

3. MATÉRIAUX ISOLANTS

3.1. Céramiques.

3.1.1. Généralités. — Les céramiques sont des mélanges de corps inorganiques cristallisés, très souvent des oxydes métalliques, dont l'agglomération, obtenue par la technique du frittage des poudres, permet de produire des matériaux à structure interne stable. Une part plus ou moins importante de verre intercrystallin (ou phase vitreuse) peut prendre naissance par fusion de certains constituants lors de la fabrication des pièces, suivant la composition initiale du mélange.

En modifiant la liaison intergranulaire, cette phase vitreuse conditionne, par sa nature et par sa présence, les propriétés des céramiques obtenues, ainsi que les phénomènes résultant de leur utilisation.

Il s'ensuit que la dénomination *Céramiques* recouvre un grand nombre de produits très divers, dont nous donnons quelques exemples :

Céramiques à phase vitreuse importante (> 5 %)	Porcelaines électrotechniques classiques Stéatites Forstérites Céramiques alumineuses à flux vitreux
Céramiques à phase vitreuse faible (< 5 %)	Alumines frittées Oxydes de béryllium, de magnésium, de titane, de zirconium frittés Titanates de magnésium, etc.

Certains de ces matériaux possèdent des propriétés fort utiles qui sont mises à profit dans la construction des tubes électroniques soit sous forme de dépôts isolants [isolement des filaments chauffants (§ 1,332) ou bien maintien de l'isolement des micas (§ 1,361)], soit comme isolateurs internes (entretoises, supports isolants), soit enfin comme éléments d'enceinte en remplacement du verre.

Dans ce cas, les **avantages des céramiques** résultent principalement de leur caractère réfractaire et de leur stabilité chimique. Voici quelques-uns de ces avantages :

— étuvage des tubes, pendant le pompage, à température élevée pouvant atteindre 700-800 °C, permettant un meilleur dégazage des éléments et un meilleur vide ;

— température de fonctionnement de l'enceinte des tubes supérieure à celle des tubes en verre, donnant un meilleur rapport puissance sur volume, une plus grande sécurité en cas de surcharge accidentelle ;

— meilleure résistance aux chocs thermiques que les verres (en général) ;

— précisions des cotes de fabrication et possibilité d'assembler les éléments de tubes par empilement, permettant de conserver de faibles distances inter-électrodes et d'atteindre des fréquences de fonctionnement élevées ;

— pertes électriques faibles, résistivité élevée, atténuation des phénomènes d'électrolyse.

Il faut pourtant remarquer qu'il n'est pas toujours possible de profiter totalement de ces avantages, du fait de limitations imposées par certains éléments des tubes, autres que l'enceinte : c'est ainsi que les enceintes métal-céramique permettent à certains tubes de fonctionner à 400 °C de température ambiante (ou davantage) mais, dans ces conditions, la cathode dure quelques heures seulement.

3.1.2. Propriétés physiques. — Le tableau XXII, p. 2, permet de comparer les caractéristiques importantes de ces matériaux.

Les céramiques les plus utilisées sont : les alumines (à phase vitreuse, plus ou moins importante), la forstérite, la glucine (ou oxyde de béryllium), la magnésie, la stéatite. Il faut ajouter le saphir synthétique, que l'on peut rattacher aux céramiques (corindon monocristallin obtenu par fusion et non par frittage) employé quelquefois à la place des alumines en raison de sa transparence.

3.1.3. Propriétés chimiques des alumines et des glucines. — Il est impossible d'établir des règles générales concernant la tenue des céramiques aux agents chimiques parce que la dénomination *Céramiques* couvre un grand nombre de produits très variés.

Les renseignements qui suivent ne concernent que les alumines et les glucines.

3.1.3.1. Céramiques à base d'alumine: les *traitements acides* (chlorhydrique, eau régale, mélange sulfonitrique, etc.) que l'on peut effectuer sur les céramiques agissent peu ou pas du tout sur le corindon, mais sur la phase vitreuse de la céramique (lorsque cette phase existe).

Les *traitements thermiques*, à condition d'être menés dans l'air, l'hydrogène humide, le vide ou les gaz neutres et à des températures nettement inférieures aux points de ramollissement, n'ont pas d'action sensible.

Par contre, la *vapeur de césium* attaque la phase vitreuse des alumines, et ce fait doit être pris en considération pour la réalisation d'enceintes de tubes convertisseurs d'énergie. Seules, les céramiques à très haute teneur en alumine (> 99,8 %) peuvent résister, ainsi que le saphir.

3.1.3.2. Céramiques à base d'oxyde de béryllium (glucines).

● *Action des acides* : ces types de céramiques sont très sensibles à l'action des acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, phosphorique, qui peuvent les dissoudre complètement au bout d'un temps suffisant.

Lorsque des traitements acides sont nécessaires, il faut les réduire au minimum. Si l'attaque acide a lieu, les bains de nettoyage contiendront du béryllium en solution.

Ce produit étant classé comme toxique et dangereux, on ne devra éliminer ces bains qu'après une dilution poussée.

Il n'y a pas encore de normes en France fixant la teneur des eaux béryllifées pouvant être rejetées sans risque. Elle est fixée à 200 µg/m³ en Angleterre et à 1 000 µg/m³ aux Etats-Unis.

● *Action de l'atmosphère lors de traitements thermiques* : le second point sur lequel il importe d'attirer l'attention est la pollution éventuelle de l'air par volatilisation de béryllium, en particulier lors du frittage d'une métallisation.

En effet, cette opération a lieu dans un four à hydrogène saturé d'humidité (point de rosée + 25 °C) et, dans ces conditions, il est possible qu'il se forme un hydroxyde de béryllium Be(OH)₂ qui est stable en phase gazeuse au-dessus de 300 °C. Il est donc recommandé de faire le frittage dans un four muni d'une hotte avec filtre.

Aux Etats-Unis, la concentration moyenne admissible en béryllium dans l'air, ne doit pas dépasser 2 µg/m³, et à aucun moment, elle ne doit être supérieure à 25 µg/m³.

3.1.4. Usinage et mise en forme.

— Dans quelques cas, il est possible d'usinier les céramiques à l'état de *biscuit*, c'est-à-dire avant l'opération de frittage terminale qui lui confère sa dureté normale ; des outils en carbure de tungstène peuvent alors convenir.

Après usinage, la céramique subit la cuisson finale. Il se produit alors une légère variation de cotes due au retrait de frittage ; ce retrait, qui varie suivant les compositions des céramiques, oscille de 1 à 5 % environ.

— Dans les cas habituels, les céramiques sont usinées après la cuisson définitive, donc dans un état de dureté élevé. Dans ces conditions, l'usinage s'effectue exclusivement avec des outils diamantés (meules de rectification ou de tronçonnage, forets, rodoirs, etc.).

Pour la rectification des alumines, la vitesse périphérique de la meule est d'environ 18 à 24 m/s avec une avance de 4 m/mn et une profondeur de passe de 0,01 à 0,05 mm. Avec les céramiques

Tableau XXII. — Caractéristiques

Caractéristiques	Oxyde de béryllium		Forstérite
	> 99,5 %	96 %	2 MgOSiO ₂
Composition ou formule	> 99,5 %	96 %	2 MgOSiO ₂
Structure cristalline	hexagonale	orthorhombique
Température de fusion°C	2 570	1 890
Masse volumique g/cm ³	3,01	2,85	3,2
Module d'élasticité			
à 20 °C hbar	32 000	32 000	10 000
en fonction de la température	cf Form. E 228	cf Form. E 228
Charge de rupture :			
● à la compression à 20 °C hbar	158	158	59,5 à 80
● à la compression et à la traction en fonction de la température	cf Form. E 228	cf Form. E 228	cf Form. E 228
● à la flexion à 20 °C hbar	25,5	22,5	15
● à la traction à 20 °C hbar	10	9,5	7
Dureté en Mohs	9	7
Température maximale d'utilisation°C	1 990	1 000 à 1 350
Conductivité thermique			
à 20 °C cal.cm ⁻¹ .s ⁻¹ .deg ⁻¹	0,7	0,36	0,006
en fonction de la température	cf Form. E 228	cf Form. E 228	cf Form. E 228
Coefficient de dilatation à 20 °C	6.10 ⁻⁶	9.10 ⁻⁶
Allongement thermique en fonction de la température	cf Form. E 228	cf Form. E 228	cf Form. E 228
Rigidité diélectriquekV/mm	13,8	13,3	9,8 à 16
Constante diélectrique ε :			
1 MHz	6,54	6,57	6,47
1 000 MHz	6,58	6,65
10 000 MHz	6,59	6,68
Tangente de perte (tg δ) :			
1 MHz	0,000 13	0,000 14	0,000 4 à 0,000 7
1 000 MHz	0,000 50	0,000 52
10 000 MHz	0,000 56	0,000 41	0,001 0
Facteur de perte (tgδ × ε) :			
1 MHz	0,000 85	0 000 92
1 000 MHz	0,003 28	0,003 54
10 000 MHz	0,003 69	0,002 74
Résistivité électrique en fonction de la température Ω.cm	cf Form. E 228	10 ¹⁴
Limitation d'emploi	Toxique en poudre et sous forme vapeur (hydroxyde de béryllium) Prix de revient élevé Fragilité mécanique		Fragilité mécanique

(1) Suivant l'axe.

plus tendres, il est possible d'augmenter l'avance et la profondeur de passe.

L'usinage se fait toujours avec une lubrification abondante. Il faut noter les précautions particulières que nécessite l'usinage de la glucine, ce produit à l'état divisé étant toxique dans certaines conditions.

3,15. Traitements thermiques.

3,151. Traitements de nettoyage: il est souvent utile de recuire les céramiques en atmosphère oxydante ou dans l'air pour les nettoyer et faire disparaître par *grillage* les traces superficielles de produits organiques ou métalliques. Une température de 1 000 °C à 1 200 °C pendant 1/2 heure doit suffire. Il faut se méfier avec les céramiques insuffisamment réfractaires des risques de modification des coefficients de dilatation thermique.

3,152. Traitements de dégazage: les céramiques étanches ou à porosité fermée dégazent très peu. Un recuit sous vide vers 1 000 °C suffit le plus souvent, mais il n'est pas toujours nécessaire.

3,153. Traitements de frittage des dépôts de céramiques en poudre: les dépôts d'alumine sur filaments en tungstène sont frittés entre 1 500 et 1 650 °C, généralement en atmosphère d'hydrogène humide; la présence d'eau empêche en particulier le noircissement des impuretés qui peuvent rester dans l'alumine. Les dépôts de sels de magnésie sur micas sont frittés vers 700 °C dans l'air (§ 3,27).

3,154. Traitements de frittage des métallisations dures sur les céramiques: ces traitements (§ 11,21) ont pour but de fixer solidement sur les céramiques les dépôts métalliques qui permettront un brasage ultérieur.

Les températures dépendent de la composition des peintures employées et de la nature des céramiques.

Ainsi, une métallisation sur forstérite à base de molybdate de lithium sera frittée vers 1 250 °C, alors qu'une métallisation au molybdène-manganèse se frittera le plus souvent entre 1 500 et 1 650 °C sur une céramique à 95-97 % d'alumine.

Le temps de palier du frittage peut aller de 3 à 15 mn environ. L'atmosphère est toujours de l'hydrogène humide (point de rosée + 25 °C).

Dans le cas des glucines, prendre garde à la toxicité (§ 3,132).

des céramiques.

Stéatite	Saphir	Alumine			Magnésie
SiO ₂ MgO	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ > 99,5 %	Al ₂ O ₃ 97,6 %	Al ₂ O ₃ 95 %	MgO
monoclinique 1 560	hexagonale 2 050	hexagonale 2 000 à 2 050	cubique 2 790
3,15	3,98	3,85 à 3,89	3,76	3,70	3,47
.....	37 000	35 200	25 000
.....	cf Form. E 228	cf Form. E 228	cf Form. E 228	cf Form. E 228
90	250	200 à 240	175	175 à 280	150
cf Form. E 228	cf Form. E 228	cf Form. E 228	cf Form. E 228	cf Form. E 228	cf Form. E 228
.....	34 à 44	32	31 à 45	11
5,5	20	12,5 à 17,5	8
5	9	5,5
1 300	1 800	1 750	1 650	1 500 à 1 700	1 600
0,004	0,10	0,070	0,064	0,055	0,007
cf Form. E 228	cf Form. E 228	cf Form. E 228	cf Form. E 228	cf Form. E 228
.....	5,4 et 6,2.10 ⁻⁶ (1)	6 à 7.10 ⁻⁶	10 à 11,5.10 ⁻⁶
cf Form. E 228	cf Form. E 228	cf Form. E 228	cf Form. E 228	cf Form. E 228
18	13
6	9,5 à 12 (1)	9,6	8,6 à 9,6
.....	9,5	9	8 à 9
.....	9,5	8,2 à 9,2
0,000 7	0,000 09
.....	0,000 14	0,000 3	0,000 5
0,004 2	0,000 8
.....	0,001 3	0,002 7	0,004 5
10 ¹³ à 10 ¹⁵	cf Form. E 228	cf Form. E 228
Fragilité mécanique	Dimensions réduites Prix de revient élevé	Fragilité mécanique

3,16. Traitements de nettoyage autres que thermiques (§ 3,151). Les traitements suivants peuvent être effectués successivement ou isolément :

- abrasion légère par passage dans un tonneau à parois en caoutchouc rempli d'une suspension aqueuse concentrée d'alumine en poudre suivie d'un rinçage à l'eau, à l'alcool ou à l'acétone ;
- brossage à l'aide de produits ménagers abrasifs (par exemple pour nettoyage d'évier) avec rinçage soigné dans l'eau ;
- dégraissage en solution aqueuse de phosphate trisodique (solution à 12 % — temps 10 mn — température 80 °C) ; rinçage à l'eau et séchage.

3,17. Méthodes de scellement. — Les céramiques peuvent être assemblées entre elles ou aux métaux par émaillage, par scellement au ciment (Pyroceram) ou par brasage ; se référer § 10 et 11.

3,18. Formes commercialisées. — Tubes (jusqu'à un diamètre de 35 cm et une longueur de 1 500 cm pour l'alumine), anneaux, tiges, disques, pièces de forme, poudre.

3,19. Prix. — Nous ne donnerons ici que le prix de l'alumine et de la glucine en poudre. En effet, les autres matériaux sont peu employés sous forme de poudre et les pièces de forme ont des prix extrêmement variables suivant leurs dimensions, qualité, etc. Toutefois, d'une façon générale, la stéatite et la forstérite sont les matériaux les moins chers, suivis, par ordre de prix croissant, par l'alumine, l'oxyde de béryllium et le saphir. En 1967 :

- alumine pureté moyenne : 60 F/kg
- alumine de très haute pureté : 500 F/kg
- oxyde de béryllium (glucine) : 500 F/kg

3,2. Micas.

Cf vol. ELECTRICITÉ en D 278 *Mica et produits micacés.*

3,21. Généralités. — Le mica est un matériau minéral naturel, capable d'être débité en lames minces d'épaisseur constante (cli-

Tableau XXIII. — Caractéristiques de trois micas.

Caractéristiques	Muscovite	Fluorphlogopite	Mica aggloméré au verre
Structure cristalline	monoclinique		
Densité	2,76 à 3,2	2,9	3,8
Température maximale d'utilisation	600	1 000	340
Conductivité thermique à 20 °C	18.10 ⁻⁴ (1)	7.10 ⁻⁴	11.10 ⁻⁴
Chaleur massique	0,20	0,20	
Coefficient de dilatation thermique à 20 °C	36.10 ⁻⁶	10 à 11,5.10 ⁻⁶	10,7.10 ⁻⁶
● <i>Caractéristiques électriques :</i>			
Résistivité à 20 °C	2.10 ¹³ à 10 ¹⁷	10 ¹⁶	
Rigidité diélectrique dans l'air	10 000 à 20 000	10 000 à 20 000	16 000
Constante diélectrique dans l'air (à 1 MHz)	6,5 à 8,7	6	9,3
Facteur de puissance (à 1 MHz)	1.10 ⁻⁴ à 4.10 ⁻⁴	2 à 4.10 ⁻⁴	10.10 ⁻⁴
● <i>Caractéristiques mécaniques (2) :</i>			
Dureté	2,8 à 3,2	3 à 4	
Module d'élasticité	17 000	18 000	5 500
Charge de rupture à la traction		28	4

(1) Perpendiculairement au plan de clivage.
 (2) Pour la Muscovite, ces caractéristiques ne sont valables que suivant les axes contenus dans le plan de clivage.

vage); il est isolant aux points de vue électrique et thermique et peut résister à des températures continues allant jusqu'à 650 °C environ.

Il existe plusieurs variétés de mica ayant des compositions chimiques différentes, indépendamment des impuretés (oxydes de fer en particulier).

Les deux catégories de mica naturel utilisées en électronique du fait de leurs bonnes propriétés sont extraites en Inde et au Brésil et ont une composition correspondant à la Muscovite (§ 3,22).

Il existe également plusieurs variétés de micas obtenues par synthèse (fluorphlogopite) ou par agglomération de particules de mica naturel liées entre elles à l'aide de verre que l'on a fondu.

Les noms commerciaux sont : Synthamica, Mycalex, Thermica, Mikroy, Micalex.

Ces variétés synthétiques sont peu utilisées du fait de leur prix élevé, bien que certaines caractéristiques soient nettement meilleures (température d'utilisation) ou plus régulières, d'un lot à un autre, que celles du mica naturel.

3,22. Composition chimique. — La formule chimique de la Muscovite est la suivante : $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$; celle du mica synthétique fluorphlogopite est : $KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$.

Le mica contient fréquemment des impuretés gênantes, comme des oxydes de fer et de manganèse; sa structure lamellaire permet l'absorption aisée de gaz; enfin, il peut y avoir des taches provenant de matières végétales et qui teintent en jaune ou vert la Muscovite généralement incolore et transparente.

La pureté du matériau peut d'ailleurs être appréciée d'après sa couleur et sa limpidité; cependant, la présence d'oxyde de fer ne peut quelquefois être décelée qu'après un recuit dans l'air vers 600 °C, qui donne une couleur rouille aux zones polluées: ceci est inacceptable en électronique.

3,23. Propriétés chimiques particulières. — Le mica est attaqué par les acides sulfurique et fluorhydrique; lorsqu'il est chauffé au-dessus de 650 °C, il perd une partie de l'eau de constitution, les différentes couches se boursoufflent ou se décollent les unes des autres; la transparence disparaît et le matériau prend une coloration blanc argent.

3,24. Propriétés physiques particulières. — Tableau XXIII.

3,25. Mise en forme. — L'épaisseur du mica est obtenue par clivage à l'aide de lames tranchantes. Il est ensuite découpé à l'aide d'outils du type emporte-pièce; il est ainsi possible de lui donner des formes semblables à celle de la figure 10 a. Des trous et des fentes peuvent être obtenues avec des tolérances de l'ordre de 10 μ.

3,26. Traitements thermiques.

a) Traitement d'oxydation pour la détection de la présence de fer et l'extraction de l'eau absorbée dans les stratifications; recuit dans l'air à 600 °C pendant 1 heure.

b) Traitement de dégazage: 600 à 700 °C sous hydrogène.

3,27. Amélioration de l'isolement de surface. — En cours d'utilisation dans les tubes, les entretoises en mica se recouvrent de dépôts métalliques divers: baryum et nickel en particulier, qui les rendent conductrices en surface.

Il faut donc souvent recouvrir le mica d'une couche bien adhérente d'un produit granuleux isolant: alumine ou de préférence magnésie. La rugosité du dépôt supprime la continuité de la couche conductrice.

La couche isolante peut être obtenue en employant au choix les peintures suivantes:

a) Mélanger 200 g de magnésie en poudre calcinée dans 2 litres d'eau. Il se forme un gel auquel on ajoute 200 cm³ d'acide acétique; après repos de 12 h suivi d'un court passage dans une jarre à boulets, on obtient un liquide prêt à être déposé au pistolet.

b) Mélanger 60 g de magnésie calcinée dans 350 cm³ d'eau. Maintenir le mélange à moins de 10 °C, ajouter 25 cm³ d'une solution aqueuse d'acide lactique à 25 %. Le produit est alors prêt à l'emploi mais risque de se prendre en masse si la température remonte au-dessus de 10 °C.

Le frittage de ces deux types de dépôts sur les micas s'effectue à l'air vers 700 °C en quelques minutes.

3,28. Formes commercialisées.

— **Mica naturel:** feuilles, flans découpés, poudre.

A noter que le mica est classé en 13 catégories par l'ASTM et l'AFNOR, les quatre premières, les meilleures en qualité, étant seules utilisées en électronique.

Par ordre décroissant de qualité, voici les 4 catégories précitées: très clair (clear), clair (clear and slightly stained), semi-clair (fair stained), semi-taché (good stained).

— **Mica synthétique:** feuilles dimensions maximales:

500 × 360 × 50 mm;

tiges longueur 750 mm, Ø 25,4 mm.

3,29. Prix. — Les prix varient dans le rapport de 1 à 5 suivant les qualités de micas à usage électronique. Exemple, en 1967:

16 à 19 F/kg en qualité good stained

60 à 65 F/kg en qualité fair stained.

3,3. Verres.

Ces matériaux font l'objet de l'article E 290, *Le verre en électronique* et ne sont pas traités ici.

4. LES GETTERS

4.1. Définition.

Les getters sont des matériaux qui fixent les gaz résiduels contenus dans l'enveloppe des tubes électroniques sous vide.

Ils sont utiles pour parfaire le vide après l'opération du pompage et maintenir, aussi longtemps que possible, la qualité de ce vide au long de la vie des tubes.

Il existe deux catégories de getters (§ 1,351) : les getters flashés et les getters non flashés. Ces derniers peuvent encore se subdiviser en deux types, les getters massifs et les getters poreux obtenus à partir de poudres frittées sur un support.

4.2. Les getters flashés.

4.20. Ces getters sont composés d'un support en forme de fil, de gouttière ou de creuset, qui peut être en nickel, en fer ou en métal non magnétique (acier inoxydable, tungstène, etc.), ce support contenant un produit évaporable par échauffement (ou étant revêtu d'un tel produit). Ce produit, pour devenir actif, doit être évaporé à partir du support puis condensé sous forme d'un dépôt mince (0,2 à 0,5 μ) sur une paroi froide, par exemple le dôme du ballon d'un tube miniature. C'est seulement pendant et après cette opération que les particules évaporées et condensées jouent leur rôle de getter.

Le support peut être chauffé par passage direct d'un courant électrique ou bien par induction en haute fréquence.

Les getters flashés se divisent en *getters endothermiques* et en *getters exothermiques*, ces derniers étant maintenant très employés.

Un des avantages des getters exothermiques est le suivant : il faut chauffer le support de getter à une température suffisante pour déclencher une réaction exothermique portant le getter au voisinage de la température optimale d'évaporation, qui est très nettement supérieure.

Le chauffage d'amorçage peut donc ne pas être aussi précis (sans que cela soit souhaitable) qu'avec le getter endothermique avec lequel il faut atteindre exactement la température d'évaporation, ce qui nécessite beaucoup de doigté. En outre, la réaction exothermique permet d'évaporer le produit getter rapidement, sans risquer de produire des gouttelettes qui forment, après solidification, des particules libres dans le tube (risque de court-circuit) et qui ne participent pas à l'action getter.

4.21. Composition des getters flashés. — Pendant leur durée de vie, ces getters ne peuvent pas fonctionner à des températures supérieures à 200-300 °C.

Deux compositions classiques des getters endothermiques sont :
 — 52 % de baryum et 48 % d'aluminium (getters 52/48) ;
 — titane pur.

Une composition très employée de getter exothermique comprend environ 25 % de baryum (getter 25), le reste étant composé en particulier de nickel et d'aluminium.

Un type de getter simplifié flashé très efficace peut être constitué par un fil de titane enroulé sur un fil en tungstène et qui, chauffé sous vide vers 1 800 °C, fond et s'évapore.

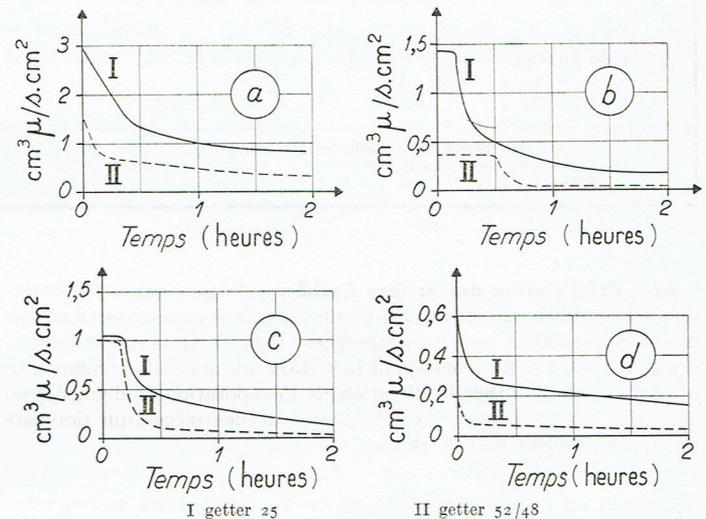
4.22. Caractéristiques d'absorption des getters flashés. — Les deux caractéristiques sont :

— la *capacité instantanée d'absorption*, qui s'exprime, par exemple, en cm^3 de gaz absorbé par seconde sous la pression de 1 torr ;

— la *capacité totale d'absorption*, qui peut être donnée en litres de gaz absorbé, ramené à la pression de 1 torr.

Ces caractéristiques sont rapportées au poids de getter utilisé, ou bien à la surface recouverte par le *flash* du getter.

La figure 24 donne, en fonction du temps, la capacité instantanée d'absorption d'azote, d'hydrogène, d'oxyde de carbone, de gaz carbonique des getters flashés 52/48 et 25.



I getter 25
 II getter 52/48
 a) absorption d'hydrogène (pression de mesure $3 \cdot 10^{-4}$ torr)
 b) absorption de gaz carbonique (pression de mesure $9 \cdot 10^{-6}$ torr)
 c) absorption d'oxyde de carbone (pression de mesure $5 \cdot 10^{-6}$ torr)
 d) absorption d'azote (pression de mesure $3 \cdot 10^{-4}$ torr)
 Fig. 24. — Capacité d'absorption des getters flashés en fonction du temps. Les ordonnées des 4 courbes donnent la capacité d'absorption instantanée en cm^3 pour 1 μ de Hg par seconde et par cm^2 de surface flashée (abrégé par $\text{cm}^2 \cdot \mu / \text{s} \cdot \text{cm}^2$).

Le tableau XXIV indique la quantité totale de gaz absorbée par les deux mêmes types de getter et par le titane flashé.

Tableau XXIV. — Absorption de différents gaz par les getters 52/48 et 25, et par le titane pur.

Ces quantités sont déterminées à 20 °C, à la pression de $1,32 \cdot 10^{-4}$ Pa (10^{-6} torr).

Gaz absorbé	Type de getter 52/48 (1)	Type de getter 25 (1)	Titane pur
Oxygène	50 litres	50 litres	1 litre
Vapeur d'eau	35 litres	61 litres	} par cm^2 de surface flashée
Hydrogène	4,48 litres	13 litres	
Gaz carbonique	0,6 litre	1,8 litre	
Oxyde de carbone	0,72 litre	3,7 litres	
Azote	0,33 litre	2,25 litres	
Air sec	0,64 litre	2,6 litres	0
Méthane	0	0	0

(1) (§ 4,21).

Tableau XXV. — Conditions

Désignations	Getters flashés (§ 4,2)		
	Ba et composés	Ti	Ta
Matériaux	Ba et composés	Ti	Ta
Mode d'emploi	Flash	Flash	Massif ou dépôt chauffé
Forme	Placé en gouttières ou en petits creusets	Fil titane spiralé sur âme tungstène	Feuille Poudre
Dégazage ou pré-flash sous vide	600-700 °C quelques secondes	1 000 °C - 15 mn 1 500 °C quelques secondes	1 600-2 000 °C plusieurs heures
Température : de flash°C	900-1 300	1 100-1 800	
de fonctionnement°C	20-200	60-300	700-1 200
Types de tubes (1)	A - B - D - H - I - L	C - D - E - F	D - E

(1) A Petits tubes récepteurs à cathodes à oxydes.
 B Tubes à rayons cathodiques.
 C Tubes U. H. F.

D Tubes d'émission moyenne puissance
 E Tubes d'émission grande puissance
 F Tubes à très grande puissance

} à cathode en tungstène pur ou thorié.

4.23. Présentation des getters flashés. — Ils peuvent se présenter sous forme de barrettes (fig. 25) ou de gouttières circulaires (fig. 26), ces dernières étant les plus employées. Pour cette dernière forme, des gouttières à déflecteurs ayant la section droite indiquée figure 27, permettent de modifier la direction de l'évaporation et d'empêcher ainsi des dépôts parasites conducteurs sur des pièces qui doivent assurer un isolement électrique.

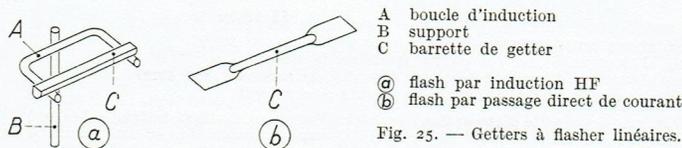


Fig. 25. — Getters à flasher linéaires.

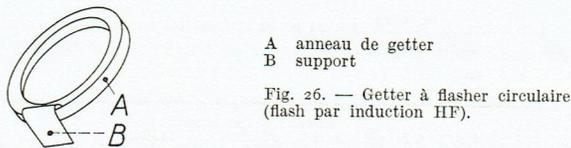


Fig. 26. — Getter à flasher circulaire (flash par induction HF).

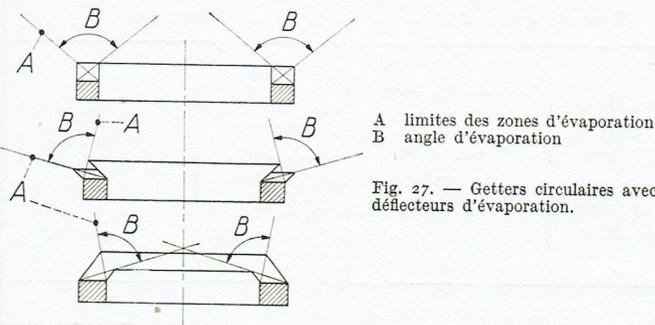
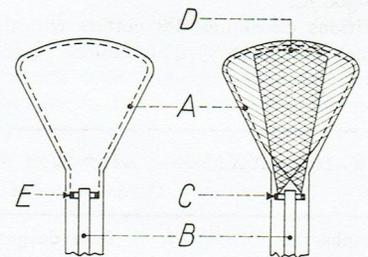


Fig. 27. — Getters circulaires avec déflecteurs d'évaporation.

Pour les tubes à rayons cathodiques, les getters sont placés axialement et autour du canon à électrons, de façon que le dépôt flashé couvre une grande surface (cf fig. 28).

Afin d'éviter que le dépôt aille se déposer en excès en face du support des getters, c'est-à-dire sur l'écran, risquant de tacher celui-ci, un getter contenant une petite quantité d'azote a été récemment commercialisé ; l'azote, gaz non nocif pour les tubes électroniques et qui se trouve absorbé dès l'activation du getter, fait diffuser le flash, le rendant nettement moins directif, supprimant ainsi les excès d'épaisseur du dépôt sur l'écran. Les getters à flasher sont livrés prêts à l'emploi ; il est seulement désirable de les dégazer en cours de pompage du tube qui les contient en les chauffant quelques secondes vers 600 °C.



A dépôt d'épaisseur régulière
 B canon à électrons
 C getter à déflecteurs
 D surépaisseur
 E getter à l'azote

Fig. 28. — Getters pour tubes à rayons cathodiques.

4.24. Conditions d'emploi. — Cf Tableau XXV.

4.25. Prix. — En 1967, getters type 25 % de baryum : de 12 à 30 F le cent, suivant les dimensions.

d'emploi des getters.

Getters massifs ou en dépôt chauffé (§ 4.3)

Nb	Zr et hydrure de Zr	Ti et hydrure de Ti	Alliage Zr/Al à 15 % Al	Ceralloy
Massif	Massif ou dépôt chauffé	Massif ou dépôt chauffé	Massif	Dépôt chauffé
Feuille Poudre	Feuille Fil Poudre	Plaque Fil Poudre	Placé en gouttières ou en petits creusets	Poudre
1 650 °C	700- 1300 °C jusque 1 400 °C pour hydrure	900-1 000 °C 30 mn		800-1 200 °C 5 mn
			1 000 40 s	
500	900	Dépôt hydrure 200-600 Massif 400-700	0 à 1 000 sauf pour H ₂ 0 à 500	150-500
D - E	C - D - E - I - K - L	C - D - E	A - B C - D E - F I - L	G

G Tubes à vide pour lesquels le flash est impraticable ou les getters massifs insuffisants.
H Tubes photoélectriques.

I Tubes à décharge.
K Tubes à vapeur de Hg
L Tubes à rayons X.

4.3. Les getters non flashés.

4.30. Ces getters peuvent fonctionner entre 20 °C et des températures maximales allant de 500 à 1 200 °C. Ils se classent en trois types :

— les *getters massifs*, qui peuvent être taillés dans la masse de certains métaux, dont les plus employés sont le niobium, le tantale, le titane, le zirconium, et qui servent le plus souvent d'électrodes ou de supports d'électrodes ;

— les *getters poreux*, dont le plus connu est le ST 101, préparés à partir de poudres métalliques agglomérées, et livrés par le fabricant dans de petits supports de forme variable (anneaux ou creusets) prêts à l'emploi et qu'il faut placer dans des endroits judicieusement choisis de l'enveloppe des tubes électroniques ;

— les *getters poreux à préparer et à fritter* sous forme d'une fine couche sur une pièce détachée choisie du tube électronique (anode, écran de radiateur) ; le Ceralloy, le Ceto font partie de ce type.

Les getters du premier type n'ont pas à être activés alors que les autres doivent l'être.

4.31. Composition chimique. — Pour les getters massifs, se reporter aux paragraphes 2,24, 2,25, 2,26 et 2,30 relatifs au niobium, au tantale, au titane et au zirconium.

Le St 101 est composé d'un alliage de zirconium et d'aluminium contenant 16 % d'aluminium.

Enfin, le Ceralloy est à base de cérium et de thorium.

4.32. Préparation des getters non flashés. — La préparation des getters massifs consiste uniquement à les dégazer après usinage, ainsi qu'il est indiqué dans les paragraphes référencés au § 4.31.

Les getters poreux sont prêts à l'emploi.

Les getters genre Ceralloy 400 doivent être préparés comme suit, en prenant garde au fait que le produit est très pyrophorique à l'état divisé :

— mise sous forme de peinture en broyant la poudre pour lui conférer une dimension de grains inférieure à 25 μ ;

— mise de cette poudre en suspension dans une solution comprenant un liant et un solvant, par exemple 500 cm³ d'acétate d'amyle, 5 g de nitrocellulose ; il doit y avoir en poids environ 5 parties de Ceralloy pour une partie de la solution.

Cette peinture sera déposée sur la pièce qui servira de support, puis frittée sous vide (vide meilleur que 10⁻³ Pa).

Les températures de frittage doivent être choisies suivant la nature du support :

Molybdène	1 100 °C
Nickel	950 °C
Fer, Monel, Inconel, acier inoxydable	800 °C

4.33. Caractéristiques d'absorption. — Les indications du tableau XXVI doivent être considérées seulement à titre indicatif, du fait des difficultés et de l'imprécision des mesures. Elles donnent les vitesses d'absorption de différents gaz.

Tableau XXVI. — Vitesses d'absorption de différents gaz par le titane, le zirconium et le ST 101.

Ces vitesses, valables à 400 °C, sont exprimées en cm³ de gaz absorbé par seconde et par cm² de surface de getter, à la pression de 1,32.10⁻¹ Pa (10⁻³ torr).

Gaz	Titane	Zirconium	ST 101 (activé à 1 000 °C - 30 s)
N ₂	36	30	230
CO	43	44	1 350
CO ₂	44	38	1 000
O ₂	85	85	1 200
H ₂	285	222	1 600

4.34. Conditions d'emploi. — Cf Tableau XXV.

4.35. Prix. — En 1967, getters à l'alliage ST 101 : de 50 à 900 F le cent, suivant les dimensions.

5. MATÉRIAUX POUR ÉMISSION THERMOÉLECTRONIQUE

5.0. Il existe quatre variétés de cathodes thermoélectroniques : celles qui sont constituées par certains métaux purs, celles dans lesquelles un film électropositif mince est adsorbé à la surface d'un support (le plus souvent à base de tungstène), celles qui sont revêtues d'oxydes alcalino-terreux et enfin, les cathodes à couche de thorine.

Les cathodes spéciales, comme celles au borure de lanthane, sont rappelées pour mémoire, mais sont très rarement employées.

5.1. Les métaux purs.

Ces métaux sont utilisés comme cathode lorsqu'un bombardement ionique de forte énergie est à craindre ; c'est le cas des tubes électroniques conventionnels dont la tension anodique dépasse 5 000 V. Les ions qui choquent la cathode érodent cette dernière, faisant apparaître en surface les couches internes, mais qui sont de même nature que la partie détruite ; de ce fait, l'émissivité ne change pas, ce qui n'est pas le cas des trois autres variétés de cathodes. Le métal le plus utilisé est de loin le tungstène, mais le tantale, le molybdène et le nickel l'ont été aussi quelquefois. Le formulaire E 228 indique la valeur de l'émission saturée de ces métaux en fonction de la température, ainsi que les plages de température d'emploi. Le travail de sortie de ces métaux est :

pour le tungstène	4,5 eV
tantale	4,1 eV
molybdène	4,2 eV
nickel	4,6 eV

5.2. Cathodes à film mince.

5.20. Ce film mince est constitué par une couche approximativement monoatomique de thorium ou de baryum, étalée sur un support en tungstène ; il abaisse très notablement le travail de sortie de la surface émissive.

5.21. Cathodes à film de thorium. — Ces cathodes sont constituées par du tungstène auquel 0,5 à 2 % de thorine ont été ajoutés lors de l'élaboration du métal. Il est ainsi possible d'obtenir des fils (parfois des bandes) dans lesquels la thorine est répartie de façon homogène (à noter que le tungstène thorié est très difficile à réaliser en raison de son extrême fragilité).

Pour obtenir la formation du film de thorium à la surface du métal, deux procédés sont employés, le premier cité étant le plus rare :

a) Faire chauffer le filament à 2 500 °K pendant 30 à 60 s sous vide ; la thorine se réduit alors partiellement en thorium. La température peut ensuite être abaissée vers 2 000-2 100 °K (durée 30 mn à 1 h), pour faire diffuser le thorium vers la surface du filament. La température de régime normal peut alors être adoptée ; elle se tient entre 1 800 et 2 000 °K. Cependant, ce mode d'activation donne une cathode assez sensible à l'empoisonnement par l'ambiance gazeuse résiduelle.

b) Carburer le métal à partir de sa surface, en chauffant ce dernier entre 2 000 et 2 500 °K en atmosphère réductrice contenant un hydrocarbure ; la durée de l'opération qui régit l'épaisseur de la couche carburée doit permettre à la section carburée d'atteindre en moyenne 20 % de la section totale, le cœur du métal restant donc dans son état initial. Une simple mesure de résistance électrique permet de connaître le *taux de carburation* atteint, puisqu'à 20 °C la résistance du tungstène est de 5,5 $\mu\Omega$.cm et celle du carbure de tungstène 80 $\mu\Omega$.cm, donc très différente.

L'activation de la cathode s'effectue dans le vide sans avoir besoin de dépasser la température normale d'utilisation.

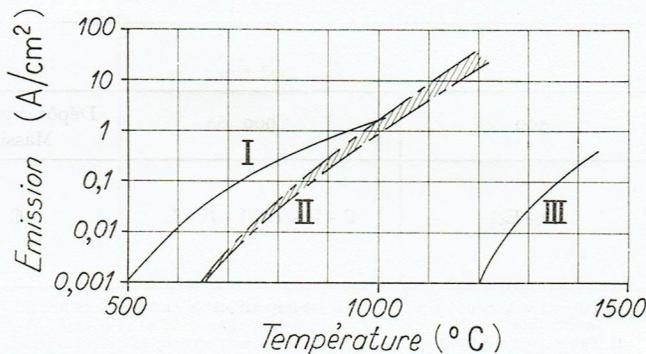
Le défaut de cette méthode est de rendre très cassants les filaments, du fait de la fragilité de la partie carburée. Le formulaire E 228 indique l'émission saturée du tungstène thorié en fonction de la température.

Le travail de sortie du tungstène thorié est de 2,6 à 2,7 eV.

5.22. Cathodes à film de baryum : cathodes types L, 103, et Levi.

5,220. Le travail de sortie de ces cathodes peut être aussi faible que 1,6 eV, alors que le baryum seul a un travail de sortie de 2,5 eV.

La figure 29 indique l'émissivité que l'on peut attendre de ces types de cathodes par comparaison avec les cathodes à oxydes.



I cathodes à oxydes (support Ni) III cathodes à la thorine (support iridium)
II cathodes L, 103 et LEVI
Fig. 29. — Emission thermoélectronique des cathodes à oxydes L, 103, LEVI et à la thorine.

Les cathodes à film de baryum sont facilement empoisonnées par les vapeurs métalliques qui peuvent former des alliages avec le support en tungstène : chrome, cobalt, fer, molybdène, nickel, palladium, platine, titane, zirconium. Par contre, le cuivre et l'or n'ont pas d'influence nocive.

5,221. La cathode L est constituée essentiellement par une paroi mince d'épaisseur 1 mm au maximum en tungstène poreux, derrière laquelle est placé un petit réservoir contenant soit des carbonates de métaux alcalino-terreux (baryum, strontium), soit mieux un comprimé d'un mélange de tungstène et d'aluminate de baryum et de calcium (cf fig. 6). Dans les deux cas, il y a décomposition à chaud des éléments alcalino-terreux avec évaporation, puis diffusion des métaux correspondants reconstitués dans le tungstène poreux. A la surface de ce dernier se forme enfin le film émissif de baryum, calcium, ou strontium.

5,222. La cathode type 103 est composée d'un comprimé en tungstate de baryum et d'aluminium ; dans ce cas, il y a encore à chaud décomposition du tungstate de baryum, libérant le baryum.

5,223. Enfin, la cathode Levi comporte un corps en tungstène poreux, les pores étant remplis d'aluminate de baryum et de calcium.

Ce dernier type de cathode est le plus employé des trois, du fait d'une plus grande facilité de réalisation et d'une meilleure résistance à l'empoisonnement par les gaz ambiants pendant sa durée de vie. A noter qu'une couche d'osmium ou mieux d'iridium d'épaisseur environ 100 nm accroît considérablement l'émissivité en diminuant le travail de sortie.

Voici comment peut être réalisée la cathode LEVI : le tungstène poreux est obtenu par la métallurgie des poudres suivant le processus classique : pressage d'un barreau dans un moule, frittage du barreau. Le barreau de tungstène, après frittage, doit avoir une porosité bien définie qui dépend en particulier de la dimension des grains de la poudre de tungstène, de la pression exercée lors du moulage et enfin de la température de frittage. Une valeur de porosité souvent adoptée (volume des pores rapporté au volume apparent total) est de 19 % \pm 2 %.

Le barreau poreux est imprégné de cuivre ou de matière plastique, ce qui permet l'usinage par des méthodes classiques (tournage, perçage, rectification), sans reboucher les pores en surface et sans effriter le métal. Le cuivre ou la matière plastique est ensuite éliminé par attaque chimique ou dissolution, suivie d'un recuit sous atmosphère

d'hydrogène ou sous vide vers 1 600-1 700 °C. L'imprégnation à l'aluminate de baryum s'effectue enfin en plaçant les pièces en tungstène poreux dans un creuset contenant l'aluminate de baryum ; ce produit est porté à sa température de fusion, soit vers 1 700 °C en atmosphère neutre ou réductrice ; l'aluminate liquide s'infiltré alors dans les porosités du tungstène et les remplit. Après refroidissement, la pièce de tungstène est débarrassée de la gangue d'aluminate en excès, qui l'enrobe. La partie émissive est alors prête à être enchâssée dans le boîtier qui renferme le filament chauffant (cf fig. 6).

5.3. Cathodes à couche d'oxydes alcalino-terreux épaisse.

5.30. Ces cathodes sont constituées par un support, le plus souvent en nickel lisse (mais aussi plus rarement en grillage de nickel, en couche poreuse de nickel, en tungstène lisse ou en platine), recouvert d'une couche d'oxydes alcalino-terreux : baryum, calcium, strontium (cf fig. 4 et 5). C'est ce type de cathode qui est encore actuellement le plus utilisé, bien qu'étant l'un des premiers mis en service.

Le mécanisme de *fonctionnement* est bien connu : les oxydes alcalino-terreux se réduisent soit par réaction chimique avec certains éléments réducteurs contenus dans le métal support, soit par décomposition thermique ou électrolytique. Il y a donc production de baryum libre qui migre à travers la couche d'oxydes pour arriver jusqu'à la surface émissive, abaissant ainsi le travail de sortie de la couche d'oxydes. Les cathodes à oxydes à support en nickel ont une température de fonctionnement qui peut varier de 650 °C à 850 °C. La figure 30 donne l'émission de saturation des cathodes à oxydes en fonction de la température.

A noter que les cathodes de ce type sont très sujettes à l'empoisonnement, en particulier par les halogènes, l'oxygène, le gaz carbonique, les gaz sulfureux. L'hydrogène et les gaz neutres n'ont pas d'action nocive.

5.31. Formation et activation des cathodes à oxydes alcalino-terreux. — Le dépôt dont est revêtu le support est, à l'origine, composé de carbonates de baryum et strontium (carbonate double) ou de baryum, strontium et calcium (carbonate triple). Pour éviter les risques de *décollements*, la couche de carbonates (ceux-ci étant mis en suspension dans un liquide contenant un liant comme une peinture) doit avoir une épaisseur ne dépassant pas 80 µ et une masse ne dépassant pas 6 à 7 mg par cm² de surface peinte. Pour pouvoir émettre, la cathode ainsi constituée doit être d'abord formée puis activée ; la *formation* consiste à transformer les carbonates en oxydes par chauffage progressif depuis la température am-

biante jusque vers 1 050 °C, ce qui produit un dégagement de gaz carbonique et d'oxyde de carbone ; l'*activation* consiste simplement à faire apparaître le baryum libre, ce qui est obtenu en chauffant la cathode toujours sous bon vide, en diminuant progressivement sa température de 900 °C environ jusqu'à la température d'utilisation choisie.

5.32. Préparation des carbonates alcalino-terreux. — Les carbonates alcalino-terreux sont obtenus par réaction chimique, en milieu aqueux, d'un sel soluble des métaux alcalino-terreux (Ba, Ca, Sr) avec un carbonate de sodium ou d'ammonium. Le sel est décomposé pour donner un carbonate qui précipite. Les réactions chimiques sont les suivantes :

— en partant de carbonate de sodium :



Le nitrate de sodium, comme tous les nitrates, est soluble à 100 % mais il est visqueux, donc difficile à laver. De ce fait, il reste des résidus nocifs dans le carbonate obtenu.

— en partant de carbonate d'ammonium :



NO_3NH_4 est facile à laver ; on obtient donc un produit sans résidus parasites, ce qui est très important.

La dimension et la forme des particules de carbonates obtenues sont des paramètres importants pour l'émission de la cathode à oxydes. Cette dimension peut être contrôlée à volonté grâce à la température du bain aqueux de précipitation.

Le tableau XXVII donne quelques caractéristiques de carbonates du commerce.

5.4. Cathodes à couche de thorine.

Ces cathodes sont composées d'un support métallique (tungstène, tantale, iridium) revêtu d'une couche de thorine, d'environ 60 µ d'épaisseur (poids de 5 mg par cm² de surface recouverte). Pour améliorer l'adhérence de la couche de thorine, il est préférable de rendre rugueuse la surface du support (par exemple par frittage d'une mince couche de molybdène ou d'iridium).

Tableau XXVII. — Quelques carbonates du commerce.

Caractéristiques	Carbonates mixtes baryum-strontium	Carbonates mixtes baryum-strontium-calcium		
		Type n° 1	Type n° 2	
Aspects	Fines aiguilles 12 à 25 µ de longueur, 2 à 6 µ de largeur	Fines aiguilles 15 à 25 µ de longueur, 1 à 2 µ de largeur	Sphères 2 à 12 µ de diamètre	
Composition	CO ₃ Ba CO ₃ Sr CO ₃ Ca	55 % ± 2 45 % ± 2 néant	55 % ± 2 41 % ± 2 4 % ± 1	54 % ± 2 33 % ± 2 13 % ± 2
Densité apparente maximale	1,1 à 1,7	1,1 à 1,45	1,1 à 1,65	
Titre acidimétrique	22,9 à 23,7	23,4 à 24,3	22,6 à 23,5	
Taux en matières organiques	nul	nul	nul	
Taux en fer	< 0,005	< 0,005	< 0,005	
Taux en chlorures	< 0,005	< 0,005	< 0,005	
Taux en nitrates	< 0,1	< 0,1	< 0,1	
Taux en sels alcalins (exprimé en sodium)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	
Taux en sels alcalino-terreux solubles	traces	traces	traces	
Taux en métaux lourds (exprimé en plomb)	< 0,002	< 0,002	< 0,002	
Teneur en eau	< 0,5	< 0,5	< 0,5	

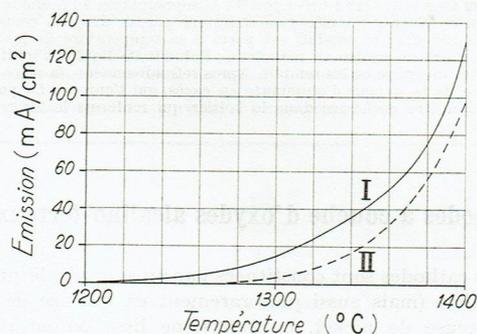
MATÉRIAUX POUR CATHODES

L'intérêt de ces cathodes par rapport aux cathodes à oxydes de thorium, de calcium, de strontium est d'être plus réfractaires, plus résistantes à l'empoisonnement et plus faciles à activer ; en outre, la conductivité électrique transversale de la couche de thorine est bonne, ainsi que la résistance aux arcs électriques.

Enfin, si le support est peu oxydable (c'est le cas de l'iridium), il est possible d'effectuer des rentrées de gaz, même oxydants, sans trop détruire l'émission, alors que la cathode est à sa température de travail, c'est-à-dire entre 1 300 et 1 450 °C.

La figure 30 montre l'évolution de l'émission en fonction de la température après plusieurs rentrées d'air.

Ces propriétés remarquables font employer ces cathodes dans les tubes électroniques devant fonctionner dans des atmosphères gazeuses auxquelles ne résisteraient pas les autres types de cathodes (spectromètres en particulier ou jauges à ionisation).



I émission initiale II émission après deux rentrées d'air
Fig. 30. — Influence des rentrées d'air sur l'émission d'une cathode en iridium revêtue de thorine.

6. LES GAZ ET LES GÉNÉRATEURS DE GAZ

6.1. Les gaz.

Les principaux gaz employés comme atmosphère interne de certains tubes électroniques sont : l'argon, la vapeur de césium, l'hydrogène, la vapeur de mercure, le néon et le xénon.

Le césium a été traité au § 2,06 ; s'y référer.

6.11. Composition chimique des produits commercialisés. — Le tableau XXVIII indique la pureté atteinte par les produits commercialisés en France.

6.12. Propriétés physiques particulières. — Elles sont données dans le tableau XXIX.

6.13. Conditionnement et utilisation. — Tous ces produits, mercure excepté, sont livrés soit en ampoules de verre, scellées, de volume environ 1 litre, soit en bouteilles de 100 litres, la pression interne étant respectivement de 1 kg/cm² et 100 kg/cm² (env. 100 bar).

Il est bien évident qu'avant d'introduire le gaz dans les enceintes des tubes électroniques, il est nécessaire de purger à fond toutes les canalisations qui relient ces enceintes aux récipients contenant les gaz, par exemple en y faisant un vide poussé.

En ce qui concerne spécialement l'hydrogène, un procédé couramment employé pour introduire ce gaz dans une enceinte consiste à munir celle-ci d'une canalisation obturée à son extrémité libre par une membrane de palladium. Ce métal est bien connu pour laisser diffuser à chaud (vers 300°C) l'hydrogène, à l'exception de tout autre gaz. Il suffit donc de chauffer cette membrane à l'aide d'un chalumeau alimenté en hydrogène pour que le gaz, après avoir été enflammé, traverse la membrane et puisse pénétrer dans l'enceinte.

Tableau XXVIII. — Gaz pour atmosphère interne.

Gaz	Désignation commerciale	Pureté garantie
Argon (A)	Argon 99,999 5	A ≥ 99,999 5 % O ₂ < 5 vpM (1) H ₂ O < 5 vpM
	Argon (2) 99,999	A ≥ 99,999 %
Hydrogène (H ₂)	Hydrogène 99,999 5	H ₂ > 99,999 5 %
Mercure (2) (Hg)		Hg ≥ 99,999 %
Néon (2) (Ne)	Néon 99,9	Ne ≥ 99,9 %
Xénon (2) (Xe)	Xénon 99,9	Xe ≥ 99,9 %
	Xénon 99,95	Xe ≥ 99,95 %

(1) vpM = volume par million.
(2) Les impuretés contenues dans ces produits varient d'une fourniture à une autre et aucune indication générale ne peut être donnée ; par contre l'analyse peut être fournie avec chaque lot particulier.

Tableau XXIX. — Propriétés physiques des gaz pour atmosphères internes.

Produit	Densité à la pression atmosphérique à 0 °C	Tension de vapeur en fonction de la température	Températures à la pression atmosphérique		Premier potentiel d'ionisation V	Conductivité thermique à 0 °C cal. cm ⁻¹ . s ⁻¹ . deg ⁻¹
			de solidification °C	d'ébullition °C		
Argon	1,783 7 g/litre	cf Form. E 228	- 186	15,68	3,89. 10 ⁻⁵
Hydrogène	0,089 88 g/litre		- 257	- 252	13,527	32,7. 10 ⁻⁵
Mercure	13,546 g/cm ³		- 38,87	+ 356	0,024 8 à 0 °C (état liquide)
Néon	0,900 3 g/litre		- 246	21,47	1,844. 10 ⁻⁵ à 400 °C (état gazeux)
Xénon	5,851 g/litre	- 108	12,08	10,92. 10 ⁻⁵ 1,24. 10 ⁻⁵

Tableau XXX. — Prix (en 1967) de gaz pour atmosphère interne.

Gaz	le litre	les 20 litres	les 50 litres	les 100 litres
Argon				
99,999				120 F
99,999 5		100 F	200 F	350 F
Hydrogène				
99,999 5				60 F
Néon				
99,9		100 F	200 F	350 F
Xénon				
99,9	85 F			
99,95	150 F			

6,14. Prix. — Tableau XXX.

6,2. Les générateurs de gaz.

6,21. Généralités. — Ces générateurs sont utilisés pour créer, à l'intérieur d'une enceinte préalablement mise sous bon vide et le plus souvent scellée, une pression donnée d'un gaz choisi. Ils font partie des éléments internes de certains tubes électroniques : redresseurs de courant, thyratrons ou régulateurs à gaz, tubes transformateurs d'images, convertisseurs d'énergie, etc. Ils doivent pouvoir libérer le gaz qu'ils sont censés fournir et celui-là seulement à un stade déterminé du processus de fabrication des tubes. Ils ne doivent donc pas être dégradés par les opérations antérieures du processus et doivent être rendus actifs par un procédé aussi simple que possible : effet Joule par exemple.

6,22. Types de générateurs couramment employés.

● Un premier type est constitué par une petite ampoule en verre contenant le gaz à libérer. Cette ampoule, fixée lors du montage à l'intérieur de l'enveloppe du tube électronique, est fêlée à l'instant voulu, relâchant ainsi le gaz qu'elle contient.

La fêlure peut être provoquée par un choc mécanique (bille frappant l'ampoule grâce aux forces d'inertie, ou grâce à des forces magnétiques et, dans ce cas, la bille doit être magnétique).

Il est possible d'obtenir également la fêlure en faisant une rayure sur l'ampoule, créant une amorce de rupture, et de faire passer à l'endroit de cette rayure un petit fil électrique relié à deux sorties de courant de l'enveloppe. L'échauffement du fil, par effet Joule, entraînera la rupture de l'ampoule. Ce dernier moyen est fréquemment employé pour les générateurs de mercure ; ce métal est introduit en quantité dosée sous forme liquide dans l'ampoule, celle-ci étant préalablement vidée de gaz.

● Un second type de générateur se présente sous une forme analogue aux getters : une gouttière métallique contient un ou plusieurs corps chimiques qui, à chaud, en se décomposant ou en réagissant les uns sur les autres, libèrent un gaz donné.

Pour exciter ce type de générateur, il suffit de le chauffer à la température d'amorçage de la réaction chimique, en utilisant par exemple l'effet Joule, comme pour les getters.

Il existe des générateurs de mercure, de césium, de potassium, d'hydrogène, etc., basés sur ce principe.

Leur composition exacte est souvent un secret de fabrication ; elle doit être telle que des gaz non désirés n'apparaissent pas lors de l'activation du générateur. Aussi celui-ci possède-t-il souvent des éléments *getterisants* associés, chargés de purifier le gaz que l'on veut obtenir.

6,3. Les réservoirs de gaz.

Ces réservoirs sont généralement chargés de maintenir une pression gazeuse donnée dans l'enveloppe d'un tube électronique à atmosphère gazeuse.

Une utilisation connue est la régulation de pression d'hydrogène dans les thyratrons à hydrogène. Dans ce cas, le réservoir est constitué par un hydrure métallique qui se décompose et se recompose suivant la température et la pression d'hydrogène de l'ambiance. Il est donc possible, en faisant varier la température, de modifier la quantité d'hydrogène libérée ou bien réabsorbée. Les métaux les plus employés sont le titane et le zirconium.

Ils désorbent à peu près totalement l'hydrogène qu'ils peuvent contenir respectivement à 500 °C pour le titane et 800 °C pour le zirconium. En dessous de 500 °C (800 °C), ils réabsorbent l'hydrogène qui les baigne.

La réalisation pratique de tels réservoirs consiste à utiliser du ruban ou de la poudre de titane (ou de zirconium) enfermé dans un récipient, par exemple en nickel, ce récipient n'étant pas étanche à l'hydrogène. Un filament chauffant du type de ceux utilisés pour chauffer les cathodes thermoélectroniques (cf § 1,33) permet de mettre le réservoir à la température désirée.

Pour remplir le réservoir, il suffit de le placer dans une ambiance gazeuse d'hydrogène et de le chauffer puis de le refroidir plusieurs fois ; le titane (ou le zirconium) est alors partiellement transformé en hydrure.

Pour éviter l'opération de remplissage il est également possible d'utiliser directement l'hydrure de titane (ou de zirconium).

7. POUDRES LUMINESCENTES

7,1. Définition. Généralités. — Un corps est dit *luminescent* lorsqu'il émet de la lumière sans être chauffé. La luminescence apparaît lorsque le corps reçoit une énergie dite *d'excitation*. Il existe différents types de luminescence, correspondant à différents modes d'excitation, et, en électronique, seule la *cathodo-luminescence* est intéressante puisque le bombardement électronique est la source d'énergie d'excitation.

L'émission de lumière s'appelle *fluorescence* pendant la durée de l'excitation, et *phosphorescence* si elle se prolonge après cessation de l'excitation. Cette prolongation s'appelle *rémanence* et peut, pour certaines substances, durer jusqu'à plusieurs jours.

Toutefois, l'intensité lumineuse ne reste pas constante et décroît plus ou moins rapidement.

7,2. Composition chimique et caractéristiques principales. — Une normalisation établie aux Etats-Unis par le *Jedec Electron Tube Council* classe les différents produits d'après leurs caractéristiques et donne leur composition chimique. Le tableau XXXI est un extrait de cette normalisation.

7,3. Prix. — En 1967, les prix des poudres varient de 200 F/kg pour les poudres les moins chères, à 2 000 F/kg pour les plus chères (type P. 22).

La willemite coûte environ 300 F/kg.

Tableau XXXI. — Poudres luminescentes.
D'après la norme du Jedec Electron Tube Council (U. S. A.).

Type	Composition des éléments de base	Activateur	Couleur		Durée de rémanence (2)	Longueur d'onde de la sensibilité maximale nm	Utilisation
			de fluorescence	de phosphorescence			
P. 1(1)	Silicate de zinc	manganèse	jaune-verte	jaune-verte	moyenne	523	tubes oscillographiques et radar
P. 2	Sulfure de zinc	cuivre	jaune-verte	jaune-verte	moyenne	492	tubes oscillographiques
P. 3	Silicate de zinc-béryllium	manganèse	jaune-orange	jaune-orange	moyenne	600	
P. 4	Sulfure de zinc, ou sulfure de zinc-cadmium	argent	blanche	blanche	faible	460	tubes télévision en noir et blanc
P. 5	Tungstate de calcium		bleue	bleue	faible	420	tubes oscillographiques pour enregistrements photographiques
P. 7	Sulfure de zinc	argent	blanche	jaune-verte	composante bleue : faible composante jaune-verte : longue	440	tubes oscillographiques et radar
	Sulfure de zinc-cadmium	cuivre					
P. 11	Sulfure de zinc	argent	bleue	bleue	faible	460	tubes oscillographiques pour enregistrements photographiques
P. 12	Fluorure de zinc-magnésium	manganèse	orange	orange	longue	590	tubes radar
P. 14	Identique à P. 7		bleue	jaune-orange		440 et 600	tubes radar
P. 15	Oxyde de zinc		verte	verte		400	tubes oscillographiques pour enregistrements photographiques
P. 16	Silicate de magnésium et de calcium	cérium	bleue	bleue	courte à très courte	380	tubes oscillographiques pour enregistrements photographiques
P. 21	Fluorure de magnésium		rouge-orange	rouge-orange	moyenne	610	tubes radar
P. 22	<i>rouge</i> : phosphate de zinc ou vanadate d'yttr.	manganèse europium	rouge			aux alentours de 500	tubes pour télévision en couleurs
	<i>vert</i> : silicate de zinc ou sulfure de zinc et de cadmium	manganèse	verte				
	<i>bleu</i> : sulfure de zinc		bleue				
P. 25	Silicate de calcium	plomb, manganèse	orange	orange	moyenne	610	tubes radar
P. 26	Fluorure de zinc		orange	orange	très longue	590	
P. 27	Phosphate de zinc	manganèse	rouge-orange	rouge-orange	moyenne	635	tubes moniteurs pour télévision
P. 28	Sulfure de zinc	argent, cuivre	jaune-verte	jaune-verte	longue	550	tubes radar

(1) Ce produit est plus particulièrement connu sous le nom de WILLEMITE.

(2) La durée de rémanence est mesurée entre l'instant où cesse l'excitation et l'instant où la luminosité descend en dessous de 10 % de sa valeur initiale ; elle est appréciée comme suit :

> 1 s : très longue ; 100 ms à 1 s : longue ; 1 ms à 100 ms : moyenne ; 10 μ à 1 ms : faible ; 1 μs à 10 μs : courte ; < 1 μs : très faible.