

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑪

N° 80 04205

⑤4 Tube en alumine translucide localement noir et son procédé de fabrication.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl. ³). C 04 B 35/64; H 01 J 61/30, 61/82.

②2 Date de dépôt..... 26 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° 35 du 28-8-1981.

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 : Brevatome,
25, rue de Ponthieu, 75008 Paris.

La présente invention, système René CLEMENT et Francis GUGLIERMOTTE, se rapporte à des tubes en alumine translucide et, plus particulièrement, à de tels tubes employés dans une lampe d'éclairage à vapeur métallique à haute pression.

L'utilisation de ces lampes à vapeur métallique à haute pression, en particulier celles à vapeur de sodium, se développe considérablement, en raison principalement de leur rendement lumineux élevé et de leur durée de vie importante.

L'enveloppe d'une telle lampe doit résister à l'action corrosive des vapeurs métalliques à haute pression, et de plus être optiquement transparente dans la zone de décharge de l'arc électrique. Elle est, pour ces raisons, réalisée le plus souvent en alumine pure de densité voisine de la densité théorique.

Un procédé de fabrication de tels tubes en alumine translucide est décrit, par exemple, dans le brevet américain n° 3 026 210 (COBLE) du 20 mars 1962 intitulé "Transparent alumina and method of preparation".

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

Ces oxydes sont soigneusement mélangés et, après addition d'une faible quantité de liant organique, sont mis sous forme de tubes, 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 de "dégourdissage" destiné à

éliminer les liants organiques et à assurer une certaine consolidation des particules d'alumine. A ce stade, les tubes sont équipés, à leurs deux extrémités, de bouchons perforés, également en alumine pure.

5 Enfin, les tubes sont soumis à un second traitement thermique à température plus élevée qui confère au matériau céramique ses propriétés optiques et mécaniques. Ce traitement est effectué sous hydrogène pur ou sous hydrogène avec une faible proportion
10 d'oxygène, d'azote, de vapeur d'eau, d'oxyde de carbone ou encore sous vide. Les tubes obtenus, ainsi que leurs bouchons, présentent une excellente transparence optique puisque des valeurs de transmission totale de la lumière de 96-97% sont couramment atteintes.

15 Cependant, il peut être important, pour des problèmes de conductivité thermique ou électrique, que certaines parties de ces tubes ne soient pas translucides, mais soient, au contraire, parfaitement opaques à la lumière et éventuellement légèrement conductrices de
20 l'électricité.

 Par exemple, il peut être avantageux que les extrémités des tubes ainsi que les bouchons soient noirs et opaques, de façon que la haute température atteinte en fonctionnement dans la partie centrale du tube entre
25 les deux électrodes (1300°C à 1400°C), soit mal transmise dans ces zones extrêmes comportant des électrodes métalliques et un dispositif de scellement relativement fusibles. L'écran thermique que constitue ainsi ces zones opaques à la lumière permet également un meilleur
30 contrôle de la température du point froid de l'arc électrique située en général à une valeur inférieure à 500°C.

 Il peut être également intéressant d'obtenir de tels tubes présentant une bande noire et semi-conductrice, reliant une extrémité du tube à l'autre suivant
35

une génératrice ou suivant une ou plusieurs spires.
Cette bande légèrement conductrice dans toute l'épaisseur
du tube peut aider à l'amorçage de l'arc électrique
lors de l'allumage de la lampe et augmenter la durée de
5 vie de celle-ci ; elle peut également permettre
d'adapter une lampe à vapeur de sodium aux conditions
d'allumage d'une lampe à vapeur de mercure qui ne néces-
site généralement qu'une tension d'allumage de l'ordre
de 1000 volts. |

10 La présente invention a précisément pour
objet un tube en alumine polycristalline translucide
présentant des zones localisées noires, optiquement
opaques, et éventuellement conductrices de l'électricité,
de fabrication très simple et répondant aux exigences
15 précédentes.

Ce tube en alumine translucide, destiné
à servir d'enveloppe à des lampes à décharge à vapeur
métallique, se caractérise en ce qu'il comprend des
zones opaques à la lumière et éventuellement conductrices
20 de l'électricité renfermant un oxyde métallique choisi
dans le groupe comprenant le fer, le manganèse, le nickel
et/ou le cobalt.

Selon l'invention, le tube renferme donc
dans les parties noires et éventuellement conductrices de
25 l'électricité, une faible proportion d'oxyde de fer
et/ou d'un oxyde d'un élément de la famille du fer,
à savoir manganèse, cobalt ou nickel.

Lors de ses travaux, la Demanderesse a en
effet, constaté que l'addition d'une très faible quantité
30 d'oxyde de fer, de manganèse, de cobalt et/ou de nickel
permettait de rendre la pièce d'alumine parfaitement
noire et légèrement conductrice dans les conditions de
frittage habituel de ces matériaux, c'est-à-dire en
atmosphère réductrice d'hydrogène pur ou de mélange
35 d'hydrogène avec un gaz neutre ou encore sous vide.

Cet effet, nouveau et inattendu pour l'Homme
de l'Art, tient vraisemblablement à une transformation

locale de la structure cristalline de l'alumine au cours de la cuisson donnant lieu notamment à la formation de compositions aluminium-oxygène en proportion sous-stoechiométriques par rapport à la formule Al_2O_3 .

5 Selon l'invention, les parties noires, opaques à la lumière et éventuellement conductrices de l'électricité, renferment de 0,001 à 0,1% en poids d'oxyde de fer et/ou manganèse, nickel et cobalt, par rapport à l'alumine.

10 La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication de tubes présentant de telles parties localisées noires et conductrices.

 Selon le procédé de l'invention, l'élément de la famille du fer peut être ajouté lors du mélange
15 initial des poudres ou de leur broyage éventuel ou peut être appliqué localement sur le tube mis en forme, cru ou ayant subi le premier traitement thermique à basse température. Dans ce dernier cas, l'oxyde pénètre complètement le tube dans toute son épaisseur, le rendant
20 ainsi opaque et conducteur dans la masse.

 Cet élément peut être ajouté sous forme d'oxyde ou sous forme de sel décomposable thermiquement en oxyde. Les tubes subissent ensuite normalement le cycle de traitement thermique final, sans aucune modification par rapport au traitement d'une pièce translucide.
25

 Lorsqu'on ajoute ces oxydes (ou des sels thermiquement décomposables en oxydes) aux matières premières pulvérulentes, il est évident que toute la pièce obtenue est noire et légèrement conductrice après
30 frittage. Cette méthode peut être appliquée, par exemple, pour les bouchons d'extrémités qui sont, en général, réalisés par pressage dans un moule d'une poudre d'alumine qui renferme donc les oxydes de fer, de cobalt, de manganèse et/ou de nickel.

35 Lorsqu'on souhaite en revanche, ce qui est la majorité des cas, qu'une partie seulement du tube

soit obscurcie et conductrice (par exemple les extrémités ou une bande ou ligne tracée suivant une génératrice ou en hélice autour du tube), les oxydes ou les sels métalliques, en solution ou en suspension, sont appliqués sur le tube cru après sa mise en forme ou encore après le premier traitement thermique d'élimination des liants.

Ce dépôt peut être réalisé en immergeant la partie du tube à noircir dans la solution ou suspension renfermant les éléments actifs ou en déposant celle-ci par l'intermédiaire de tout instrument approprié, tel que: pinceau, tampon, mèche, fil, etc ...

Après traitement thermique qui conduit l'objet à une densité voisine de celle du monocristal d'alumine, c'est-à-dire cuisson dans une atmosphère réductrice à haute température, les parties ainsi traitées sont noires et donc opaques et leur conductibilité électrique est sensiblement plus élevée que celles des zones non traitées et translucides.

Il faut préciser que ces parties noires et conductrices ne sont pas seulement en surface du tube mais que l'épaisseur complète est concernée.

De toutes façons, l'invention sera mieux comprise à la lecture de l'exemple donné ci-après, à titre non limitatif de fabrication de tubes noircis localement.

Exemple

100 kg d'une poudre d'alumine très pure, ayant une surface spécifique d'environ 6m^2 par gramme est mélangée avec 0,02% d'oxyde de magnésium, puis on réalise une pâte en malaxant ce mélange de poudre avec de l'eau renfermant environ 6% d'éthyl-méthyl-cellulose comme liant. Cette pâte est longuement brassée jusqu'à l'obtention d'une consistance parfaitement homogène, puis ensuite forcée sous pression à travers une grille ayant des trous de 1,5 mm de diamètre. Le vermicelle obtenu est ensuite mis sous forme de tubes en forçant la pâte, sous pression, dans un espace annulaire entre une buse et un poinçon.

Les tubes obtenus sont séchés à l'air, puis dans une étuve. Ces tubes sont alors équipés, à chaque extrémité, d'un bouchon de quelques millimètres d'épaisseur avec un trou central, le diamètre extérieur de ces bouchons étant un peu inférieur au diamètre intérieur des tubes de façon que les bouchons puissent pénétrer dans le tube sans jeu excessif.

Ces bouchons sont réalisés avec la même poudre d'alumine et magnésie que celle utilisée pour les tubes, mais sans addition organique puis mise en forme par pressage dans un moule adapté.

L'ensemble tube et bouchons est ensuite soumis à un premier traitement thermique dans l'air à 1000°C pendant une heure, cette première cuisson ayant pour but d'éliminer les liants organiques et de consolider le matériau pulvérulent.

Ensuite, on immerge chaque extrémité du tube jusqu'à la hauteur des bouchons dans une solution d'acétate de fer dans l'eau distillée dont la concentration est calculée de façon qu'elle dépose dans le tube une quantité correspondant à 50 parties d'oxyde de fer par million d'alumine.

Le tube est ensuite porté dans un four fermé, à une température de 1780°C qui est maintenue pendant trois heures et sous atmosphère d'hydrogène pur.

Après frittage, le tube présente une partie centrale translucide avec une transmission totale de la lumière visible de plus de 96%, mais les bouchons et les parties du tube au contact des bouchons sont noirs et opaques.

La résistivité électrique de la partie translucide est de 10^{14} ohms x cm tandis que la partie noire a une résistivité de 10^6 ohms x cm.

REVENDEICATIONS

1. Tube en alumine translucide destiné à servir d'enveloppe à des lampes à décharge à vapeur métallique caractérisé en ce qu'il présente des zones
- 5 opaques à la lumière et éventuellement conductrices de l'électricité renfermant un oxyde métallique choisi dans le groupe comprenant le fer, le manganèse, le nickel et/ou le cobalt.
2. Tube selon la revendication 1 caractérisé
- 10 en ce que les parties noires, opaques à la lumière et éventuellement conductrices de l'électricité, renferment de 0,001 à 0,1% en poids d'oxyde de fer et/ou manganèse, nickel et cobalt, par rapport à l'alumine.
3. Procédé de fabrication du tube suivant
- 15 l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le ou les oxydes de fer, manganèse, nickel et/ou cobalt sont ajoutés dans la poudre d'alumine de départ, ce mélange étant ensuite mis en forme de tube puis traité thermiquement à une température comprise entre
- 20 1750°C et 1950°C, en atmosphère réductrice, selon tout moyen connu.
4. Procédé de fabrication du tube suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que le ou les oxydes de fer, manganèse, nickel
- 25 et/ou cobalt sont appliqués sur les parties du tube d'alumine à traiter après sa mise en forme, ou après le premier traitement thermique d'élimination des liants, sous forme de solutions de sels dans un liquide ou sous une forme d'une suspension des oxydes ou de composés dans
- 30 un liquide, l'ensemble étant ensuite porté à une température comprise entre 1750°C et 1950°C en atmosphère réductrice.