

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 15849

⑤④ Composition de substances libérant du mercure, dispositif de libération de mercure et tubes électroniques ainsi obtenus.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 J 7/10, 9/395, 61/72.

②② Date de dépôt..... 17 juillet 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Italie, 19 juillet 1979, n° 24485 A/79.*

④① Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 6-2-1981.

⑦① Déposant : Société dite : SAES GETTERS SPA, société de droit italien, résidant en Italie.

⑦② Invention de : Mauro Rebaudo et Claudio Boffito.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Madeuf, conseils en brevets,
3, av. Bugeaud, 75116 Paris.

Un grand nombre de tubes électroniques doivent contenir de la vapeur de mercure pour fonctionner. Des exemples typiques de ces tubes électroniques sont constitués, parmi d'autres, par les thyratrons, les dispositifs d'affichage à 5 décharge, les indicateurs numériques, les tubes "nixie", les lampes fluorescentes, etc. Il est donc nécessaire d'introduire du mercure dans le tube à une étape quelconque de sa fabrication. On a proposé de nombreux procédés pour effectuer cette introduction du mercure.

10 Par exemple, on a réalisé des lampes fluorescentes dans lesquelles on laisse tomber du mercure liquide dans la lampe presque terminée, et que l'on scelle ensuite. Pour produire des lampes fluorescentes ainsi que des indicateurs numériques, on a également utilisé de petites fioles de 15 verre ou de métal, contenant du mercure liquide. La fiole de verre ou de métal est cassée pour en libérer le mercure après scellement du tube électronique. Voir à ce sujet le brevet US N° 4.105.889. Cependant, les dispositifs de dosage du mercure liquide ont tendance à être "capricieux" 20 et ont besoin d'être fréquemment nettoyés. Le remplissage des fioles avec de petites quantités (de l'ordre de milligrammes) de mercure liquide est difficile, et de petits fragments de verre provenant de la casse de la fiole de verre peuvent subsister à l'état libre à l'intérieur du 25 tube électronique, ce qui est préjudiciable à son fonctionnement.

Pour éviter d'utiliser du mercure liquide, on a essayé d'enfermer dans le tube électronique, de façon étanche, du mercure se présentant sous forme de solides. On a utilisé 30 des amalgames de mercure, constitués par exemple avec de l'indium, du cadmium et d'autres métaux, mais ce procédé ne sert surtout qu'à réguler la pression de la vapeur de mercure quand le tube doit travailler dans une ambiance où la température varie largement. Un autre procédé consiste à 35 enfermer de façon étanche une quantité prédéterminée d'un

composé inorganique de mercure à l'intérieur du tube. Lorsque le vide a été fait dans le tube et quand il a été scellé, le composé inorganique est alors amené à se décomposer. Ces procédés qui sont décrits dans les brevets US N°

5 1.855.901, 3.230.027, 3.385.644 et 3.401.296 sont typiques, mais ils présentent l'inconvénient de produire des quantités indésirables de gaz nocifs lors de la libération du mercure.

10 Plus récemment, on a proposé l'utilisation de composés intermétalliques de mercure contenant des éléments tels que le Ti et le Zr. Voir par exemple les brevets US N° 3.733.194, 3.772.976 et 3.657.589.

15 On peut se procurer commercialement des dispositifs de libération de mercure utilisant de tels composés intermétalliques auprès de SAES GETTERS S.p.a., Milan, Italie, sous les appellations commerciales de "GEMEDIS" et de "STAHSORB". Ils présentent l'inconvénient d'avoir besoin d'une durée de chauffage excessivement longue (de 5 à 10 minutes) pour libérer 90% de leur teneur en mercure à 900°C.

20 Cette durée est trop longue, spécialement quand les tubes qui utilisent les dispositifs de libération de mercure sont produits en grandes séries et très rapidement. Toute durée de traitement additionnelle peut augmenter sensiblement le prix de revient du tube terminé. En outre, le
25 procédé de chauffage exige de l'énergie additionnelle. Comme une partie seulement du mercure est dégagée, il peut y avoir des fluctuations dans la quantité précise qui est libérée en raison des tolérances normales de fabrication, par exemple en ce qui concerne la température atteinte
30 pendant le chauffage.

Pour surmonter certaines insuffisances de ces composés intermétalliques, les demandes de brevet japonais n° 50-55181 à 50-55185, 50-56144, 50-56145 et 50-57166 à
35 50-57170 décrivent le procédé consistant à allier du zirconium ou du titane à un métal additionnel (Me) avant de l'amener à réagir avec le mercure. Les métaux additionnels (Me) décrits sont les: Ni, Al, Mn, Si, Ge, V, Cr et Fe. La quantité de métal additionnel allié au zirconium ou au titane doit être maintenue suffisamment basse pour qu'après

la réaction nécessaire à la formation du composé intermétal-
lique de formule Ti-Me ou Zr-Me, il reste suffisamment de
zirconium ou de titane à l'état libre pour former ensuite
un composé intermétallique avec le mercure du fait que le
5 Ti-Me ou le Zr-Me ne réagit pas avec le mercure. Apparem-
ment, le Ti-Me (ou le Zr-Me) protège l'alliage de l'oxy-
dation pendant la fabrication du tube et stabilise cet
alliage. Malheureusement, du fait qu'il y a moins de titane
à l'état libre, la teneur en mercure de l'alliage final Ti-
10 Me-Hg ou Zr-Me-Hg est considérablement réduite.

Un autre alliage de mercure ternaire a été proposé par
le brevet US N° 4.107.565. Cet alliage consiste principale-
ment en yttrium, nickel et mercure. Cet alliage est décrit
comme particulièrement utile quand on désire que le mercure
15 soit libéré rapidement. Cependant, sa teneur en mercure est
en dessous d'un maximum d'environ 0,28 gramme de mercure
par gramme d'alliage.

Un alliage intermétallique ternaire de Ti, Cu et Hg a
été décrit dans la demande de brevet japonais non examinée
20 N° 51-113452 dont la date de publication est le 6 Octobre
1976. Cet alliage ternaire est décrit comme étant un compo-
sé intermétallique de composition $TiCuHg_2$. Cette structure
a été décrite par M. Puselj et Z. Ban dans le "Journal of
Less Common Metals", vol. 38, 1974, pages 15-18 et dans
25 "Croatia Chemica Acta" 41 (1969), pages 79-83.

Cependant, on a constaté que cette composition n'est
pas stable quand elle est maintenue pendant des périodes
prolongées au contact de l'air. En outre, au-dessus de
200°C, la structure se décompose en TiHg et en CuHg, et
30 au-dessus 300°C, le mercure commence à s'évaporer.

L'invention a pour objet:

- de créer une composition de substances libérant du
mercure et stable quand elle est exposée à l'air,
- de créer une composition de substances libérant du
35 mercure et capable de libérer presque 100% de sa teneur en
mercure,
- de créer une composition de substances libérant du
mercure et susceptible de libérer sa teneur en mercure
pendant une période très courte,

- de créer une composition de substances libérant du mercure qui soit stable jusqu'à 500°C, et contienne plus de 25% en poids de Hg,

5 - de créer un dispositif de libération de mercure utilisant les compositions de la présente invention.

Un autre but encore de l'invention, est de proposer un procédé de remplissage de tubes électroniques avec du mercure, en utilisant les dispositifs et les compositions de libération de mercure de la présente invention.

10 On a constaté qu'une certaine classe d'alliages de Ti-Cu-Hg présentent des propriétés supérieures quand on les utilise en tant que compositions libérant du mercure. Ces alliages ont une composition qui, lorsqu'elle est portée sur un diagramme de compositions ternaires exprimées en
15 pourcentages atomiques, est située à l'intérieur d'un polygone ayant à ses coins les points définis par:

- (1) 70% Ti - 15% Cu - 15% Hg
- (2) 70% Ti - 22,1% Cu - 7,9% Hg
- (3) 31,2% Ti - 60% Cu - 8,8% Hg
- 20 (4) 25% Ti - 60% Cu - 15% Hg
- (5) 25% Ti - 50% Cu - 25% Hg
- (6) 60% Ti - 15% Cu - 25% Hg.

Ces alliages sont stables à l'air, ne dégagent pas de mercure en dessous de 500°C, contiennent plus de 25% en
25 poids de mercure et peuvent libérer le mercure sur une gamme de températures comprises entre 700 et 900°C en moins de 30 secondes. En outre, ils dégagent pendant cette courte durée tout leur mercure qui peut représenter jusqu'à 0,5 g ou plus de mercure par gramme d'alliage.

30 Diverses autres caractéristiques de l'invention ressortent d'ailleurs de la description détaillée qui suit.

Des modes d'exécution de l'invention sont représentés aux dessins annexés.

35 La figure 1 est un diagramme de compositions ternaires représentant, en pourcentage atomique, la gamme des compositions qui sont utiles dans le cadre de la présente invention;

la figure 2 est une vue en perspective montrant un exemple d'un dispositif de libération de mercure utilisant

une composition de l'invention;

la figure 3a est une vue en perspective représentant un autre exemple d'un dispositif de libération de mercure utilisant une composition de l'invention;

5 la figure 3b est une vue en plan d'un autre exemple encore d'un dispositif de libération de mercure utilisant une composition de la présente invention, où le support est une bande de métal sur laquelle la composition a été amenée à adhérer par compression;

10 la figure 4 est un graphique représentant les caractéristiques d'émission de mercure du dispositif de libération de mercure représenté aux figures 3a, 3b quand il a été chauffé pendant 30 secondes sous vide;

15 la figure 5 est un graphique représentant les caractéristiques d'émission de mercure du dispositif de libération de mercure représenté aux figures 3a, 3b quand on utilise une autre composition de la présente invention,

20 la figure 6 est un graphique représentant les caractéristiques d'émission de mercure du dispositif de libération de mercure représenté aux figures 3a, 3b quand on utilise une autre composition encore de l'invention;

25 la figure 7 est un graphique représentant les caractéristiques d'émission de mercure du dispositif de libération de mercure représenté aux figures 3a, 3b quand on utilise une autre composition de l'invention;

la figure 8 est un graphique représentant les caractéristiques d'émission de mercure du dispositif de libération de mercure représenté aux figures 3a, 3b quand on utilise une autre composition de l'invention;

30 la figure 9 est un graphique représentant les caractéristiques d'émission de mercure de la composition utilisée pour obtenir les résultats de la figure 5, avec cette exception qu'on a eu recours à une durée de chauffage de 5 minutes; et

35 la figure 10 est un graphique représentant les caractéristiques d'émission de mercure de la composition utilisée pour obtenir les résultats de la figure 7, à l'exception que la durée de chauffage a été de 5 minutes.

La composition de substances libérant du mercure de la

présente invention comprend un alliage ternaire de titane, de cuivre et de mercure. Si la composition de l'alliage est située dans certaines limites, on a constaté que l'alliage est extrêmement stable jusqu'à la température de 500°C, soit en d'autres termes qu'il ne libère pas une quantité détectable de mercure en dessous de cette température. En outre, les compositions libèrent 100% de leur teneur en mercure quand elles sont chauffées à 900°C pendant la très courte durée de 30 secondes.

Les alliages préférés ont une composition, qui lorsqu'elle est reportée sur un diagramme de compositions ternaires en pourcentages atomiques, est située à l'intérieur d'un polygone ayant à ses coins les points définis par:

- (1) 70% Ti - 15% Cu - 15% Hg
- (2) 70% Ti - 22,1% Cu - 7,9% Hg
- (3) 31,2% Ti - 60% Cu - 8,8% Hg
- (4) 25% Ti - 60% Cu - 15% Hg
- (5) 25% Ti - 50% Cu - 25% Hg
- (6) 60% Ti - 15% Cu - 25% Hg.

Les alliages que l'on préfère ont une composition qui, lorsqu'elle est reportée sur un diagramme de compositions ternaires exprimées en pourcentages atomiques, est située à l'intérieur d'un polygone ayant à ses coins les points définis par:

- (1) 45% Ti - 35% Cu - 20% Hg
- (2) 56,8% Ti - 35% Cu - 8,2% Hg
- (3) 36,3% Ti - 55% Cu - 8,7% Hg
- (4) 30% Ti - 55% Cu - 15% Hg
- (5) 30% Ti - 50% Cu - 20% Hg.

Les compositions des alliages sont de préférence utilisées sous forme pulvérulente et elles doivent passer par un tamis de mailles 35 (500 μ) et de préférence par un tamis de mailles 70 (210 μ). On peut comprimer la poudre sous forme de boulettes ou la mettre dans un récipient annulaire à canalisation en U. En variante, elle peut être amenée à adhérer sur un support métallique par compression, comme le décrit le brevet US N° 3.652.317.

Certains alliages de la présente invention peuvent être

préparés avantageusement en partant des composés intermétalliques Ti_2Cu ou $TiCu$.

Une composition de la présente invention que l'on préfère plus spécialement est un alliage de titane, de cuivre et de mercure dont le rapport atomique entre le Ti et le Cu est de 2:1, et dont le pourcentage atomique du mercure est compris entre 8,1 et 25% en se basant sur le poids combiné de titane, cuivre et mercure.

Une autre composition tout particulièrement préférée de la présente invention est un alliage dans lequel le rapport atomique de Ti : Cu est 1: 1 et dans lequel le pourcentage de mercure est de 8,4 à 25% sur la même base.

Les exemples suivants illustrent la préparation et l'utilisation de compositions de la présente invention, et leur comparaison avec des compositions de libération de mercure connues. Le Tableau I résume les alliages de la technique antérieure qui ont été préparés en vue de comparaisons et testés du point de vue de leurs propriétés de libération du mercure. Le Tableau II résume les alliages de la présente invention préparés et testés du point de vue de leur propriété à libérer le mercure.

Exemple 1

Cet exemple comparatif décrit un essai effectué pour produire une composition d'apport de mercure telle qu'elle est décrite dans la demande de brevet japonais n° 51-113452 qui a été publiée. Selon la procédure décrite dans cette publication japonaise, on place 5 g de composé intermétallique de $TiCu$ de granulométrie inférieure à 200 mailles (74, μ) dans un tube de quartz en même temps que 20 g de mercure. Le tube de quartz fermé de façon étanche est chauffé pendant 6 heures à 780°C, puis ouvert après refroidissement. On met de côté une certaine quantité de mercure n'ayant pas réagi et le reste de la poudre est soumis à une distillation sous vide.

La poudre est chauffée lentement jusqu'à 350°C en suivant le cycle de températures suivant:

- a) de la température ambiante à 250°C pendant 10 minutes
- b) de 200°C à 250°C pendant 5 minutes
- c) de 250°C à 380°C pendant 2 minutes

d) de 380°C à 350°C pendant 13 minutes.

A chaque étape, on a observé une évolution continue du mercure, même après l'étape de refroidissement passant de 380°C à 350°C. Lors du retrait de la poudre, on a constaté
5 qu'elle avait perdu 40% en poids, ce qui montre qu'elle était instable même à de basses températures. Voir également la publication de Puselj et Ban dans la revue "Croata Chemica Acta" citée ci-dessus.

Il n'est donc pas possible d'effectuer une comparaison
10 entre les alliages de la présente invention et l'alliage de $TiCuHg_2$ décrit dans la demande de brevet japonais n° 51-113452. On a préparé par ailleurs des alliages d'yttrium, de nickel et de mercure selon le brevet US n° 4.107.565 en vue d'effectuer des comparaisons.

15 Exemple 2

A titre de comparaison, on a préparé un alliage ternaire 'A' d'yttrium, de nickel et de mercure de la technique antérieure, sensiblement comme décrit à l'Exemple 3 du brevet US n° 4.107.565. Les quantités absolues de métaux
20 utilisées étaient plus faibles, mais on a conservé les rapports.

La composition de l'alliage 'A' est reprise au Tableau I, colonne 1, alors que la composition obtenue à l'origine à l'Exemple 3 du brevet US ci-dessus est indiquée dans la
25 Colonne 2.

Exemple 3

A titre de comparaison, on a préparé un alliage ternaire 'B' d'yttrium, de nickel et de mercure de la technique antérieure, sensiblement comme décrit à l'Exemple 2 du
30 brevet US N° 4.107.565. Les quantités absolues des métaux étaient plus faibles, mais on a conservé les rapports.

La composition de l'alliage 'B' est reprise au Tableau I, colonne 1, alors que la composition obtenue à l'origine à l'Exemple 2 du brevet US ci-dessus est indiquée dans la
35 Colonne 2.

Exemple 4

A titre de comparaison, on a préparé un alliage ternaire 'C' d'yttrium, de nickel et de mercure de la technique antérieure, sensiblement comme décrit à l'Exemple 1 du

brevet US N° 4.107.565. Les quantités absolues des métaux étaient plus faibles, mais on a conservé les rapports.

La composition de l'alliage 'C' est reprise au Tableau I, colonne 1, alors que la composition obtenue à l'origine à l'Exemple 1 du brevet US ci-dessus est indiquée dans la Colonne 2.

Exemple 5

Cet exemple décrit la préparation d'un alliage ternaire de la présente invention.

10 On a placé dans un creuset de fer, qui a été ensuite scellé dans une atmosphère d'argon, 2,12 g de poudre de Ti de granulométrie inférieure à 37 μ , mélangée à 0,94 g de cuivre en poudre dont la pureté était supérieure à 99,5%, et à 2,95 g de mercure. On a placé le creuset de fer dans
15 un four sous vide et on l'a chauffé lentement jusqu'à 900°C. Lorsqu'on a atteint 900°C, on a agité vigoureusement le creuset pendant une courte période, puis on l'a maintenu à 900°C pendant 5 heures. On a laissé ensuite le creuset se refroidir lentement jusqu'à la température ambiante, puis
20 on l'a ouvert et on l'a dégazé à 140°C pendant 90 minutes pour éliminer tout le mercure n'ayant pas réagi. On a ensuite broyé l'alliage pour atteindre une granulométrie inférieure à 210 μ . On a analysé chimiquement la composition pour déterminer sa teneur en mercure, et on a calculé les teneurs en Ti et en Cu à partir des proportions de
25 ces composants dans le mélange d'origine. Les résultats de l'analyse sont reportés au Tableau II dans la colonne concernant l'alliage n° 1.

Exemple 6

30 Cet exemple décrit la préparation d'un alliage ternaire de la présente invention.

On a placé dans une fiole de quartz 5,32 g de poudre de Ti, de granulométrie inférieure à 44 μ , mélangée à 3,53 g de cuivre en poudre ayant une pureté supérieure à 99,5% et
35 à 11,15 g de mercure, la fiole étant ensuite scellée sous vide. La fiole a été placée dans un four à vide et portée à la température de 400°C pendant 16 heures. La température a été ensuite portée à 700°C pendant 7 heures, puis refroidie à 400°C pendant 20 heures. On a laissé ensuite la

fiolle se refroidir jusqu'à la température ambiante, puis on a retiré l'alliage que l'on a broyé pour obtenir une granulométrie inférieure à 210 μ , et on a analysé la teneur en Hg. Après un dégazage sous vide à 400°C pendant 10 minutes pour éliminer le Hg libre d'un petit échantillon pré-pesé, on a déterminé la perte de mercure en repesant l'échantillon, et on a calculé les teneurs en Ti et en Cu. La composition est reportée au Tableau 2 où elle constitue l'alliage n° 2.

10 Exemple 7

On a placé dans une fiolle de quartz contenant 9 g de mercure, 9 g de composé intermétallique Ti_2Cu de granulométrie inférieure à 37 μ , puis on a scellé la fiolle sous une atmosphère d'argon de 300 torr (4×10^4 Pa). On a placé la fiolle dans un four sous vide, et on l'a amenée pendant une période de plusieurs heures à la température de 700°C qui a été maintenue ensuite pendant 2 heures 1/2, suite à quoi on a laissé la fiolle se refroidir lentement jusqu'à la température ambiante. Après broyage pour obtenir une granulométrie inférieure à 210 μ , et dégazage sous vide à 400°C pendant 10 minutes, l'alliage présentait la composition qui est reprise au Tableau II où il constitue l'alliage n° 3.

Exemple 8

On a répété l'Exemple 7, mais en remplaçant le Ti_2Cu par le composé intermétallique $TiCu$ (9 g) et on a maintenu la température de 700°C pendant 3 heures 1/2. Après dégazage, l'alliage présentait la composition qui est reportée au Tableau II où il constitue l'alliage n°4.

30 Exemple 9

On a répété l'Exemple 8, mais en remplaçant le composé intermétallique de $TiCu$ par 7,2 g de Ti dont la granulométrie était inférieure à 44 μ , mélangé à 2,7 g de poudre de cuivre, le poids du mercure étant de 8,1 g. Après dégazage, l'alliage présentait la composition qui est reportée au Tableau II où il constitue l'alliage n° 5.

Exemple 10

On a répété l'Exemple 9 en utilisant 3,87 g de Ti, 5,13 g de Cu et 9,01 g de Hg. Cependant, dans ce cas, on a

maintenu une température finale de 750°C pendant 3 heures 1/2. Après dégazage, l'alliage présentait la composition qui est reportée au Tableau II où il constitue l'alliage n° 6.

5 Exemple 11

On a répété l'Exemple 10 en utilisant 14,92 g de Ti, 19,83 g de Cu et 25,20 g de Hg. Au lieu de placer les métaux composants dans une fiole de quartz, on les a placés dans un creuset d'acier inoxydable disposé dans un cylindre d'acier inoxydable scellé hermétiquement. Après dégazage, l'alliage présentait la composition qui est reportée au Tableau II où il constitue l'alliage n° 7.

Exemple 12

15 On a répété l'Exemple 10 en utilisant 3,37 g de Ti, 6,71 g de Cu et 7,92 g de Hg. Cependant, on a maintenu la température finale de 750°C pendant 4 heures 1/2. Après dégazage, l'alliage présentait la composition qui est reportée au Tableau II où il constitue l'alliage n° 8.

Exemple 13

20 On a mélangé intimement 187,5 g de poudre de Ti dont la granulométrie était de 44 μ à 247, 5 g de poudre de Cu. Le mélange a été placé dans un creuset d'acier inoxydable avec 315 g de Hg. Le creuset a été scellé dans un cylindre de fer et sous atmosphère inerte. Le cylindre a été placé dans un four à vide et sa température a été élevée lentement 25 jusqu'à 750°C sur une période de 5 heures. Après 3 heures à 750°C, on a laissé le cylindre se refroidir à la température ambiante et on l'a ouvert. L'alliage résultant a alors été chauffé sous vide à 320°C pour éliminer tout mercure 30 n'ayant pas réagi. Après broyage pour obtenir une granulométrie inférieure à 210 μ et après un autre dégazage à 400°C pendant 10 minutes, l'alliage présentait la composition qui est reprise au Tableau II où il constitue l'alliage n° 9.

35 Exemple 14

On a mélangé 20 g de poudre de Ti de granulométrie inférieure à 44 μ à 26,4 g de poudre de cuivre, et on a introduit cet ensemble avec 33,6 g de mercure dans un creuset de fer qui a été alors placé dans un cylindre de

fer qui a été hermétiquement scellé sous atmosphère d'argon de moins de 500 torr ($6,7 \times 10^4$ Pa).

On a placé le cylindre dans un four à vide dont la température a été augmentée lentement sur une période de 5 heures pour atteindre 780°C , cette température ayant été maintenue ensuite pendant 8 heures. L'alliage résultant a alors été chauffé sous vide pour éliminer tout mercure n'ayant pas réagi et après broyage pour obtenir une granulométrie inférieure à 210μ , on l'a porté à 400°C pendant 10 minutes. L'alliage présentait une composition telle qu'elle est reportée au Tableau II où il constitue l'alliage n° 10.

Exemple 15

On a mélangé 3,37 g de poudre de Ti de granulométrie inférieure à 44μ à 6,71 g de poudre de cuivre, et on a placé cet ensemble avec 7,92 g de mercure dans une fiole de quartz que l'on a scellée sous une atmosphère d'argon de 300 torr (4×10^4 Pa). Le flacon a été placé dans un four à vide dont la température a été portée à 700°C sur une période de 3 heures 1/2. Cette température a été maintenue pendant 4 heures 1/2, suite à quoi on a laissé refroidir la fiole jusqu'à la température ambiante.

La fiole toujours scellée a alors été placée dans un cylindre d'acier inoxydable qui a été scellé hermétiquement. Le cylindre d'acier a été placé dans un four à vide dont la température a été élevée jusqu'à 780°C sur une période de 5 heures 1/2. Cette température a été maintenue pendant 4 heures 1/2, suite à quoi on a laissé le cylindre se refroidir jusqu'à la température ambiante. L'alliage obtenu a été soumis à un premier dégazage à 380°C pendant 30 minutes, puis après broyage pour atteindre une granulométrie inférieure à 210μ à un second dégazage à 400°C pendant 10 minutes. L'alliage présentait la composition qui est reportée au Tableau II où il constitue l'alliage n° 11.

Si on se réfère maintenant aux figures et en particulier à la figure 1, on y voit un diagramme de compositions ternaires exprimées en pourcentages atomiques, représentant les positions sur le diagramme des alliages 1 à 11 de Ti-Cu-Hg de la présente invention, reportés au Tableau II et

dont les préparations ont été décrites dans les Exemples 5 à 15. Les traits renforcés indiquent les limites des gammes des compositions préférées, et de celles qui sont le plus particulièrement préférées, des alliages de la présente invention.

La figure 2 représente une pilule 20 obtenue en pressant dans un moule les alliages en poudre de la présente invention.

La figure 3a représente un dispositif de libération de mercure 30 comprenant un récipient annulaire 32 pourvu d'une canalisation de section transversale en U, dans lequel est comprimé un alliage de libération de mercure 34 de la présente invention.

La figure 3b représente un dispositif de libération de mercure 36 comprenant une bande de support métallique 37 sur laquelle on fait adhérer par compression les particules 38 de l'alliage de libération de mercure de la présente invention.

Les figures 4 à 10 représentent les caractéristiques de libération du mercure de divers alliages de la présente invention une fois testés en suivant le procédé suivant, et avec comparaison avec les caractéristiques des alliages de la technique antérieure testés en utilisant le même procédé.

Un récipient annulaire ayant une canalisation en section transversale en U, de diamètre externe d'approximativement 12 mm et contenant un poids connu d'environ 100 à 150 mg d'un alliage d'apport de mercure, qui a été dégazé à 400°C pendant 10 minutes pour éliminer tout mercure libre, est supporté au moyen d'un thermocouple à l'intérieur d'un système à vide soumis à un pompage continu (environ 10^{-4} torr = $1,33 \times 10^{-2}$ Pa). L'anneau est ensuite rapidement chauffé pour atteindre la température d'essai désirée, et on poursuit le chauffage pendant une durée totale de 30 secondes ou de 5 minutes. Quand l'anneau s'est refroidi, on détermine la perte de poids, c'est-à-dire la quantité de Hg qui a été libérée. Le test est répété deux fois encore, et on reporte la valeur moyenne des résultats des trois tests, exprimée sous forme d'un pourcentage de la teneur en

mercure de l'alliage, sur un graphique indiquant la "perte de Hg en %" par rapport à la "température".

La figure 4 représente par la ligne 40 les caractéristiques de libération du mercure de l'alliage 2 quand l'anneau est chauffé pendant une durée totale de 30 secondes.

La figure 5 représente par la ligne 50 les caractéristiques de libération du mercure de l'alliage 1, quand l'anneau est chauffé pendant une durée totale de 30 secondes.

La figure 6 représente par la ligne 60 les caractéristiques de libération du mercure de l'alliage 6 lorsque l'anneau est chauffé pendant une durée totale de 30 secondes.

La figure 7 représente par la ligne 70 les caractéristiques de libération du mercure de l'alliage 11 quand l'anneau est chauffé pendant une durée totale de 30 secondes.

La figure 8 représente par la ligne 80 les caractéristiques de libération du mercure de l'alliage 7 quand l'anneau est chauffé pendant une durée totale de 30 secondes.

La figure 9 représente par la ligne 90 les caractéristiques de libération du mercure de l'alliage 1 quand l'anneau est chauffé pendant une durée totale de 5 minutes.

La figure 10 représente les caractéristiques de libération du mercure de l'alliage 11 quand l'anneau est chauffé pendant une durée totale de 5 minutes.

Les figures 4 à 8 montrent également les caractéristiques de libération du mercure des trois alliages 'A', 'B' et 'C' de la technique antérieure, (voir Tableau I) quand l'anneau est chauffé pendant une durée totale de 30 secondes.

Les figures 9 et 10 représentent également les caractéristiques de libération du mercure des trois alliages 'A', 'B' et 'C' de la technique antérieure (voir Tableau I) quand l'anneau est chauffé pendant une durée totale de 5 minutes.

Comme on peut le voir sur les figures 4 à 10, les alliages de la présente invention sont plus stables que ceux de la technique antérieure, et ceci à la température

la plus basse quand ils ont été chauffés pendant des durées égales. A des températures plus élevées, quand la libération de mercure devient significative, les alliages de la présente invention libèrent un pourcentage plus élevé de leur teneur en mercure et pendant la très courte période de 30 secondes à 900°C, ils libèrent 100% de leur teneur en mercure, ladite teneur en mercure étant par ailleurs plus élevée que celle des alliages de la technique antérieure.

Par exemple, l'alliage 6 du Tableau II contient 42,9 en poids de mercure. Comme le montre la ligne 60 de la figure 6, tout le mercure a été libéré en 30 secondes à la température de 900°C. Ainsi, si on utilisait pour libérer du mercure l'anneau dispensateur contenant 100 mg de l'alliage 6, on libèrerait un poids de 42,9 mg. Lorsqu'on utilise dans les mêmes conditions l'anneau avec l'alliage 'B' de la technique antérieure, 100 mg de l'alliage ne libèreraient que 60% de leur teneur en mercure, ce qui à l'examen du Tableau I représente 27,6% du poids de l'alliage, c'est-à-dire seulement 16,6 mg de Hg.

Même quand on utilise des températures de chauffe plus longues, telles que de 5 minutes (figures 9 et 10), les alliages de la présente invention libèrent au moins le même pourcentage de leur teneur en Hg à des températures intermédiaires (figure 9 entre 600°C et environ 850°C) et, en conséquence, ils présentent l'avantage de libérer une plus grande quantité de mercure. A 900°C, les alliages libèrent 100% de leur teneur en mercure, par comparaison avec les 83% environ des alliages de la technique antérieure.

Quand on fabrique un tube électronique ayant besoin de mercure dans son atmosphère, on introduit dans le tube une quantité désirée d'un alliage de la présente invention, en se basant sur la quantité de mercure nécessaire. Ceci peut être effectué à une étape quelconque appropriée de la production, mais habituellement avant l'étape finale de cuisson. Cette étape de cuisson s'effectue généralement à des températures pouvant atteindre environ 500°C, et elle est utilisée pour dégazer les composants du tube. On introduit l'alliage sous toute forme appropriée telle que sous celle de boulettes de poudre comprimée, qui sont maintenues

à l'intérieur d'un anneau ou qui ont été amenées à adhérer à une bande métallique par compression. Après l'étape de cuisson, qui a lieu habituellement sous vide, on scelle le tube. Juste avant le scellement, on peut introduire dans le tube d'autres gaz si cela est nécessaire. Pour libérer le mercure, on chauffe alors l'alliage par tous moyens appropriés à une température supérieure à 500°C, et habituellement jusqu'à environ 900-950°C. On évite habituellement des températures plus élevées car elles pourraient provoquer des dégâts aux autres composants contenus dans le tube. Le chauffage peut être réalisé en dirigeant des radiations laser sur l'alliage ou sur son support. On pourrait aussi utiliser des radiations infrarouges ou un courant électrique qu'on ferait passer dans le support. Le chauffage par induction à haute fréquence est également un procédé communément utilisé pour ce chauffage. Après libération du Hg, on teste en général le tube pour s'assurer qu'il fonctionne correctement, et il est alors prêt à l'emploi.

Bien que l'invention ait été décrite très en détail avec référence à certains de ses modes de réalisation préférés, on comprendra que des variantes et des modifications puissent lui être apportées tout en restant dans l'esprit et le champ d'application de l'invention tels qu'ils sont décrits ci-dessus et définis dans les revendications annexées.

TABLEAU I
ALLIAGES DE COMPARAISON

Identi- tifica- tion de l'allia- ge	1			2			Notes
	Composition en % en poids de l'alliage reproduit			Composition en % en poids de l'alliage US N° 4.107.565			
	Y	Ni	Hg	Y	Ni	Hg	
A	21,9	50,6	27,5	23	53,3	23,7	Exemple 3 du brevet US 4.107.565
B	24,3	48,1	27,6	24,4	48,5	27,1	Exemple 2 du brevet US 4.107.565
C	20,7	54,7	24,6	19,8	52,2	28	Exemple 1 du brevet US 4.107.565

TABLEAU II

Identifi- cation de l'alliage	Composition en % poids			Composition en % atomique			Notes
	Ti	Cu	Hg	Ti	Cu	Hg	
1	39,5	17,5	43,0	62,7	21,0	16,3	Courbes de libération du Hg sur Figs 5 et 9
2	29,5	19,5	51	52,3	26,1	21,6	Courbe de libération du Hg sur Fig. 4
3	32,2	21,4	46,4	54,2	27,2	18,6	
4	28,4	37,7	33,9	43,7	43,8	12,5	
5	40,2	15,1	44,7	64,6	18,3	17,1	
6	24,6	32,5	42,9	41,4	41,3	17,3	Courbe de libération du Hg sur Fig. 6
7	31,4	41,6	27,0	45,4	45,3	9,3	Courbe de libération du Hg sur Fig. 8
8	33,2	29,4	37,4	51,6	34,5	13,9	
9	28,8	38,0	33,2	44,1	43,8	12,1	
10	28,9	38,1	33,0	44,1	43,9	12,0	
11	21,3	42,4	36,3	34,4	51,6	14,0	Courbes de libération du Hg sur Figs 7 et 10

REVENDEICATIONS

1. Composition de substances libérant du mercure constituée par un alliage de titane, de cuivre et de mercure, caractérisée en ce que la composition en pourcentage atomique, lorsqu'elle est reportée sur un diagramme de compositions ternaires exprimées en pourcentage atomique de Ti, en pourcentage atomique de Cu et en pourcentage atomique de Hg, est située à l'intérieur d'un polygone ayant à ses coins les points définis par:

- 5
- 10
- 15
- (1) 70% Ti - 15% Cu - 15% Hg
 - (2) 70% Ti - 22,1% Cu - 7,9% Hg
 - (3) 31,2% Ti - 60% Cu - 8,8% Hg
 - (4) 25% Ti - 60% Cu - 15% Hg
 - (5) 25% Ti - 50% Cu - 25% Hg
 - (6) 60% Ti - 15% Cu - 25% Hg.

2. Composition de substances libérant du mercure, constituée par un alliage de titane, de cuivre et de mercure, caractérisée en ce que la composition en pourcentage atomique, lorsqu'elle est reportée sur un diagramme de compositions ternaires exprimées en pourcentage atomique de Ti, en pourcentage atomique de Cu et en pourcentage atomique de Hg, est située à l'intérieur d'un polygone ayant à ses coins les points définis par:

- 20
- 25
- (1) 45% Ti - 35% Cu - 20% Hg
 - (2) 56,8% Ti - 35% Cu - 8,2% Hg
 - (3) 36,3% Ti - 55% Cu - 8,7% Hg
 - (4) 30% Ti - 55% Cu - 15% Hg
 - (5) 30% Ti - 50% Cu - 20% Hg.

3. Composition de libération de mercure constituée par un alliage de titane, de cuivre et de mercure, caractérisée en ce que le rapport atomique entre le Ti et le Cu est de 2 : 1, et en ce que le pourcentage atomique de Hg est compris entre 8,1% et 25% sur la base du poids combiné du Ti, du Cu et du Hg.

35

4. Composition de libération de mercure constituée par un alliage de titane, de cuivre et de mercure, caractérisée en ce que le rapport atomique du Ti par rapport au Cu est de 1 : 1 et en ce que le pourcentage atomique du Hg est compris entre 8,4% et 25%, sur la base du poids combiné du

Ti, du Cu et du Hg.

5 5. Dispositif de libération de mercure, comprenant un support et une composition de libération de mercure portée sur le support, caractérisé en ce que ladite composition
 10 est constituée par un alliage de titane, de cuivre et de mercure, dont la composition en pourcentage atomique, lorsqu'elle est reportée sur un diagramme de compositions ternaires exprimées en pourcentage atomique de Ti, en pourcentage atomique de Cu et en pourcentage atomique de Hg, est située à l'intérieur d'un polygone ayant à ses coins les points définis par:

- (1) 70% Ti - 15% Cu - 15% Hg
- (2) 70% Ti - 22,1% Cu - 7,9% Hg
- (3) 31,2% Ti - 60% Cu - 8,8% Hg
- 15 (4) 25% Ti - 60% Cu - 15% Hg
- (5) 25% Ti - 50% Cu - 25% Hg
- (6) 60% Ti - 15% Cu - 25% Hg.

20 6. Dispositif de libération de mercure comprenant un support et une composition de libération de mercure portée par le support, caractérisé en ce que ladite composition est constituée par un alliage de titane, de cuivre et de mercure, dont la composition en pourcentage atomique, lorsqu'elle est reportée sur un diagramme de compositions ternaires exprimées en pourcentage atomique de Ti, en
 25 pourcentage atomique de Cu et en pourcentage atomique de Hg, est située à l'intérieur d'un polygone ayant à ses coins les points définis par:

- (1) 45% Ti - 35% Cu - 20% Hg
- (2) 56,8% Ti - 35% Cu - 8,2% Hg
- 30 (3) 36,3% Ti - 55% Cu - 8,7% Hg
- (4) 30% Ti - 55% Cu - 15% Hg
- (5) 30% Ti - 50% Cu - 20% Hg.

7. Procédé de chargement d'un tube électronique en mercure, caractérisé en ce qu'il consiste à:

35 I insérer dans le tube une composition de libération de mercure selon la revendication 1, puis

II chauffer la composition pour libérer le mercure.

8. Procédé de chargement d'un tube électronique en mercure, caractérisé en ce qu'il consiste à:

I insérer dans le tube une composition de libération de mercure constituée par un alliage de Ti, Cu et Hg, où le rapport atomique entre le Ti et le Cu est de 2 : 1 et le pourcentage atomique de Hg est compris entre 8,1% et 25%,

5 puis

II faire le vide dans le tube, et ensuite

III sceller le tube, puis

IV chauffer la composition à une température supérieure à 500°C pendant une durée inférieure à 5 minutes

10 pour libérer le mercure.

9. Procédé de chargement d'un tube électronique en mercure, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant à:

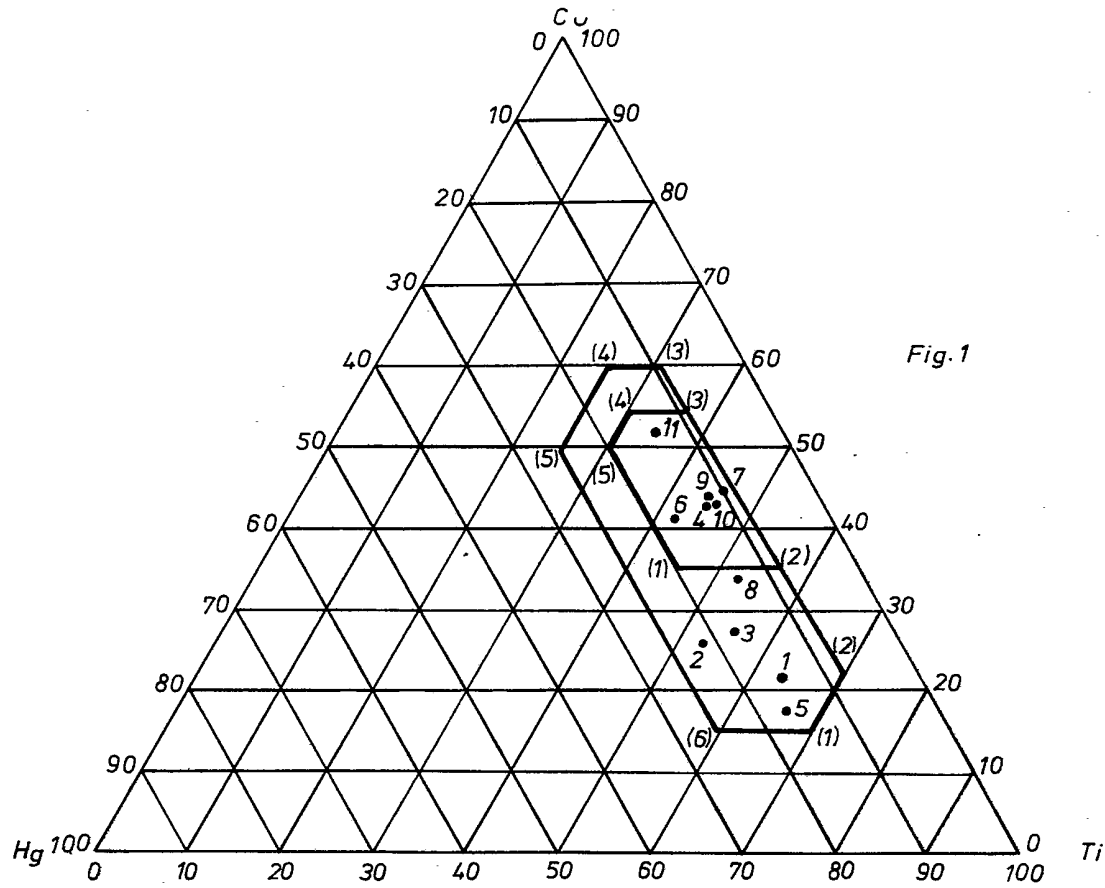
I insérer dans le tube une composition de libération de mercure constituée par un alliage de Ti, de Cu et de Hg, où le rapport atomique entre le Ti et le Cu est de 1 : 1 et le pourcentage atomique de Hg est compris entre 8,4% et 25%, puis,

II faire le vide dans le tube, et ensuite

20 III sceller le tube, puis

IV chauffer la composition à une température supérieure à 500°C pendant une durée inférieure à 5 minutes pour libérer le mercure.

25 10. Tube électronique contenant du mercure et le résidu d'un alliage selon la revendication 1 et à partir duquel provenait le mercure.



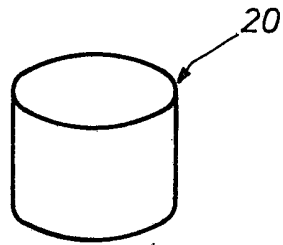


Fig. 2

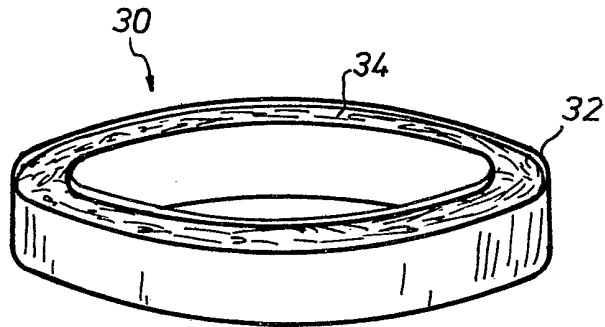


Fig. 3a

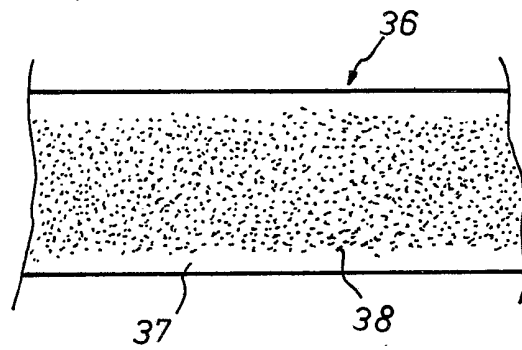


Fig. 3b

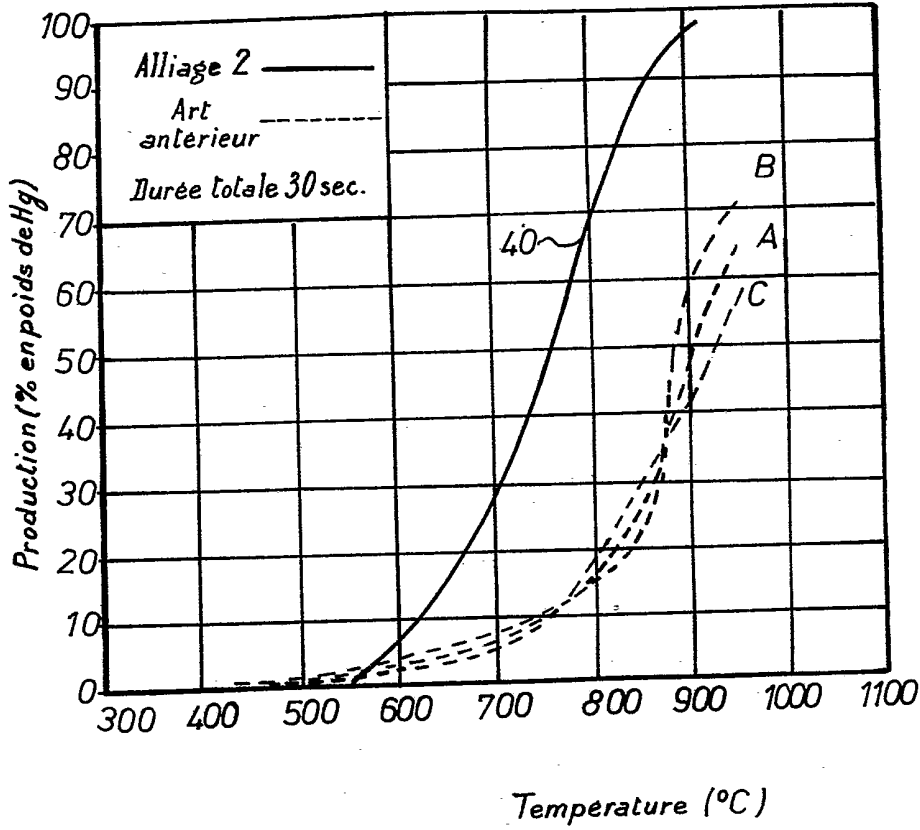


Fig. 4

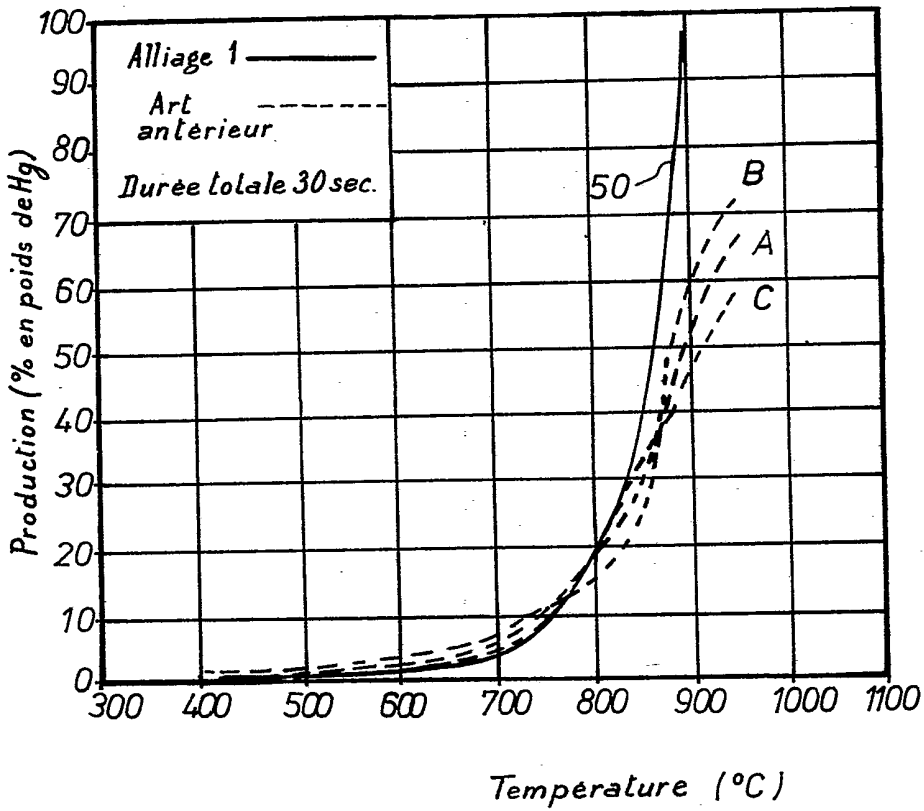


Fig. 5

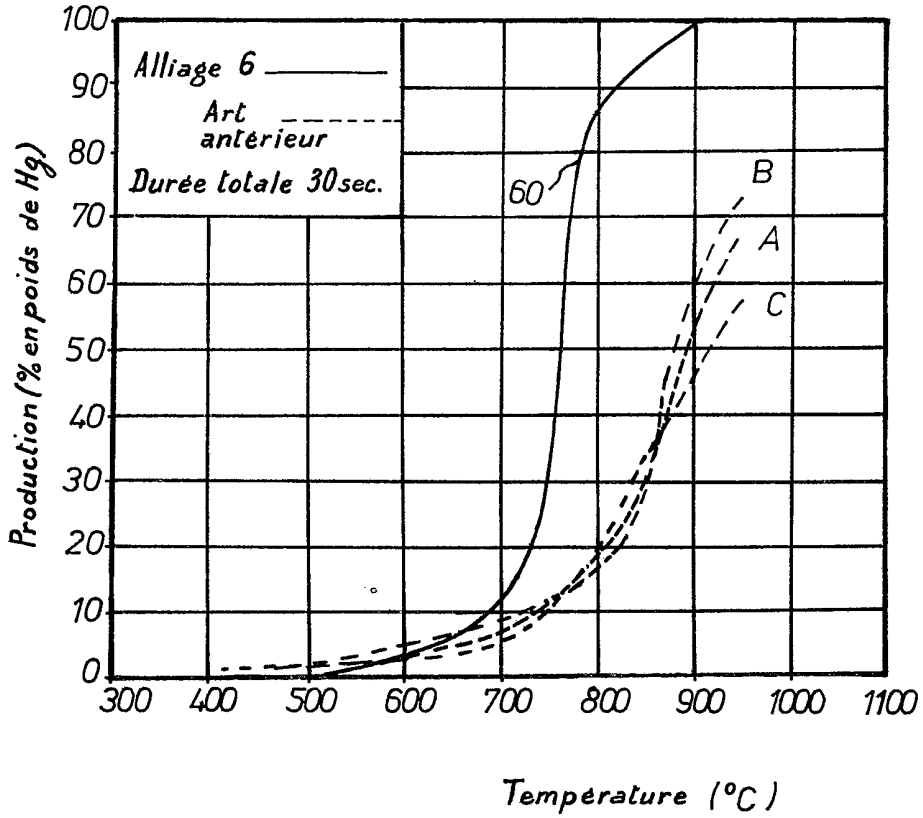


Fig. 6

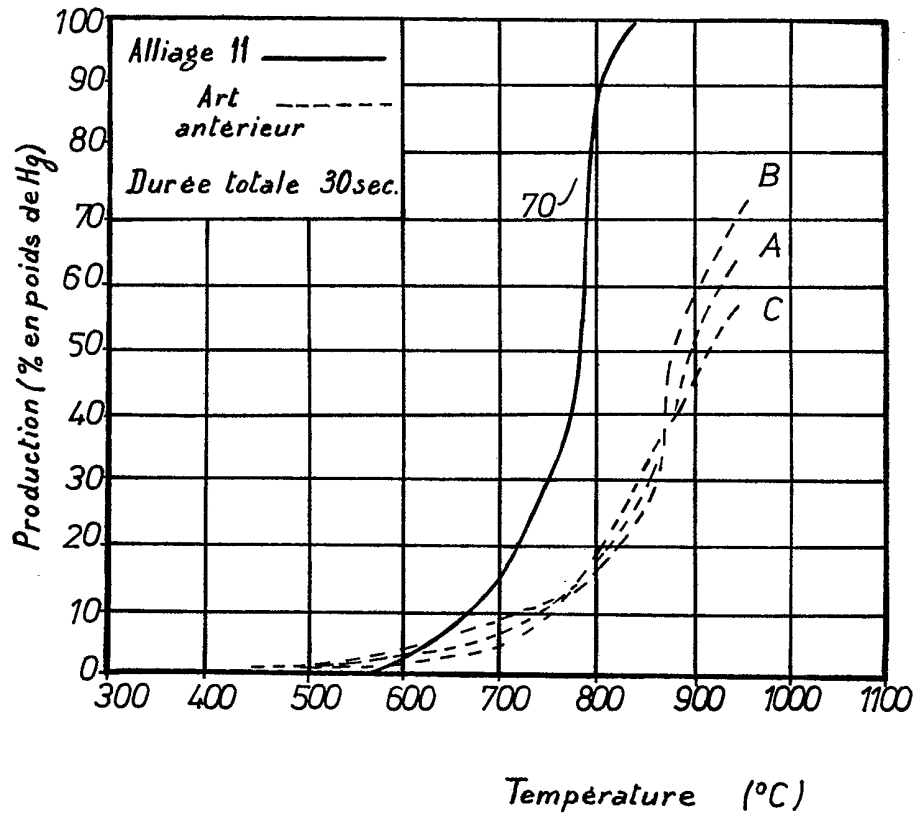


Fig. 7

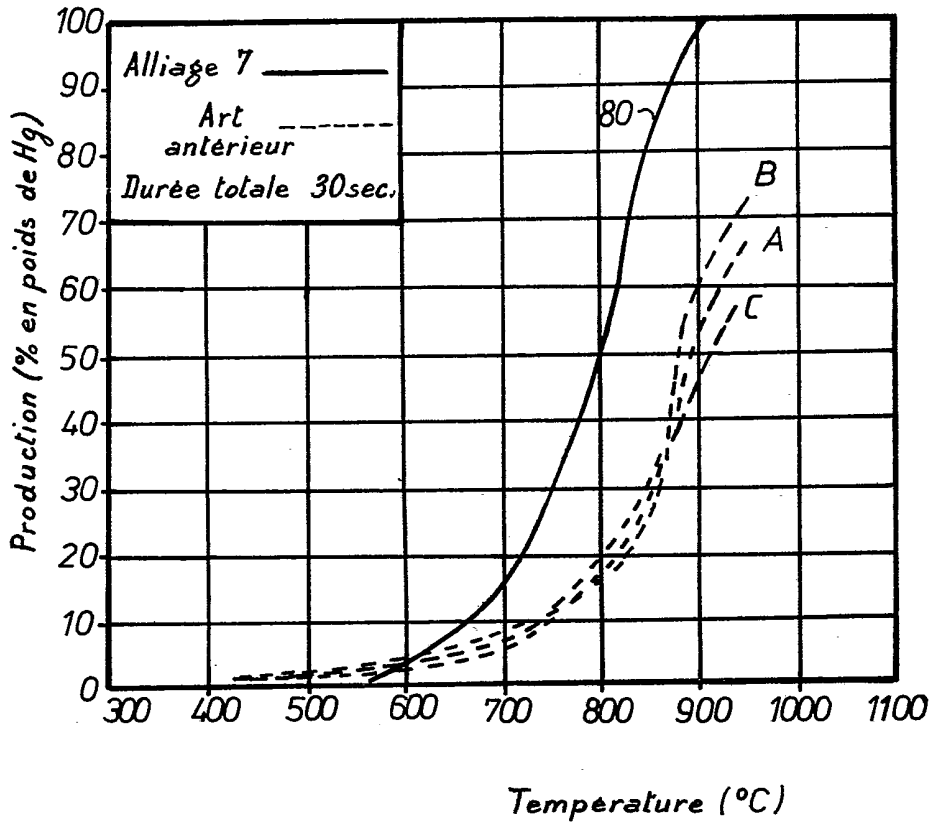


Fig. 8

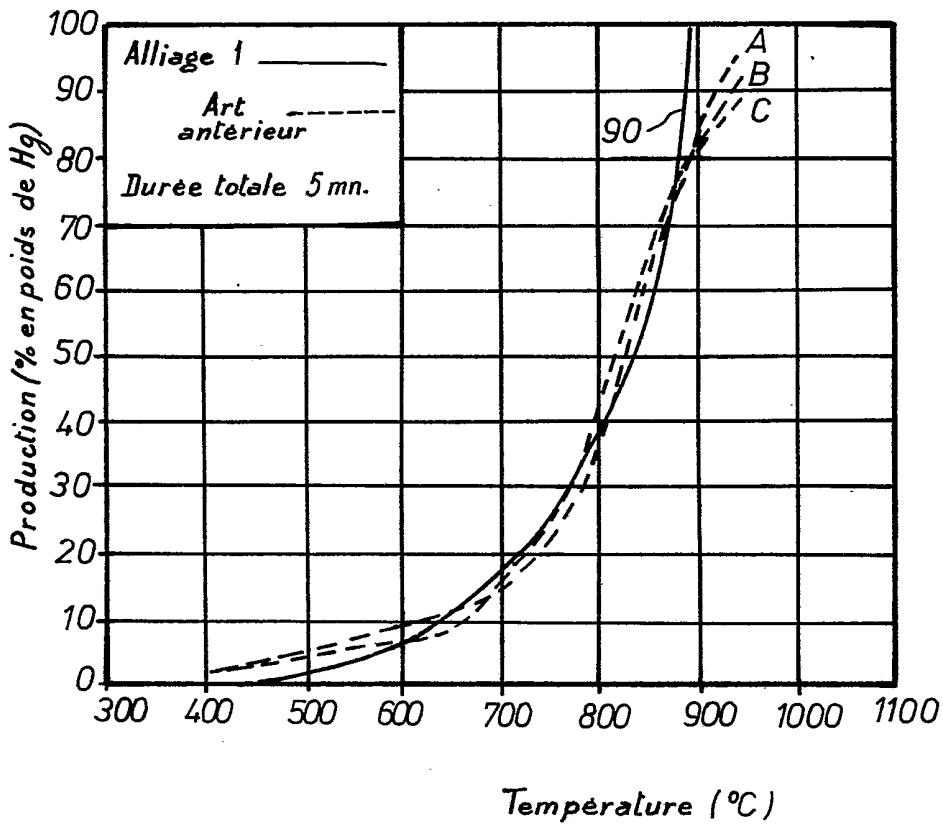


Fig. 9

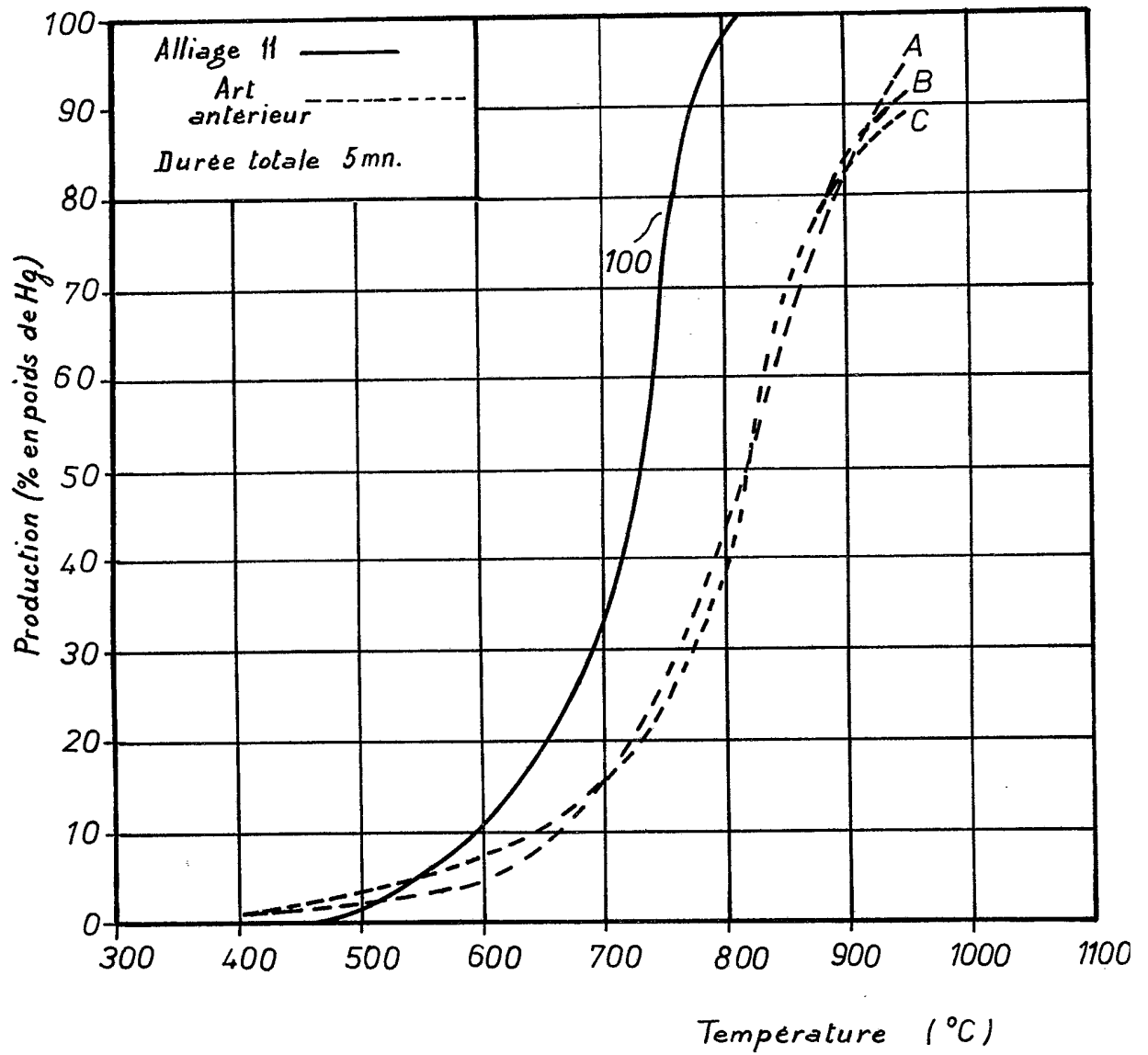


Fig.10