1. Le mélange d'oxydes de départ a la composition pondérale suivante :

20 $Y_2O_3 = 56,06 \% ,$

$$Al_2O_3 = 42,90 \% ,$$

$$ZrO_2 = 1,04 \% .$$

Le cristal obtenu a une couleur rouge sombre, proche de celle de l'almandine et du pyrope.

25 Exemple 3

Matériau monocristallin à base de grenat de dysprosium et d'aluminium $Dy_3Al_5O_{12}$, contenant en tant qu'additif colorant du zirconium à un taux pondéral de 1 %. Ce matériau est obtenu de la même manière qu'à l'exemple 1. Le mélange

30 d'oxydes de départ a la composition pondérale suivante :

$$Dy_2O_3 = 67,772 \% ,$$

$$Al_2O_3 = 30,877 \% ,$$

$$ZrO_2 = 1,35 \% .$$

Le cristal obtenu est opaque, de teinte cerise sombre. Dans les petits objets, le matériau est proche des almandines et des pyropes.

Exemple 4

5 Matériau monocristallin à base de grenat de dysprosium et d'aluminium $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, contenant en tant qu'additif colorant du zirconium à un taux pondéral de 0,56 %. Ce matériau est obtenu de la même manière qu'à l'exemple 1. Le mélange d'oxydes de départ a la composition pondérale suivante :

10 $\text{Dy}_2\text{O}_3 = 68,184 \%$,

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 31,065 \%$,

$\text{ZrO}_2 = 0,75 \%$.

Le cristal obtenu a une couleur rouge cerise foncé.

15 Exemple 5

Matériau monocristallin à base de grenat de lutécium et d'aluminium $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, contenant en tant qu'additif colorant du zirconium à un taux pondéral de 0,53 %. Ce matériau est obtenu de la même manière qu'à l'exemple 1. Le mélange d'oxydes de départ a la composition pondérale suivante :

20 $\text{Lu}_2\text{O}_3 = 69,22 \%$,

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 30,06 \%$,

$\text{ZrO}_2 = 0,72 \%$.

Le cristal obtenu a une couleur rouge foncé.

25 Exemple 6

Matériau monocristallin à base de grenat d'holmium et d'aluminium $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, contenant en tant qu'additif colorant du zirconium à un taux pondéral de 0,4 %. Ce matériau est obtenu de la même manière qu'à l'exemple 1. Le mélange d'oxydes de départ a la composition pondérale suivante :

30 $\text{Ho}_2\text{O}_3 = 68,63 \%$,

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 30,87 \%$,

$\text{ZrO}_2 = 0,5 \%$.

35 Le cristal obtenu a une couleur rouge-jaune-marron.

Exemple 7

Matériau monocristallin à base de grenat d'erbium et d'aluminium $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, contenant en tant qu'additif colorant du zirconium à un taux pondéral de 0,4 %.

5 Ce matériau est obtenu de la même manière qu'à l'exemple 1. Le mélange d'oxydes de départ a la composition pondérale suivante :

$$\text{Er}_2\text{O}_3 = 68,88 \% ,$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 30,62 \% ,$$

10 $\text{ZrO}_2 = 0,5 \% .$

Le cristal obtenu a une couleur marron rougeâtre.

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Matériau monocristallin à base de grenats d'aluminium de formule générale $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, où $\text{Re} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ ou Lu , avec un additif colorant, caractérisé en ce que l'additif colorant est du zirconium à un taux pondéral de 10^{-2} à 3 %.

2 - Matériau monocristallin à base de grenat d'yttrium-aluminium selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour lui donner une couleur rouge, on lui a ajouté du zirconium à un taux pondéral de 10^{-2} à 3 %.

3 - Matériau monocristallin à base de grenat de dysprosium et d'aluminium selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour lui donner une couleur rouge cerise, on lui a ajouté du zirconium à un taux pondéral de 10^{-2} à 3 %.

4 - Matériau monocristallin à base de grenat d'holmium et d'aluminium selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour lui donner une couleur marron rougeâtre, on lui a ajouté du zirconium à un taux pondéral de 10^{-2} à 3 %.

5 - Matériau monocristallin à base de grenat d'erbium et d'aluminium selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour lui donner une couleur rouge-jaune-marron, on lui a ajouté du zirconium à un taux pondéral de 10^{-2} à 3 %.

6 - Matériau monocristallin à base de grenat de lutécium et d'aluminium selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour lui donner une couleur rouge, on lui a ajouté du zirconium à un taux pondéral de 10^{-2} à 3 %.