

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 02787

(54) Procédé de fabrication de pièces, notamment de tubes, en alumine translucide.

(51) Classification internationale. (Int. Cl. 3) C 04 B 35/64; H 01 J 61/30.

(22) Date de dépôt 8 février 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 33 du 14-8-1981.

(71) Déposant : SOCIÉTÉ EUROPÉENNE DES CÉRAMIQUES ALUMINEUSES « EUROCERAL »,
résidant en France.

(72) Invention de : René Clément et Francis Gugliermotte.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Brévatom, 25, rue de Ponthieu, 75008 Paris.

La présente invention, système René CLEMENT et Francis GUGLIERMOTTE, se rapporte à des pièces et notamment à des tubes en alumine translucide et, plus particulièrement, à de tels tubes utilisés
5 dans des lampes à vapeur métalliques à haute pression.

Les lampes à vapeur métallique à haute pression, telles que les lampes à vapeur de sodium, se développent considérablement en raison de leur
10 rendement lumineux très élevé et de leur durée de vie importante.

L'enveloppe de telles lampes doit être optiquement transparente et résister, à haute température, à l'action corrosive des vapeurs métalliques
15 à pression élevée ; elle est habituellement, pour ces raisons, réalisée en alumine pure de haute densité.

A cet effet, on cherche à réaliser un matériau dont les cristaux aient une taille aussi
20 régulière que possible et à éliminer tous les pores entre et dans les cristaux afin que la transmission de la lumière soit maximale.

D'autre part, il est nécessaire que la résistance mécanique des tubes soit très importante
25 pour supporter les contraintes sévères qui lui sont imposées lors du scellement des électrodes aux extrémités et au cours de leur fonctionnement.

Comme la résistance mécanique est d'autant plus élevée que la taille des cristaux est plus
30 petite et, qu'inversement, la transparence croît avec la taille des cristaux, il faut donc rechercher les conditions optimales qui permettent d'obtenir des cristaux suffisamment gros pour présenter une bonne transmission optique et assez petits pour
35 que la résistance mécanique soit élevée.

Les paramètres principaux qui permettent d'atteindre cet objectif sont les suivants :

- la nature chimique et physique de l'alumine qui doit être très pure et de granulométrie aussi centrée que possible.
- l'addition de faibles quantités d'un oxyde étranger, tel que : oxyde d'élément de terre rare ou, de préférence, oxyde de magnésium, qui inhibent le grossissement des cristaux d'alumine lors du traitement thermique,
- le procédé de mise en forme qui doit conduire à une densité en cru aussi élevée que possible, et
- surtout, les conditions de frittage qui doivent permettre la densification du matériau, c'est-à-dire le grossissement régulier et limité des cristaux et l'élimination complète des pores.

Ce traitement thermique est généralement effectué dans une atmosphère riche en hydrogène qui diffuse dans l'alumine à haute température et permet l'élimination des pores occlus ou, encore, sous vide.

Un procédé de fabrication de tels tubes en alumine transparente est décrit, par exemple, dans le brevet des U.S.A. n° 3.026.210 (Coble) du 20 mars 1962 et intitulé "Transparent alumina and method of preparation".

Selon les procédés habituellement décrits, on utilise une alumine de très grande pureté chimique à laquelle est ajouté un oxyde comme la magnésie et/ou un oxyde d'un élément de terre rare.

Ces oxydes sont intimement mélangés, et après addition éventuelle d'un liant organique, mis sous forme de tube soit par extrusion-filage à travers l'espace annulaire ménagé entre une buse et un poinçon à l'aide d'une presse à piston, soit par compression isostatique entre deux membranes

en élastomère ou entre un mandrin métallique central et une membrane externe en élastomère.

Les tubes obtenus sont soumis à un premier traitement thermique destiné à éliminer les liants organiques éventuels et à assurer une première consolidation des particules.

Ensuite, les tubes sont soumis à un second traitement thermique à température supérieure qui confère au matériau céramique ses propriétés optiques et mécaniques. Ce traitement thermique est généralement effectué dans des fours statiques discontinus dans lesquels les tubes sont enfermés à la température ambiante.

La température est augmentée progressivement, de l'ordre de 100°C par heure, jusqu'à une température de palier située entre 1850°C et 1950°C, qui est maintenue pendant plusieurs heures, puis la température est diminuée lentement, également de l'ordre de 100°C par heure.

Ce traitement thermique est habituellement effectué sous hydrogène pur ou sous hydrogène avec une faible proportion d'oxygène ou d'azote.

Le cycle de traitement thermique, de la température ambiante au retour à l'ambiante est très long et, dans les cas les plus favorables, de 24 heures.

Le brevet U.S.A. n° 3.026.210 indique, dans ses exemples de réalisation, des températures de 1900°C maintenus pendant 1000 minutes, c'est-à-dire 16 heures 2/3. Un brevet plus récent, U.S.A. n° 3.792.142 mentionne dans tous ses exemples, des durées de 5 heures à la température maximale.

Ces traitements thermiques, effectués en fours fixes et de longue durée, ont de multiples inconvénients techniques, économiques et industriels.

Techniquement, ces fours fixes, qui doivent être de relativement grandes dimensions pour permettre la cuisson d'un nombre de tubes suffisant, sont équipés de nombreuses résistances chauffantes pour assurer une température aussi homogène que possible et, malgré des systèmes de chauffage et de régulation coûteux et sensibles, la température n'est pas rigoureusement la même en tous les points du four et les caractéristiques des tubes sont plus ou moins dispersées. La reproductibilité des caractéristiques dans une même fournée et d'un four à l'autre est, en effet, la grande difficulté à résoudre dans le cas de ces traitements thermiques en four fixe et de longue durée. De plus, la magnésie s'évapore considérablement lors de cuisson prolongée à haute température sous hydrogène ou sous vide et la quantité restante devient insuffisante pour empêcher le développement exagéré des cristaux dont la taille devient trop importante et les tubes perdent alors totalement leur solidité mécanique. Il est alors nécessaire d'ajouter beaucoup de magnésie au départ en n'étant pas assuré du taux qui restera après le traitement thermique.

De plus, les impuretés que renferment les matières premières s'évaporent, se condensent dans les parties les plus froides du four fixe et viennent perturber les frittages ultérieurs de tubes.

Enfin, les tubes doivent être séparés par des pièces intercalaires en molybdène ou en alumine, afin d'éviter un collage entre eux lors d'un traitement thermique de longue durée. Pour toutes ces raisons, ce mode de cuisson discontinu est extrêmement onéreux, d'autant plus qu'une production industrielle nécessite un grand nombre

de fours intermittents et une main d'oeuvre relativement importante pour en assurer le chargement et le déchargement.

La présente invention a précisément pour
5 objet un procédé qui permet la réalisation de tubes en alumine polycristalline translucide présentant une excellente transparence optique et une résistance mécanique très élevée, en particulier une très
10 haute résistance aux chocs thermiques, à l'aide d'un traitement thermique final effectué selon un cycle beaucoup plus rapide que ceux des procédés antérieurement connus.

Ce procédé de fabrication de pièces en alumine frittée présentant une transparence optique
15 élevée et une grande résistance mécanique, du genre de ceux qui consistent à réaliser les pièces à partir d'une poudre d'alumine de grande pureté additionnée d'un liant organique et d'un faible pourcentage d'oxyde, notamment de magnésium et/ou
20 de terre rare, à les mettre en forme puis à les soumettre à deux traitements thermiques successifs, à savoir un premier traitement en atmosphère oxydante pour éliminer le liant et consolider les particules, et un second traitement à température supérieure
25 et en atmosphère riche en hydrogène pour obtenir le frittage, se caractérise en ce que ledit second traitement thermique a lieu par défilement desdites pièces en translation continue à travers un four maintenu à une température comprise entre 1820°C
30 et 1970°C à une vitesse de translation constante comprise entre 3 et 50 millimètres par minute, le temps total nécessaire pour la cuisson d'une pièce depuis l'état consolidé ou "dégourdi" jusqu'à son retour à la température ambiante étant de l'ordre
35 de 30 minutes à 5 heures au maximum.

L'originalité du procédé objet de l'invention réside par conséquent dans les modalités de

déroulement du second traitement thermique, car lors de ses travaux, la Demanderesse a, en effet, constaté que, de façon inattendue et contrairement à ce qu'indiquent un grand nombre de publications antérieures, un cycle thermique de longue durée comprenant une montée en température très lente, un palier de plusieurs heures à la température optimale, puis un retour à la température ambiante, également très lent, n'est absolument pas indispensable pour conférer aux tubes en alumine pure les qualités physiques requises. Les recherches menées sur ce sujet ont montré au contraire qu'un cycle thermique très rapide conduit d'une manière rigoureuse, pouvait permettre la réalisation de tubes présentant une transparence optique et une résistance mécanique encore plus élevées que dans le cas d'une cuisson de longue durée et ce, dans des conditions techniques, industrielles et économiques extrêmement favorables.

Selon une caractéristique intéressante du procédé, le déplacement des pièces, notamment des tubes, dans le four de frittage peut intervenir de deux façons différentes.

Dans un premier mode de mise en oeuvre, les pièces en forme de tubes sont déplacées régulièrement dans le sens longitudinal par rapport au gradient thermique de manière à ne porter à chaque instant qu'un court tronçon de matériau à la température de cuisson, d'une extrémité à l'autre de la pièce.

Dans un deuxième mode de mise en oeuvre, les pièces également en forme de tubes sont déplacées régulièrement dans le sens transversal par rapport au gradient thermique, chaque pièce étant en totalité portée à une température croissante puis décroissante.

Selon l'invention, le four est soumis, durant le défilement des pièces, à une circulation

d'hydrogène pur ou d'hydrogène additionné de faibles quantités d'oxygène et/ou d'oxyde de carbone, et/ou d'azote, et/ou de vapeur d'eau.

5 L'efficacité du procédé objet de l'invention permet de mieux doser les quantités nécessaires d'oxyde de magnésium et/ou de terres rares additionnées à la poudre d'alumine pure avant traitement ; une quantité de l'ordre de 0,05% est généralement très suffisante.

10 Le premier traitement thermique, ou traitement préliminaire d'élimination du liant organique peut intervenir, comme dans l'Art connu, dans une atmosphère oxydante, le plus souvent à l'air, à une température supérieure à 700°C.

15 Ce procédé de frittage rapide qui met en oeuvre des fours ou cellules de cuisson dans lesquels les tubes se déplacent par rapport à une zone chaude fixe, soit dans le sens longitudinal, le traitement thermique étant réalisé de façon
20 progressive d'une extrémité à l'autre des tubes, soit dans le sens transversal, toute la longueur du tube étant soumise à la même température qui augmente régulièrement, permet la réalisation de tubes constitués de cristaux d'alumine de relative-
25 ment petite taille, ce qui leur confère une excellente résistance aux chocs thermiques mais également une très grande transparence optique.

Les caractéristiques physiques sont reproduites industriellement avec une grande précision
30 car les tubes sont rigoureusement soumis au même traitement thermique. Cette précision se retrouve également sur la géométrie et les cotes peuvent être définies avec une très faible tolérance. Cette reproductibilité des caractéristiques est également
35 due au fait qu'au cours de ces traitements thermiques à cycle très court, l'oxyde ajouté pour éviter le développement exagéré de la taille des cristaux,

en particulier la magnésie, ne s'évapore pratiquement plus et qu'il est alors possible d'en introduire des quantités très limitées, ce qui est favorable à la transparence optique.

5 De plus, les impuretés s'évaporent dans la zone la plus chaude et se condensent dans les parties froides de la cellule ou même en dehors de celle-ci et n'ont aucune action sur la structure des tubes et ne provoquent pas d'hétérogénéités
10 chimiques locales qui pourraient perturber les qualités optiques.

La vitesse de progression des pièces ou tubes dans les fours conduit à un temps de frittage total (depuis l'introduction d'une pièce froide
15 à l'entrée du tube jusqu'à la récupération de la même pièce frittée et revenue à la température ambiante) qui peut être de l'ordre de 30 minutes à 5 heures au maximum. Ceci représente un progrès considérable par rapport aux techniques connues,
20 si l'on tient compte en plus du fait que le procédé fonctionne en continu.

Selon un dernier objet de l'invention, les fours ou cellules de frittage sont constitués, soit d'une enceinte tubulaire chauffée très loca-
25 lement au moyen d'une résistance électrique et dans laquelle les tubes avancent longitudinalement à une vitesse régulière, avec, éventuellement, un mouvement de rotation sur eux-mêmes, soit d'une enceinte parallélépipédique à la longueur des tubes
30 et de hauteur supérieure à leur diamètre, chauffée localement au moyen d'une résistance électrique, et dans laquelle les tubes progressent transversalement, leur déplacement étant assuré par gravité si l'enceinte est inclinée ou par un système mécani-
35 que de poussoir si cette enceinte est horizontale.

De toute façon, les caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront

mieux après la description qui suit d'un exemple de réalisation donné à titre explicatif et aucunement limitatif, en référence au dessin annexé qui représente une coupe longitudinale d'une cellule destinée à réaliser le traitement thermique à cycle rapide pour la fabrication de tubes en alumine translucide suivant le procédé de l'invention.

EXEMPLE

On a réalisé une fabrication dans les conditions suivantes :

- 100 kg d'une poudre d'alumine à forte proportion d'alumine α , ayant une surface spécifique d'environ $15 \text{ m}^2/\text{g}$, sont mélangés avec 0,05% d'oxyde de magnésium (ou proportion équivalente d'aluminate de magnésium ou spinelle) puis avec 0,3 kg d'éthyl-méthyl-cellulose en poudre et 4 kg d'eau pour former le liant organique. La quantité d'oxyde ajouté peut varier, selon l'invention, de 0,01% à 0,1% en poids.

Ce mélange est longuement brassé jusqu'à obtention d'une pâte de consistance homogène dans un malaxeur, par exemple de type Simpson, avec meules qui écrasent le produit. La pâte ainsi obtenue est forcée à l'aide d'une presse à piston à travers une buse possédant des trous de 2 mm de diamètre. Cette opération est répétée trois fois pour parfaire l'homogénéité du mélange.

Le vermicelle obtenu est ensuite mis sous forme de tubes en forçant la pâte, sous pression, dans un espace annulaire ménagé entre une buse et un poinçon.

Les tubes obtenus sont séchés lentement à l'air, puis dans une étuve à 80°C . Ensuite, les tubes sont tronçonnés à la longueur définitive (compte tenu du retrait qu'ils prendront au cours des différents traitements thermiques) et sont

soumis à un premier traitement thermique, dans l'air, à 1100° pendant une heure, cette première cuisson ayant pour but d'éliminer les liants organiques et de consolider le matériau pulvérulent.

5 Le traitement final, ou second traitement thermique objet de l'invention, peut s'effectuer dans une cellule de frittage telle que schématisée sur la figure unique. Une résistance électrique en molybdène 1, alimentée par un circuit régulé
10 2 entoure un tube réfractaire en alumine pure 3, qui est logé dans un caisson métallique 4, rempli d'isolant réfractaire (brique, fibres ou billes), schématisé en 5.

15 Un tube 6 également en alumine pure, qui renferme les pièces à traiter thermiquement 7 repose par sa génératrice inférieure sur la paroi interne du tube 3 et est poussé lentement, à la vitesse de un centimètre par minute tout en tournant sur lui-même à 1/3 de tour par minute, par le système
20 poussoir 8.

La résistance électrique 1 est réglée de telle façon que la température maximale à l'intérieur du tube 3 soit de 1930°C.

25 Les tubes à cuire 7 défilent ainsi régulièrement à l'intérieur du four et sont soumis à cette température d'une extrémité à l'autre.

Pendant toute la durée du traitement, un gaz riche en hydrogène est envoyé dans le caisson 4 pour protéger la résistance 1 de l'oxydation.
30 Il pénètre par le conduit 9 dans ledit caisson 4 puis, de là dans l'intérieur du tube 3 par l'orifice 10 prévu à cet effet dans la paroi du tube 3.

35 Le tube mobile 6 étant très poreux à cette température, le gaz riche en hydrogène traverse aisément la paroi du tube 6 et baigne ainsi les pièces à traiter 7.

Le gaz s'échappe enfin à l'extrémité 11 du tube 3 où il brûle dans l'air en formant une flamme 12.

5 La longueur totale de la cellule de frittage étant de 85 cm, le cycle complet de cuisson d'un tube est de 1 heure 1/2.

10 Les tubes ainsi fabriqués sont contrôlés par la méthode de la sphère intégrante telle que décrite, par exemple, dans l'article de E.B. ROSA et A.H. TAYLOR "Theory Construction and use of the photometric integrating sphere", Sci. paper n° 447, Bull. Bur. Stand, Sept. 26, 1921.

15 Dans les tubes fabriqués au cours de l'exemple précédent, les valeurs de transmission totale relevées sont de 96%.

20 La cellule de frittage décrite représente un exemple particulièrement simple, économique en frais de construction et d'exploitation, de faible encombrement, d'un four de traitement thermique de tubes en alumine translucide, réalisés suivant le procédé de l'invention ; il est bien évident toutefois que d'autres types de fours ou cellules de frittage à cycle rapide sont utilisables sans sortir du cadre de celle-ci.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de pièces en alumine frittée présentant une transparence optique élevée et une grande résistance mécanique, du genre de ceux qui consistent à réaliser les pièces à partir d'une poudre d'alumine à grande pureté additionnée d'un liant organique et d'un faible pourcentage d'oxyde, notamment de magnésium et/ou de terre rare, à les mettre en forme puis à les soumettre à deux traitements thermiques successifs, à savoir un premier traitement en atmosphère oxydante pour éliminer le liant et consolider les particules et un second traitement à température supérieure et en atmosphère riche en hydrogène pour obtenir le frittage, caractérisé en ce que ledit second traitement thermique a lieu par défilement desdites pièces en translation continue à travers un four maintenu à une température comprise entre 1820°C et 1970°C à une vitesse de translation constante comprise entre 3 et 50 mm par minute, le temps total nécessaire pour la cuisson d'une pièce depuis l'état consolidé ou "dégourdi" jusqu'à son retour à la température ambiante étant de l'ordre de 30 minutes à 5 heures au maximum.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les pièces sont en forme de tubes et déplacées régulièrement dans le sens longitudinal par rapport au gradient thermique de manière à ne porter à chaque instant, qu'un court tronçon de matériau à la température de cuisson, d'une extrémité à l'autre de la pièce.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les pièces sont en forme de tubes et déplacées régulièrement dans le sens

transversal par rapport au gradient thermique, chaque pièce étant en totalité portée à une température croissante puis décroissante.

- 5 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le four est soumis, durant le défilement des pièces, à une circulation d'hydrogène pur.

- 10 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le four est soumis, durant le défilement des pièces, à une circulation d'hydrogène additionné de faibles quantités d'oxygène et/ou d'oxyde de carbone, et/ou d'azote, et/ou de vapeur d'eau.

- 15 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'oxyde de magnésium et/ou de terre rare additionné à la poudre d'alumine pure est en proportion comprise entre 0,01% et 0,1% en poids.

1/1

