

50376  
1991  
4

67 878

5037  
1991  
4

# THESE

N° d'ordre 683

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE  
LILLE  
FLANDRES-ARTOIS

en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

Spécialité : SPECTROCHIMIE

par

Lionel MONTAGNE

## ROLE LIANT DES PHOSPHATES CONDENSES DANS LES COMPOSITES CERAMIQUE-METAL ; APPLICATION AU SYSTEME ALUMINE-NICKEL



Soutenu le 31 janvier 1991 devant la commission d'Examen

Membres de Jury : MM.	A. ROUSSET	Président - Rapporteur
	F. WALLART	Rapporteur
	R. ERRE	Examineur
	L. FROUIN	Examineur
	C. PLARD	Examineur
	P. VAST	Examineur
	M. WARTEL	Examineur
Mme	D. BRANDOVA	Membre Invité
M.	V. SPACEK	Membre Invité

Cette étude a été supportée par la Direction des Etudes et Recherches d'Electricité de France, du centre de Recherches des Renardières.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Messieurs C. PLARD et C. OBERLIN, du Département Applications de l'Electricité, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Je leur exprime ma plus vive reconnaissance.

Je remercie Monsieur CARPENTIER, du réseau Novélect, pour le soutien constant qu'il nous a apporté dans le déroulement de cette étude.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Appliquée, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, que dirigent Messieurs les Professeurs P. VAST et G. PALAVIT.

Je remercie Monsieur le Professeur VAST de m'avoir accueilli dans son laboratoire et je lui suis infiniment reconnaissant de la formation scientifique et pédagogique dont il m'a fait bénéficier.

Je remercie sincèrement Monsieur le Professeur G. PALAVIT de m'avoir fait bénéficier de sa compétence. Qu'il soit assuré de ma reconnaissance.

Monsieur le Professeur A. ROUSSET, Directeur du Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques de l'Université de Toulouse (CNRS), me fait beaucoup d'honneur en acceptant de juger ce mémoire. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de mon plus grand respect.

Je remercie également Monsieur le Professeur F. WALLART, du Laboratoire d'Applications des Spectroscopies Infra-rouge et Raman (CNRS) de l'Université de Lille, Délégué Régional à la Recherche et à la Technologie du Ministère de la Recherche, Chargé de Mission aux relations industrielles du CNRS, d'avoir accepté de juger ce travail. Qu'il soit assuré de ma respectueuse considération.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur R. ERRE, du Centre de Recherches sur les Solides à Organisation Cristalline Imparfaite (CNRS) d'Orléans, pour avoir accepté d'examiner ce travail, et pour m'avoir apporté toute sa compétence lors de l'étude XPS présentée dans ce mémoire. Qu'il soit assuré de ma plus vive reconnaissance.

Je suis également très honoré de compter Monsieur L. FROUIN, Docteur-Ingénieur, du Département Synthèse Minérale de la Société Rhône-Poulenc, parmi les membres du jury de cette thèse. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma reconnaissance.

J'adresse mes remerciements à Monsieur C. PLARD, Ingénieur du Département Applications de l'Electricité du Centre de Recherches des Renardières de la Société Electricité de France, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au Jury.

Je remercie également Monsieur le Professeur WARTEL, Directeur du Laboratoire de Chimie Marine de l'Université de Lille, pour avoir accepté de juger ce travail. Je le prie de trouver ici l'expression de mon plus profond respect.

Je suis très honoré de compter parmi les membres du Jury Madame D. BRANDOVA et Monsieur V. SPACEK, Docteurs à l'Institut de Technologie Chimique de l'Université de Pardubice (Tchécoslovaquie). Je les remercie vivement d'apporter leur caution scientifique à ce travail.

Je remercie sincèrement Messieurs les Professeurs J.C. DAUPHIN, J.M. LEROY, G. MAIRESSE, M. MORCELLET, B. THIERRY et Monsieur D. LE MAGUER, pour leur bienveillante aide technique et pour m'avoir fait bénéficier de leur expérience. Qu'ils soient assurés de ma plus vive reconnaissance.

Que tous les membres du Laboratoire de Chimie Appliquée soient assurés du plaisir que j'ai eu à travailler avec eux. Je suis très reconnaissant de l'aide spontanée qu'il m'ont apportée au cours de ce travail. Je remercie plus particulièrement Madame N. COQUEMAN et Monsieur E. DEMOLLE pour l'aide technique qu'ils m'ont procurée.

Je remercie chaleureusement Madame SAINLEGER, qui s'est chargée de l'impression de ce mémoire.

# SOMMAIRE

## **PREMIERE PARTIE:**

### **UTILISATION DE PHOSPHATES CONDENSES COMME LIANTS D'OXYDES**

<b>INTRODUCTION</b> .....	5
<b>I. LE COACERVAT DE MANGANESE-SODIUM: MILIEU DISPERSANT ET AGENT LIANT D'OXYDES</b> .....	13
I.1. Les coacervats de polyphosphates .....	15
I.1.1 les coacervats	
I.1.2 les coacervats de polyphosphates	
I.1.3 le coacervat de manganèse-sodium: préparation, formulation	
I.2. Le coacervat de manganèse-sodium: milieu dispersant .....	19
I.2.1 viscosité du coacervat de manganèse-sodium	
I.2.2 approche par calorimétrie de la conformation des polyphosphates en solution concentrée	
I.3. Le coacervat de manganèse-sodium: agent liant .....	26
I.3.1 évolution thermique du coacervat de manganèse-sodium	
I.3.2 identification du mécanisme d'hydrolyse	
I.3.3 le coacervat de manganèse-sodium: une nouvelle voie de préparation de trimétaphosphate de manganèse-sodium	
I.3.4 réactivité potentielle du coacervat de manganèse-sodium	
<b>II. LE COACERVAT DE MANGANESE-SODIUM: AGENT LIANT DE L'ALUMINE</b> .....	49
II.1 Réactivité du métaphosphate de sodium avec l'alumine .....	52
II.2 Réactivité du coacervat de manganèse-sodium avec l'alumine .....	60
II.2.1 le système $CMnNa/Al_2O_3$ avec $Al_2O_3/P_2O_5=0,75$	
II.2.2 le système $CMnNa/Al_2O_3$ avec $Al_2O_3/P_2O_5=4$	
<b>III. LE COACERVAT DE MANGANESE-SODIUM: AGENT LIANT DE L'OXYDE DE NICKEL</b> .....	81
III.1 Réactivité du métaphosphate de sodium avec NiO .....	83
III.2 Réactivité du coacervat de manganèse-sodium avec NiO .....	89
<b>CONCLUSION</b> .....	109

## **DEUXIEME PARTIE :**

### **APPLICATION A LA REALISATION DE COMPOSITES ALUMINE-NICKEL A LIANT FORMULE PAR LE PROCEDE DE COACERVATION DES POLYPHOSPHATES**

<b>INTRODUCTION</b> .....	113
<b>I. ELABORATION DES COMPOSITES</b> .....	119
I.1 Procédé d'élaboration .....	121
I.2 Réalisation des connexions froides.....	127
<b>II. INTERACTIONS DANS LE SYSTEME TERNAIRE ALUMINE / LIANT PHOSPHATE / NICKEL</b> .....	133
II.1 Réaction du système alumine-liant phosphaté avec le nickel .....	135
II.2 Microstructure du composite alumine-nickel .....	139
II.3 L'interface métaphosphates-nickel .....	148
II.3.1 étude par XPS	
II.3.2 étude par microsonde de Castaing	
<b>III. CARACTERISTIQUES DES COMPOSITES ALUMINE-NICKEL A LIANT PHOSPHATE</b> .....	165
<b>CONCLUSION</b> .....	179
 Annexe : Figures et tableaux de l'étude XPS.....	183

Nous présentons dans ce mémoire une étude du rôle liant de phosphates condensés dans l'élaboration de composites céramique-métal.

Ces phosphates condensés sont formulés par un procédé original : la coacervation.

Il consiste à précipiter un polyphosphate double par ajout d'une solution d'un sel de cation bivalent à une solution de polyphosphate de sodium.

Nous avons sélectionné pour ce travail le coacervat de manganèse-sodium.

La mise au point de ce nouveau liant a nécessité une approche physico-chimique du système coacervat / oxyde. La **première partie** de ce mémoire est donc consacrée à une étude du coacervat de manganèse-sodium (chapitre I), puis à sa réactivité avec l'alumine (chapitre II) et l'oxyde de nickel (chapitre III).

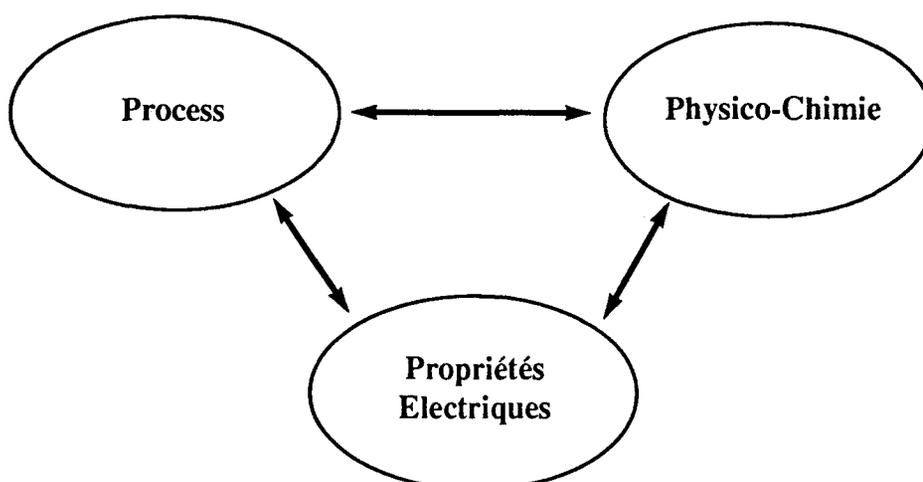
La **deuxième partie** présente l'application de la modélisation physico-chimique à la réalisation de composites alumine-nickel.

Ces composites sont destinés à l'obtention d'éléments chauffants par effet Joule, dont les caractéristiques sont une forte résistivité et un haut pouvoir dissipatif de l'énergie thermique.

Nous avons donc développé successivement dans la deuxième partie de ce mémoire :

- l'élaboration des composites alumine-nickel à liant phosphaté (chapitre I)
- les interactions entre les constituants (chapitre II)
- quelques caractéristiques électriques et mécaniques des composites (chapitre III).

Cependant, une synthèse permanente entre les trois points cités dans le schéma suivant a été nécessaire à la mise au point d'un tel matériau.



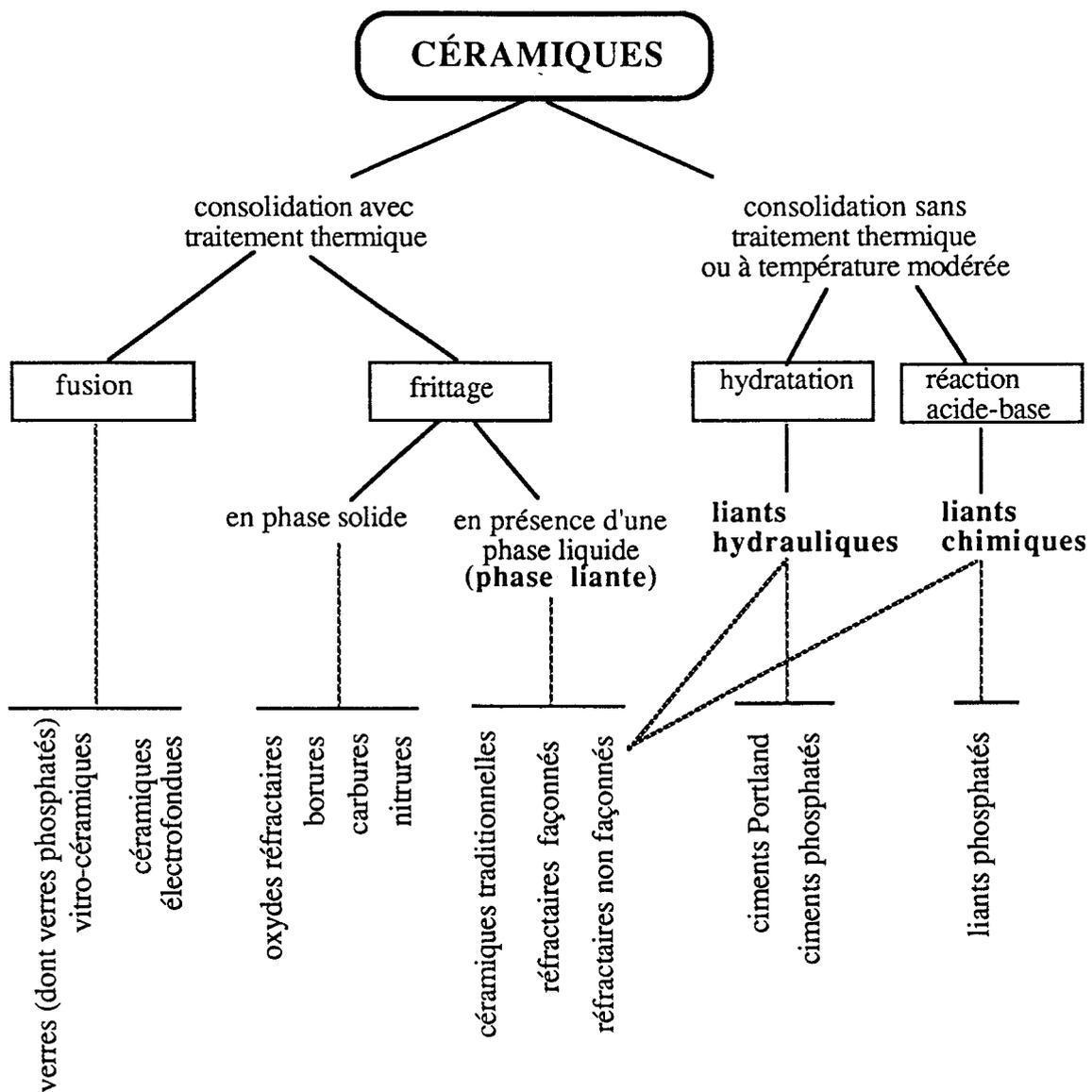
**PREMIERE PARTIE**

**UTILISATION DE  
PHOSPHATES CONDENSES  
COMME LIANTS D'OXYDES**

# INTRODUCTION

L'élaboration des céramiques et composites-céramiques est actuellement un domaine de recherches important compte tenu du développement des céramiques avancées dans la technologie moderne.

Comme le décrit le schéma ci-dessous, l'élaboration des matériaux céramiques fait généralement appel à un traitement thermique, à l'exception toutefois des liants hydrauliques et chimiques qui constituent les ciments et bétons.



La densification à haute température peut passer par une étape durant laquelle le matériau est complètement fondu; on obtient au refroidissement les verres, vitro-céramiques et céramiques électro-fondues selon le degré de cristallisation du produit final.

Mais la majorité des produits céramiques est élaborée par frittage. Il consiste à densifier un ensemble de poudres précurseurs par l'intermédiaire d'un traitement thermique au cours duquel ce système de particules tend vers une compacité maximale, c'est-à-dire un état de porosité nulle. Le frittage peut se faire selon deux mécanismes principaux:

- le frittage en phase solide
- le frittage en présence d'une phase liquide

Dans le cas du frittage en phase solide, la microstructure du matériau évolue par des mouvements de diffusion, ou par modification des pressions de vapeurs au voisinage des joints de grain. Il concerne entre autres les oxydes super-réfractaires, les nitrures, les carbures, les borures, ou les siliciures.

A la température de frittage en phase liquide, les particules solides sont en présence d'une phase liquide qui les mouille et les infiltre. Dans ce cas, la tension de vapeur au niveau des joints de grain est inférieure à celle en surface des grains. Cette différence de pression provoque une condensation de liquide au joint de grain et un rapprochement des grains par fluage visqueux. La force motrice de ce processus est la tension superficielle qui agit comme une membrane élastique tendue entre les grains et tendant à les rapprocher.

Si le liquide devient vitreux après refroidissement, la cohésion est assurée par l'adhérence des deux phases: le verre joue alors le rôle de liant. La plupart des produits céramiques traditionnels et des réfractaires façonnés contiennent un liant vitreux.

D'autre part, si le liquide réagit avec la phase solide au cours du frittage, les mécanismes se compliquent par des dissolutions et reprécipitations avec ou sans apparition de nouvelles phases solides. Ces dernières joueront à leur tour le rôle de liant, ou au contraire diminueront la tenue mécanique de la céramique.

On conçoit donc l'importance des liants dans la technologie céramique. Leur rôle est d'assurer la cohésion et la tenue mécanique du produit à basse ou à haute température.

Les liaisons peuvent être fortes dans le cas des liants vitreux et des liants obtenus par réaction chimique, elles sont alors de type ionique. A l'inverse, les liaisons peuvent être relativement faibles dans le cas des liants hydrauliques pour lesquels il s'agit de liaisons hydrogène. Citons encore le cas des liants organiques, comme l'alcool polyvinylique, utilisés uniquement pour assurer la cohésion des crus et permettre leur manipulation. Les liaisons sont alors principalement de type Van der Waals.

Nous nous sommes intéressés à un type de liant particulier: les liants phosphatés.

Les liants phosphatés sont obtenus par une réaction de type acide-base de Brönsted entre un oxyde, à caractère basique plus ou moins prononcé, et un hydrogéné-phosphate acide. La réaction conduit à la formation d'un liant de type hydraulique ou chimique.

Il existe deux types de liants phosphatés :

i/ les ciments phosphatés sont généralement formés par réaction d'hydrogénophosphate d'ammonium avec de la magnésie. La cohésion est assurée par des orthophosphates hydratés, comme la Struvite  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  [1]. L'intérêt des ciments phosphatés est que la réaction conduit à une prise et un durcissement très rapides. Ils sont pour cette raison utilisés pour réparer les routes [2].

Signalons également le ciment obtenu par hydratation du phosphate tricalcique, qui n'est donc pas un liant par réaction chimique [3].

ii/ les liants phosphatés proprement dits sont généralement utilisés comme liants de réfractaires alumineux dans l'industrie sidérurgique [4]. Ils sont obtenus par réaction de l'acide phosphorique avec l'alumine. Mais la forte réactivité de l'acide phosphorique a conduit à lui substituer le phosphate d'aluminium, moins acide. D'autres précurseurs sont également utilisés, comme les chlorophosphates, les phosphates d'urée ou les phosphates de chrome.

L'alumine est l'oxyde dont la réactivité avec l'acide phosphorique a été la plus étudiée. Il est admis que le durcissement est dû à la formation de  $Al(H_2PO_4)_3$  [5]. Celui-ci se condense à partir de  $250^\circ C$  pour conduire au métaphosphate d'aluminium, qui se décompose ensuite en  $AlPO_4$  à partir de  $700^\circ C$ . La liaison à haute température est donc assurée par  $AlPO_4$ .

Les principales caractéristiques des liants phosphatés sont les suivantes :

la porosité des réfractaires alumineux à liants phosphatés (15%) est plus faible que celle des réfractaires utilisant des liants à base de silice-alumine (17 à 19%), grâce à la présence de phases amorphes qui facilitent le retrait [6]. Ils sont en conséquence plus résistants à la corrosion par les laitiers [7], et présentent une meilleure résistance à l'abrasion [8]. Si la présence de ces phases amorphes augmente la tenue mécanique à froid, elle diminue par contre la tenue thermique de la liaison phosphate au-delà de  $1000^\circ C$  [9].  $AlPO_4$  ayant un plus faible coefficient de dilatation que la mullite, les réfractaires à liants phosphatés subissent donc moins de variations dimensionnelles que ceux à liants siliciés [10]. Par contre, les transitions de phase d' $AlPO_4$ , qui est isotypique à la silice, le rendent moins résistant aux chocs thermiques.

La première utilisation de métaphosphates alcalins comme liants de réfractaires a été mentionnée par Herold et Burst en 1947 [11]. Les polyphosphates de sodium sont depuis utilisés principalement comme liants de réfractaires basiques car ils sont moins acides que les phosphates d'aluminium [12,13], ce qui ralentit la prise du liant et conduit à de meilleures propriétés mécaniques à haute température.

Nous nous sommes proposés de développer de nouveaux liants phosphatés, basés sur des phosphates condensés.

Les phosphates condensés présentent l'intérêt de former aisément des phases amorphes qui facilitent le retrait de la céramique à une température modérée. Celui-ci se produit par un mécanisme de frittage en phase liquide, car il est bien connu que les métaphosphates fondus mouillent très bien les oxydes.

Le métaphosphate de sodium est un produit très peu coûteux, mais il fond dès 620°C, ce qui limite son intérêt comme liant à haute température. C'est pourquoi nous avons utilisé un métaphosphate mixte de sodium et de métal bivalent, dont la température de fusion est plus élevée, mais qui doit permettre un retrait à une température modérée, par un mécanisme de frittage en phase liquide.

Ce métaphosphate mixte est préparé en milieu aqueux par le procédé de coacervation [14]. Ce procédé consiste à précipiter le polyphosphate mixte à partir d'une solution de polyphosphate de sodium en y ajoutant un sel d'un cation bivalent.

A la suite d'un traitement thermique, les polyphosphates subissent de nombreuses transformations au cours desquelles ils peuvent réagir avec l'oxyde pour former le liant.

Les polyphosphates ont une chimie complexe, mais la richesse et la diversité des phases cristallisées ou vitreuses leur donnent un intérêt important comme précurseurs de liant.

La **première partie** de ce mémoire est articulée de la manière suivante :

Dans un premier temps, nous avons étudié le coacervat de polyphosphates utilisé comme précurseur de liant.

Ce rôle de précurseur est basé sur deux aspects complémentaires :

- dispersion de l'alumine dans la phase visqueuse qu'est le coacervat. Bien que des travaux récents utilisent le polyphosphate de sodium comme dispersant [15], le coacervat n'est qu'un support dans lequel est effectuée la dispersion de la poudre d'alumine. C'est pourquoi nous parlerons de **milieu dispersant**.

Le coacervat est un polyélectrolyte, les interactions avec les charges de surface de l'alumine sont donc importantes. L'efficacité du mélange alumine-coacervat, qui conditionne la bonne répartition du liant, est liée à des paramètres conformationnels des polyphosphates. C'est pourquoi nous avons mené une étude de la viscosité du coacervat. Les coacervats constituent un milieu très complexe, nécessitant plusieurs approches parallèles. Nous avons donc complété les mesures de viscosité par une approche calorimétrique de la relation température-conformation des chaînes de polyphosphates.

- transformations physico-chimiques du coacervat au cours d'un chauffage conduisant à la formation du liant à haute température. Le **rôle liant** des phosphates intervient par une réaction chimique, c'est pourquoi nous avons étudié en détail l'évolution thermique du coacervat pour évaluer la réactivité potentielle du coacervat vis-à-vis des oxydes.

Nous présenterons ensuite le rôle liant de ces coacervats vis-à-vis de deux oxydes ayant des caractères basiques différents : l'alumine et l'oxyde de nickel. Il sera détaillé au niveau de la réactivité du coacervat avec ces deux oxydes.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] - T. Sugama, L.E. Kukacka; *Cement and Concrete Research*, 13, 407-16 (1983)  
- R. Neiman, A. Sarma; *J.Dent. Res.*, 59, 9, 1478-85 (1990)
- [2] B. El Jazairi; *Concrete*, 09, 25-31 (1987)
- [3] H. Monna; *MRS Int'l Symp. on Adv. Mater.*, vol.13, 15-25 (1989)
- [4] J.E. Cassid; *Cer. Bull.*, 56, 640 (1977)
- [5] - A. Boulle, F.B. D'Yvoire; *C.R.*, 245, 531-4 (1957)  
- W.D. Kingery; *J. Am. Cer. Soc.*, 38, 8, 230-41 (1950)
- [6] P.K. Bhaumik; *Refract. J.*, 1, 6-11 (1981)
- [7] R.W. Wallace, E. Ruh; *J. Am. Cer. Soc.*, 50, 358 (1967)
- [8] C. Storey, J. Makenzie; *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 56, 14 (1957)
- [9] M. Palfreyman; *J. Am. Cer. Soc.*, 49, 638 (1970)
- [10] T.D. McGee, C.M. Dodd; *J. Am. Cer. Soc.*, 44, 277 (1961)
- [11] P.G. Herold, F.G. Burst; *Univ. Mo. Sch. Mines Metall. Bull., Tech. Ser.*, 18, 2, 1-34 (1947)
- [12] A.H. Foessel, W.S. Treffner; *Bull. Am. Cer. Soc.*, 49, 7, 652-7 (1970)
- [13] C. Allaire, M.A. Rigaud; *J. Am. Cer. Soc.*, 72, 9, 1698-703 (1989)
- [14] M. Draoui, G. Palavit, P. Vast; *Rev. Chim. Min.*, 22, 256 (1985)
- [15] M. Oumaloul, J. Jarrige, J. Mexmain; *Proc. 11th Riso Int. Symp. Met. and Mater. Sc.*, Ed. Riso Nat. Lab., 09 (1990)
- [16] R. Steinke, P.Newcomer, S. Komarnemi, R. Roy; *Mat. Res. Bull.*, 23, 13-22 (1988)

## Chapitre I

### LE COACERVAT DE MANGANESE-SODIUM :

#### MILIEU DISPERSANT ET AGENT LIANT

*Après avoir présenté le procédé de coacervation des polyphosphates, nous nous intéresserons à une formulation particulière : le coacervat de manganèse-sodium.*

*Le coacervat est un polyélectrolyte inorganique que nous utilisons pour enrober une poudre d'oxyde. La qualité de l'encapsulation dépend des paramètres reliés aux chaînes de polyphosphates. C'est pourquoi la relation conformation-température de ces polyphosphates a été suivie par viscosimétrie et par calorimétrie.*

*Dans le but de comprendre comment intervient le rôle liant du coacervat de manganèse-sodium, nous détaillerons son évolution thermique. Nous verrons que la réactivité du coacervat peut intervenir à la fois par une acidité de Brönsted et par oxo-acidité.*

## I.1. Définition des coacervats de polyphosphates

### I.1.1 Les coacervats

La coacervation fut définie en 1929 par Bungenberg De Jong et Kruyt [1] comme étant la séparation d'une solution de polyélectrolyte en deux phases. L'une, riche en colloïdes, constitue le coacervat ; l'autre, pauvre en colloïdes est le surnageant ou liquide d'équilibre.

Il existe deux types de coacervation: dans le cas de la coacervation simple, la formation du coacervat est obtenue par diminution de la solubilité du polyélectrolyte en ajoutant un électrolyte ou un autre solvant. Ces substances ont pour effet de diminuer l'affinité des groupements hydrophiles pour le solvant, ce qui provoque le rejet des molécules d'eau hors du polymère. La désolvatation conduit à la création de liaisons inter et intra moléculaires qui diminuent la solubilité du polyélectrolyte, le coacervat se sépare alors du surnageant.

La coacervation complexe est obtenue par l'interaction de deux polyélectrolytes de charges opposées. La réaction de coacervation se produit alors au voisinage du point isoélectrique de la solution initiale.

La différence de concentration en colloïde entre le coacervat et le surnageant détermine le degré de coacervation [2]. Ce degré de coacervation dépend de paramètres liés à la complexation des polyélectrolytes: pH, concentrations en polymère et électrolyte, force ionique du milieu, température...

La coacervation est un procédé actuellement employé essentiellement dans l'industrie pharmaceutique pour l'encapsulation de particules en suspension dans une solution aqueuse [3]. Le polyélectrolyte utilisé est alors un polymère organique comme la gélatine ou l'alcool polyvinylique. Cette méthode d'encapsulation est concurrente à d'autres procédés comme l'enrobage dans une suspension d'air (cyclones et lits fluidisés) ou l'extrusion. Des particules de diamètre compris entre 5 et 5000 $\mu\text{m}$  peuvent être encapsulées par coacervation. La limitation de ce procédé ne réside que dans la nécessité d'utiliser des poudres compatibles avec les conditions de coacervation (pH, solvant).

### I.1.2 Les coacervats de polyphosphates

Dans le cas des polyphosphates, seules des études de coacervation complexe avec de la gélatine et de la gomme arabique ont été déjà effectuées [4,5]. La faible longueur des chaînes de polyphosphates utilisées (18 unités) leur confère un poids ionique équivalent nettement inférieur à celui de la gélatine. Cela conduit à des degrés de coacervation relativement faibles, et ces coacervats mixtes sont de ce fait essentiellement constitués de gélatine [5].

Par contre, peu de travaux concernent les coacervats de polyphosphates obtenus par coacervation simple. Ce procédé n'a été utilisé que pour préparer des sels de polyphosphates à partir de solutions de polyphosphates de sodium, tels que les sels de calcium [6] de magnésium [7,8], ou d'aluminium [15].

Les coacervats de polyphosphates que nous avons utilisés pour ce travail sont préparés à partir de solutions de polyphosphates de sodium (sel de Graham). Le sel de Graham est, en effet, constitué d'un mélange de phosphates linéaires dont la longueur de chaîne moyenne, est de 25 unités "PO<sub>3</sub>" [9], elle peut varier selon la provenance commerciale. Il contient également, mais en proportions plus faibles, des espèces cycliques ou à plus courtes chaînes.

Le principe d'élaboration des coacervats de polyphosphates utilisés dans ce travail est décrit sur la figure I.1.

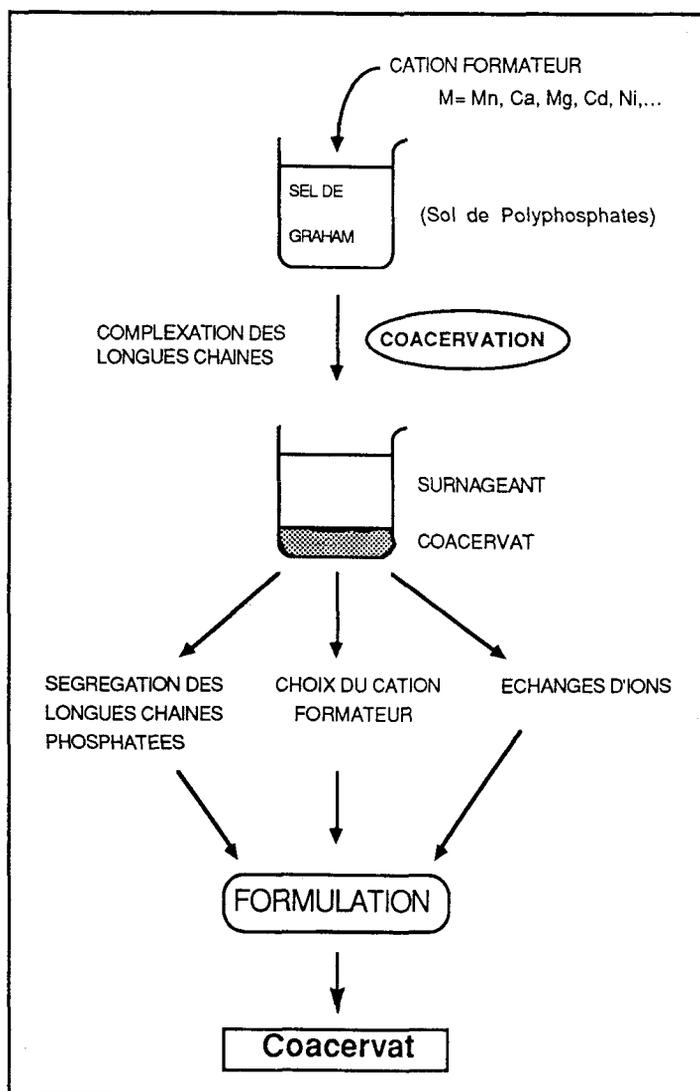


Figure I.1: Schéma du procédé de coacervation des polyphosphates

La réaction de coacervation est provoquée par addition à cette solution de sel de Graham d'une solution d'un cation bivalent ou multivalent appelé cation formateur. Le coacervat se forme instantanément et précipite en une phase huileuse qui se sépare d'un surnageant. Dans les conditions de pH et de concentrations utilisées, seules les longues chaînes de polyphosphates précipitent sous forme de coacervat [9,11]. Les chaînes phosphatées plus courtes et les cycles restent par contre dans le surnageant. La coacervation permet ainsi la ségrégation des longues chaînes phosphatées du sel de Graham initial.

De nombreux cations bivalents formateurs peuvent être utilisés : citons par exemple  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ . D'autres cations comme  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , forment également des coacervats mais pour des valeurs de pH permettant de se situer près du point isoélectrique de la solution, tout en évitant la précipitation des hydroxydes.

Les coacervats que nous utilisons sont constitués de polyphosphates doubles de sodium et du cation formateur. Ils sont alors nommés selon la nomenclature suivante: C''M''Na. C pour Coacervat, M pour le cation formateur, et Na pour sodium.

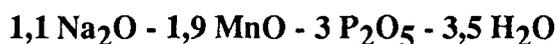
Signalons que la formulation des coacervats peut être également adaptée en réalisant après sa formation un échange entre les ions sodiums et d'autres cations tels que les ions magnésium par effet de sel. Cette méthode simple, décrite par Draoui [9,10], consiste à traiter un coacervat par une solution de chlorure de magnésium sous agitation vigoureuse. L'échange est progressif et quasiment total au bout de 20 heures.

Nous voyons donc que la coacervation est une méthode simple et rapide de formulation de polyphosphates. De plus, comme le sel de Graham est un produit de base très peu onéreux, les coacervats de polyphosphates présentent un intérêt industriel évident. Nous les proposons comme précurseurs de liants pour des céramiques; ils peuvent être utilisés en milieu aqueux, et évitent l'emploi de solvants organiques habituellement nécessaires pour les liants classiques utilisés comme additifs dans la technologie des céramiques.

### I.1.3 le coacervat de manganèse-sodium: préparation, formulation

Le coacervat de manganèse-sodium est préparé de la manière suivante: à une solution de polyphosphate de sodium (sel de Graham) de concentration (ramenée en " $\text{PO}_3$ ") de 3M -ce qui correspond en général à une concentration en sel de Graham de 0,5 M -, on ajoute sous lente agitation une solution 2M de sel de manganèse (chlorure ou nitrate). Le coacervat se forme instantanément et précipite en une phase huileuse de couleur rose. Le rapport de volume des solutions de sel de Graham/sel de manganèse est 2/1. Le phosphate est donc en excès puisque le rapport des unités phosphates/ $\text{Mn}^{2+}$  est de 3/1. Ces concentrations correspondent aux conditions minimales optimales pour approcher le point isoélectrique du mélange. Dans ces conditions, 80% des phosphates et du manganèse sont complexés pour former le coacervat.

Les analyses élémentaires effectuées sur le coacervat nous ont permis de déterminer la formulation suivante de coacervat de manganèse-sodium:



Cette formulation est reproductible.

Le sodium a été dosé par spectrophotométrie de flamme, le manganèse par absorption atomique et fluorescence X, les phosphates par précipitation du phosphate ammoniacomagnésien, et l'eau par thermogravimétrie [61]. Les dosages montrent que pratiquement tous les chlorures ou les nitrates du sel de manganèse restent dans le liquide surnageant.

L'originalité de cette procédure expérimentale par rapport aux coacervats décrits dans la littérature réside dans le fait que nous utilisons une solution **concentrée** de polyphosphates de sodium (3M en unités  $\text{PO}_3$ ). La réaction de coacervation est alors rapide, ce qui conduit par contre à une complexation incomplète des polyphosphates par le cation bivalent. Le rapport  $\text{M}^{2+}/\text{P}$  que nous obtenons est proche de 0,32, alors que l'utilisation de solutions de sel de Graham diluées (0,2M) conduirait à des rapports  $\text{M}^{2+}/\text{P}$  voisins de 0,5 [6,7]. Nous sommes donc amenés par cette procédure à obtenir des sels doubles de polyphosphates de sodium et du cation formateur.

Nous avons voulu, en effet, éviter d'utiliser les concentrations diluées des auteurs des références [6,7], car elles nécessiteraient des quantités d'eau très importantes, difficiles à mettre en œuvre en site industriel.

Nous avons par contre tenté de diminuer le rapport des unités phosphates/ $\text{Mn}^{2+}$  des solutions initiales, afin de diminuer le taux de sodium du coacervat. Pour cela, des solutions de chlorure de manganèse de concentrations croissantes (1,5M à 5,5M) ont été ajoutées à des solutions 3M (en unités  $\text{PO}_3$ ) de sel de Graham. La quantité de  $\text{Mn}^{2+}$  incorporée a été suivie par fluorescence X. La figure I.2 montre les rapports  $\text{Mn}^{2+}/\text{PO}_3^-$  obtenus en fonction de la concentration de la solution de chlorure de manganèse initiale. Nous remarquons que le rendement en manganèse dans le coacervat obtenu est bien maximal pour les concentrations retenues en sel de manganèse, soit une concentration de 2M. Compte tenu des coûts relatifs des sels de Graham et des sels de manganèse, nous avons pour la suite de ce travail retenu cette concentration "minimale" pour l'obtention de nos coacervats.

Le coacervat C Mn Na a un aspect huileux et possède une viscosité importante de l'ordre de 37 Pa.s. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi ce composé comme milieu de dispersion. En effet, il est possible d'y disperser des poudres de granulométrie et densité variables, d'où l'intérêt de notre procédé.

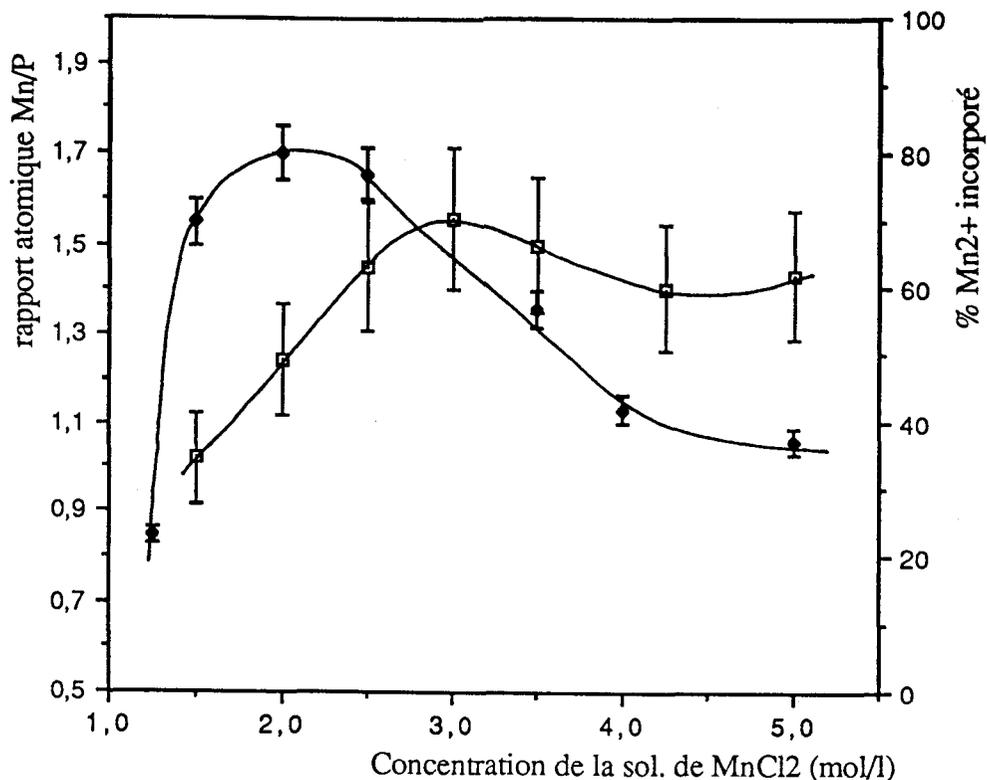


Figure I.2 : Rapport Mn/P et pourcentage de manganèse complexé en fonction de la concentration de la solution de chlorure de manganèse

## I.2 le coacervat de manganèse-sodium: milieu dispersant

Le coacervat est un polyélectrolyte, sa viscosité dépend donc non seulement des facteurs intrinsèques à son caractère polymérique, c'est-à-dire la température, la concentration et la masse moléculaire, mais également de facteurs propres aux polyélectrolytes comme la densité de charge et la force ionique de la solution [17-18]. Cependant, comme les coacervats sont des milieux très concentrés, les paramètres conformation des chaînes et nature des interactions entre les chaînes et les contre-ions deviennent prépondérants [19].

C'est pourquoi nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'influence de la conformation des chaînes de polyphosphates sur la viscosité du coacervat de manganèse-sodium. Comme elle est très influencée par la température, la viscosité a été suivie en fonction de la température.

### I.2.1 Viscosité du coacervat de manganèse-sodium

#### a/ Partie expérimentale

Les mesures de viscosité ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre HAAKE RV100 à cylindres coaxiaux. L'espace annulaire entre les cylindres est de 5,8mm. Cette valeur, définie d'après les abaques du constructeur, permet d'obtenir un gradient de vitesse quasi-linéaire entre les deux parois des cylindres.

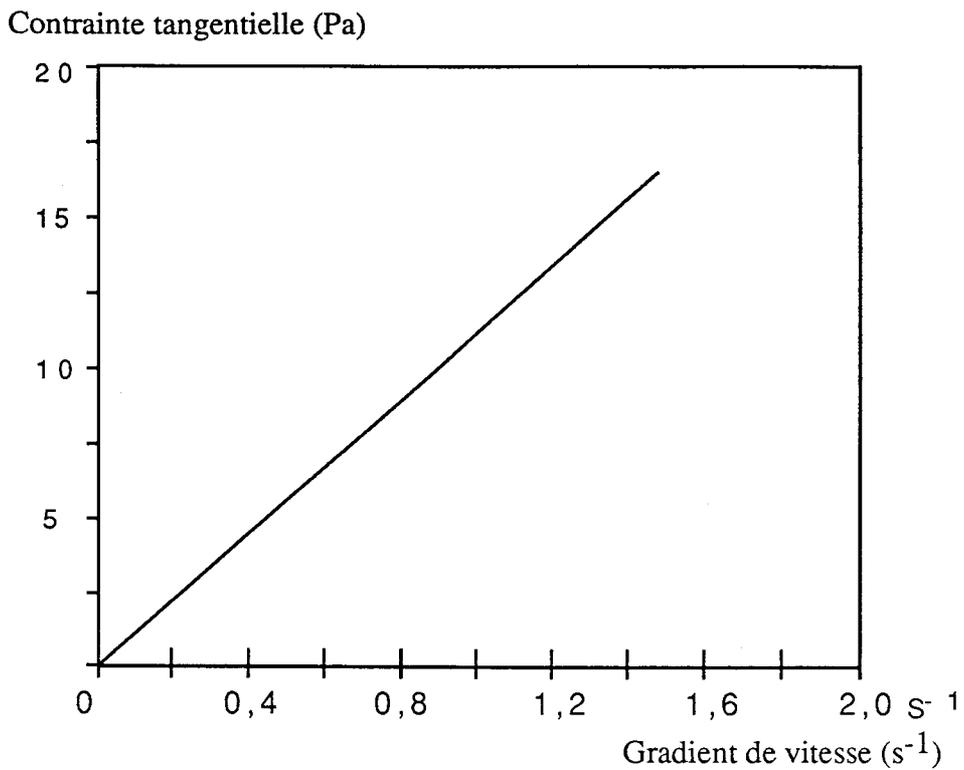


Figure I.3 : Courbe d'écoulement à 25°C du coacervat de manganèse-sodium

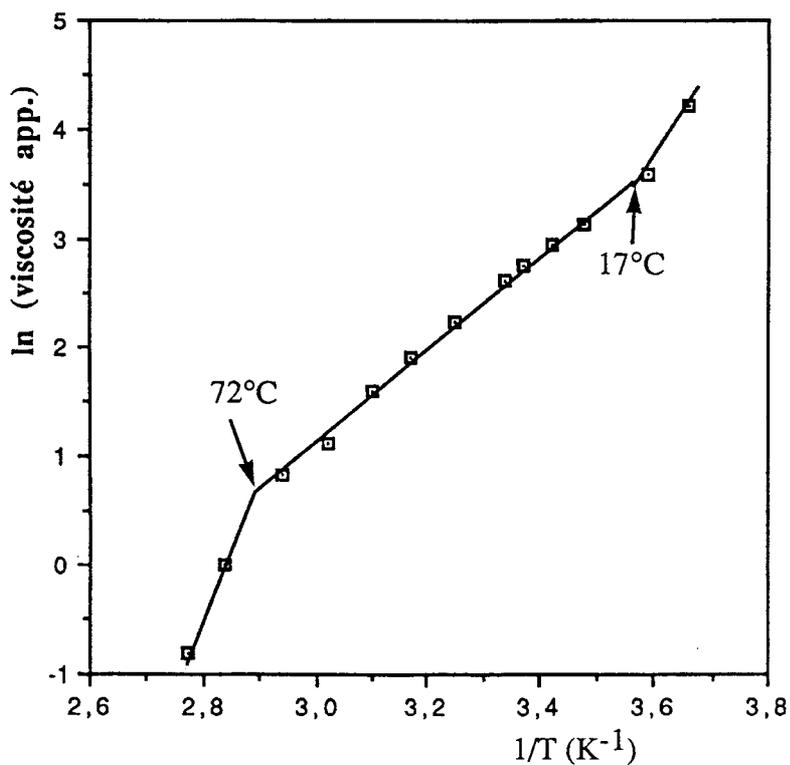


Figure I.4 : viscosité du coacervat de manganèse-sodium en fonction de la température

Les contraintes de cisaillements ont été enregistrées pour des vitesses de cisaillement du cylindre intérieur comprises entre 0 et 50 mn<sup>-1</sup>.

Afin d'homogénéiser complètement la texture du coacervat de manganèse-sodium et d'éliminer l'excès d'eau emprisonné lors de la précipitation du coacervat, celui-ci est préparé 48 heures avant la mesure de viscosité.

#### b/ résultats

La figure I.3 montre l'évolution de la déformation du coacervat en fonction d'une contrainte de cisaillement croissante. Cette mesure a été effectuée à température ambiante. La courbe contrainte-déformation étant linéaire, le coacervat a un comportement Newtonien. Sa viscosité apparente à température ambiante est de 37 Pa.s.

L'évolution de la viscosité en fonction de la température a ensuite été mesurée entre 0 et 90°C. La figure I.4 donne l'évolution de la viscosité apparente du coacervat selon le modèle d'Andrade:  $\ln\eta = E/RT$ .  $\eta$  est la viscosité apparente, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue. E est l'énergie d'activation d'écoulement. A titre de comparaison, l'énergie d'activation d'écoulement de l'eau est de 4,61 kcal/mole entre 0 et 20°C. Chaque point de la courbe I.4 est la moyenne de plusieurs mesures. La viscosité apparente de coacervat diminue de 74 à 0,04 Pa.s entre 0 et 90°C. L'énergie d'activation d'écoulement E montre deux transitions lorsque la température augmente: l'une à 17°C où elle passe de 10,6 à 8,6 kcal/mole, l'autre à 72°C où elle passe de 8,6 à 23,2 kcal/mole.

#### c/ Relation viscosité-conformation

Le caractère Newtonien du coacervat peut paraître au premier abord surprenant pour un polyélectrolyte. Mais, compte tenu des fortes interactions intramoléculaires, ces chaînes de polyphosphates en solution concentrée et acide sont fortement enroulées sur elles-mêmes, ce qui leur confère ce caractère Newtonien. Van Wazer a d'ailleurs exploité cette propriété des polyphosphates pour en calculer la longueur des chaînes [19].

La transition d'énergie d'écoulement observée à 17°C est probablement liée à la présence de plusieurs modes d'association polyphosphates-eau, mis en évidence par Bera dans le coacervat de calcium-sodium [20]. Etant donné que l'énergie d'activation d'écoulement est plus faible après cette transition, elle peut être attribuée à une diminution des interactions par liaisons hydrogène entre les polyphosphates et l'eau.

La transition à 72°C peut être interprétée par un changement de conformation des chaînes de polyphosphates. L'élévation de la température augmenterait l'ionisation des groupements phosphates, ce qui entraînerait un étirement des chaînes par répulsions électrostatiques. Ce phénomène conduit au passage d'une conformation de type "pelotes" des polyphosphates à une conformation de type "hélice". Ce type de transformation a déjà été mis en évidence dans le coacervat de calcium-sodium par des mesures de capacité calorifique à pression constante [21], par RMN du phosphore 31 et par spectroscopie Raman [22].

Il est probable que les transitions observées dans l'énergie d'activation d'écoulement soient également liées aux interactions polyphosphates - contre-ions. Ces interactions polyélectrolytes - contre-ions ont déjà été décrites dans les travaux de Manning [23], Strauss [24], Skerjanc [25]. Selon Weil [26], il existe deux types d'associations: les contre-ions en contact direct avec un ou plusieurs groupements chargés du polyion sont liés par des liaisons appelées "liaisons localisées", alors que les liaisons faisant intervenir des molécules d'eau sont appelées "liaisons territoriales". Ohashi [24,25] et Glonek [27] ont montré par chromatographie sur gel, potentiométrie et RMN du phosphore 31, que dans le cas de polyphosphates de magnésium, il existe un équilibre entre les liaisons territoriales et localisées, mais les liaisons territoriales sont majoritaires. Les cations magnésium sont alors entourés de quatre à six unités  $\text{PO}_3^-$ .

On conçoit donc que les interactions polyion - contre-ion sont importantes et interviennent dans la conformation des chaînes polyphosphatées. Cependant, il ne nous a pas encore été possible de définir pour le moment un modèle satisfaisant pour les coacervats, à partir des travaux existants car la concentration des polyphosphates est très importante dans le coacervat. Les interactions inter-chaînes sont alors très importantes et font intervenir des grandeurs d'excès non prises en compte par les auteurs qui utilisent des solutions très diluées.

Nous n'avons jamais trouvé de travaux relatifs à l'évolution de ces interactions polyion - contre-ion en fonction de la température. D'autre part, le facteur conformation est fortement lié à une variation de la température. C'est pourquoi nous avons complété cette étude de viscosité par une étude par voie calorimétrique afin d'obtenir des informations sur la conformation des polyphosphates en solution concentrée.

### I.2.2 Approche par calorimétrie de l'étude de la conformation des polyphosphates en solution concentrée.\*

*\*Nous remercions Monsieur le Professeur M. Morcellet, du laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'USTL, pour cette étude de calorimétrie*

Les chaleurs de réaction entre une solution de sel de Graham et une solution d'un sel de manganèse ont été mesurées à 25°C. L'influence du contre-ion du manganèse a été évaluée en utilisant une solution de chlorure puis de nitrate de manganèse.

Puis la chaleur de formation du coacervat de manganèse-sodium a été suivie en fonction de la température à laquelle est réalisée la réaction.

#### a/ Partie expérimentale

Les mesures calorimétriques ont été réalisées à l'aide d'un microcalorimètre différentiel SETARAM de type TIAN-CALVET.

Les cellules sont divisées en deux compartiments, de sorte que la réaction est provoquée par le mélange de deux solutions lors du basculement de l'appareil. Les mesures ont été effectuées entre 20 et 75°C.

Toutes les expériences ont été réalisées dans les conditions utilisées pour préparer le coacervat de manganèse-sodium:

- concentration en sel de Graham (Merck): 306,5g/l, c'est à dire 3M sur la base des unités de répétition phosphate (PO<sub>3</sub>).
- concentration en sel de manganèse: 2M
- rapport de volume des solutions de sel de Graham/ sel de manganèse: 2/1

b/ Résultats

- chaleurs de dilution à 25°C (tableau 1).

Le coacervat étant formé par mélange de deux solutions, la chaleur de réaction doit être corrigée des chaleurs de dilution respectives des deux solutions initiales.

La dilution du sel de Graham est endothermique, ce qui est généralement le cas pour une chaîne polymérique [28]. La dilution des chlorures et des nitrates est exothermique. Les résultats obtenus sont conformes aux données bibliographiques [29]. L'erreur relative sur nos mesures est de 3%

Sel de Graham (Par unité PO <sub>3</sub> )	0,217
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0,29
MnCl <sub>2</sub>	-2,12

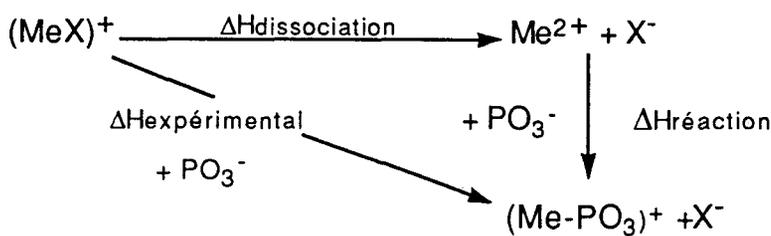
Tableau 1

- chaleurs de réaction sel de Graham - sel de manganèse à 25°C (tableau 2).

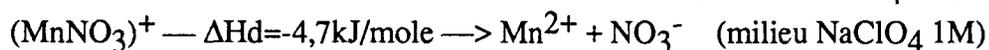
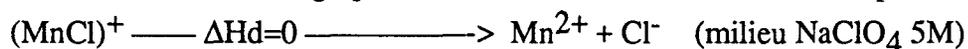
La chaleur de réaction varie considérablement selon la nature de l'anion associé au manganèse. Les variations vont de 1,1 à 1,45 kJ/mole entre un chlorure et un nitrate. Cette différence peut s'expliquer en supposant que la réaction de formation du complexe phosphate-métal nécessite au préalable la rupture d'un complexe métal-chlorure ou métal-nitrate de type (MeX)<sup>+</sup>, selon le schéma suivant :

Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8,05
MnCl <sub>2</sub>	6,6

Tableau 2



On trouve dans la bibliographie [29] les valeurs suivantes des enthalpies de dissociation:



Bien qu'on ne puisse pas utiliser directement ces valeurs (force ionique différente, influence du polyphosphate sur les coefficients d'activité, concentrations élevées), elles indiquent que la rupture préalable du complexe  $(\text{MnNO}_3)^+$  est plus endothermique que celle du complexe  $(\text{MnCl})^+$ . Dans notre cas, (milieu de force ionique environ 2,5M), la différence des  $\Delta H$  de réaction entre ces deux sels est de 1,2 kJ/mole de métal, ce qui correspond aux grandeurs données par la bibliographie.

- Influence de la température sur la réaction sel de Graham-nitrate de manganèse (figure I.5).

La réaction de formation de ce coacervat est de plus en plus endothermique lorsque la température augmente. Cette augmentation est assez régulière, sauf aux environs de 40°C.

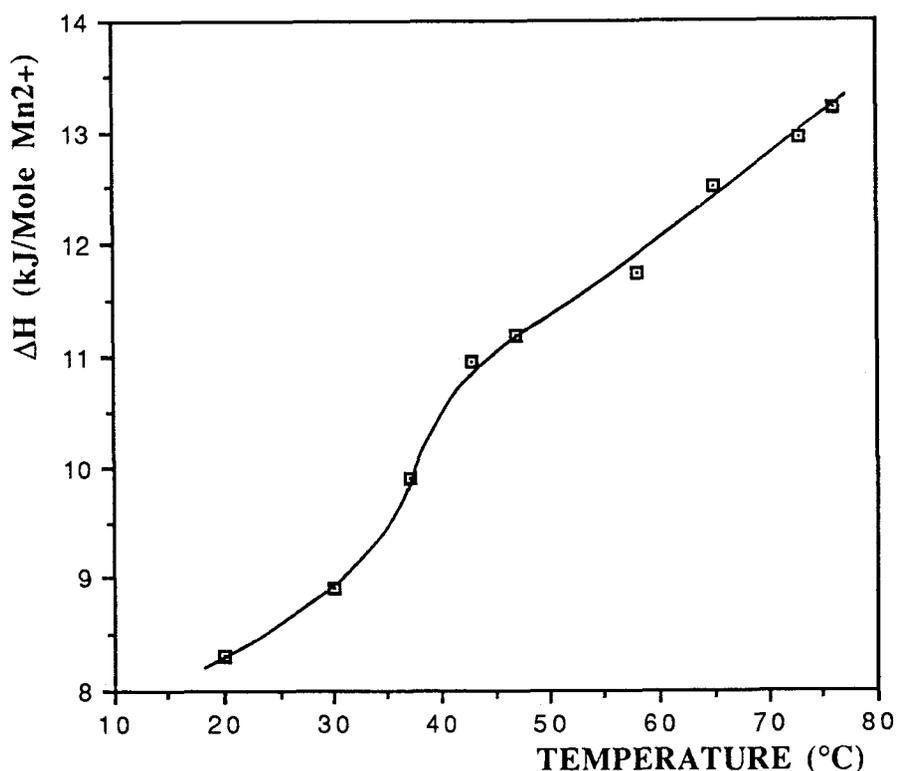


Figure I.5 : Enthalpie de formation du coacervat de manganèse-sodium en fonction de la température

### c/ Discussion

L'évolution de la chaleur de la réaction de coacervation en fonction de la température peut être interprétée par des modifications dans la conformation de la chaîne de polyphosphate: l'ionisation des fonctions P-O-H étant endothermique [29,30], elle est favorisée par l'augmentation de la température. Ceci entraîne un déplacement et une rigidification de la chaîne par effets de répulsions électrostatiques. Or on peut considérer que la formation de complexes implique la coordination d'au moins deux unités phosphates par ion métallique, celle-ci est donc plus difficile si la chaîne se rigidifie. L'enthalpie de formation du coacervat est donc liée à une augmentation de l'entropie du système.

D'autre part, d'après Morcelet et al [28], la dissociation de complexes métal-eau est endothermique. La coupure de liaisons polyphosphate-eau et métal-eau, qui accompagne la coacervation, est donc un facteur qui contribue à augmenter l'endothermicité de la réaction. L'augmentation de l'enthalpie de réaction avec la température peut donc refléter une perturbation des couches de solvation du polyphosphate initial et confirme l'importance de l'hypothèse conformationnelle.

Le tableau 3 donne les rapports manganèse/phosphates et la masse des coacervats élaborés à 20,40,60 et 80°C, selon le même mode opératoire que lors des expériences de calorimétrie. On constate que la quantité de manganèse complexé par les phosphates est indépendante de la température, mais que la masse de coacervat diminue lorsque la température augmente. Il est possible d'interpréter ces résultats en considérant que l'augmentation de température d'une part rigidifie les chaînes phosphatées, mais d'autre part modifie les sphères de solvation du cation  $Mn^{2+}$  et des chaînes polyphosphatées. Ce qui conduirait à une quantité d'eau intégrée dans le coacervat moins importante lorsque la température augmente.

Ce résultat est intéressant pour une application industrielle. En effet, ainsi que nous allons le développer dans la partie suivante, il est nécessaire d'éliminer la majeure partie de l'eau du coacervat avant son utilisation comme agent liant.

Température (°C)	masse (g) ±0,5	$Mn^{2+}/PO_3$ (rapport molaire) ±0,1
20	21,00	1,23
40	19,75	1,3
60	18,75	1,4
80	18,20	1,35

Tableau 3

### I.3. Le coacervat de manganèse-sodium: agent liant

#### I.3.1 évolution thermique du coacervat du CMnNa

L'utilisation du coacervat de manganèse-sodium comme liant implique la connaissance détaillée de son évolution en fonction de la température. Il est en effet primordial pour mettre au point ce liant non organique de céramique de déterminer quelles sont les espèces phosphatées présentes à chaque température et quels sont les phénomènes physicochimiques (fusion, transition de phase) susceptibles de se produire. De plus, la connaissance de l'évolution thermique du coacervat de manganèse-sodium permet d'appréhender sa réactivité potentielle vis-à-vis des oxydes utilisés pour l'élaboration d'un matériau, et donc d'adapter le procédé d'élaboration.

L'évolution thermique des coacervats de polyphosphates a fait l'objet de très peu de travaux. C. Morin [6] a étudié l'évolution thermique des polyphosphates alcalins et des coacervats de polyphosphates de calcium, et T. Kanazawa [32] l'évolution de coacervats de polyphosphates de magnésium. Cependant ces travaux ne concernent que des formulations de polyphosphates très pauvres en sodium. Leur comportement est donc nettement différent du coacervat de manganèse-sodium que nous utilisons.

Les travaux concernant les polyphosphates de manganèse associés à des cations alcalins ( $\text{Na}^+$  [33],  $\text{Li}^+$  [34],  $\text{Cs}^+$  [35],  $\text{Rb}^+$  [36]) donnent les diagrammes d'équilibre ainsi que la structure des composés formés dans ces systèmes. Cependant, ces travaux sont basés sur des mélanges de métaphosphate de manganèse et de métaphosphate alcalin, ils ne nous renseignent donc que partiellement sur l'évolution thermique des polyphosphates hydratés que sont les coacervats.

M. Draoui [9] a décrit l'évolution thermique du coacervat de manganèse-sodium de 20 à 500°C. Nous l'avons reprise et complétée entre 20 et 1300°C. L'analyse thermique nous a permis de déterminer les températures auxquelles se produisent des transformations. L'évolution structurale des espèces phosphatées a été suivie au moyen de la spectroscopie infra-rouge et de la radiocristallographie.

#### a/ analyse thermique

Le coacervat étant un polymère très hydraté, il est difficile de l'utiliser à l'état brut pour son analyse thermique, car les départs importants d'eau masquent les autres phénomènes thermiques. De plus, un phénomène de gonflement important est observé si le coacervat est chauffé rapidement. Pour ces raisons, le coacervat est séché sous vide avant les analyses.

L'analyse enthalpique différentielle a été utilisée de l'ambiante à 750°C, température limite de l'appareil utilisé (DSC 111 de Sétaram). Le coacervat de manganèse-sodium, séché sous vide, est placé dans un creuset en quartz. La vitesse de chauffe est de 5°/mn.

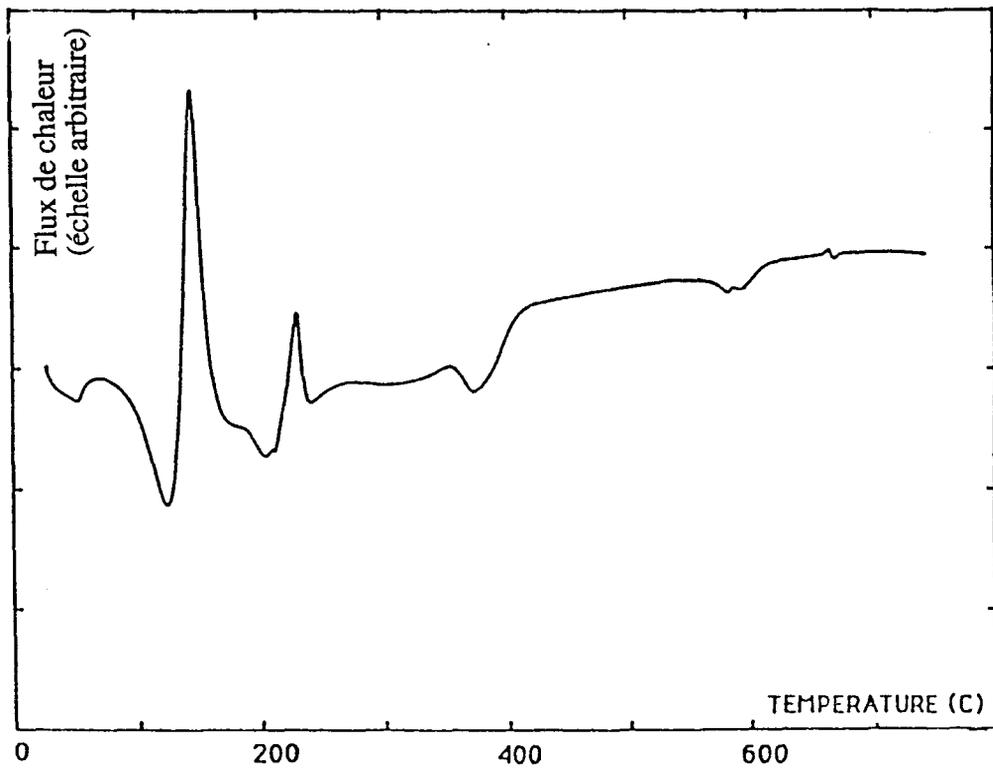


Figure I.6 : Analyse enthalpique différentielle du coacervat de manganèse-sodium

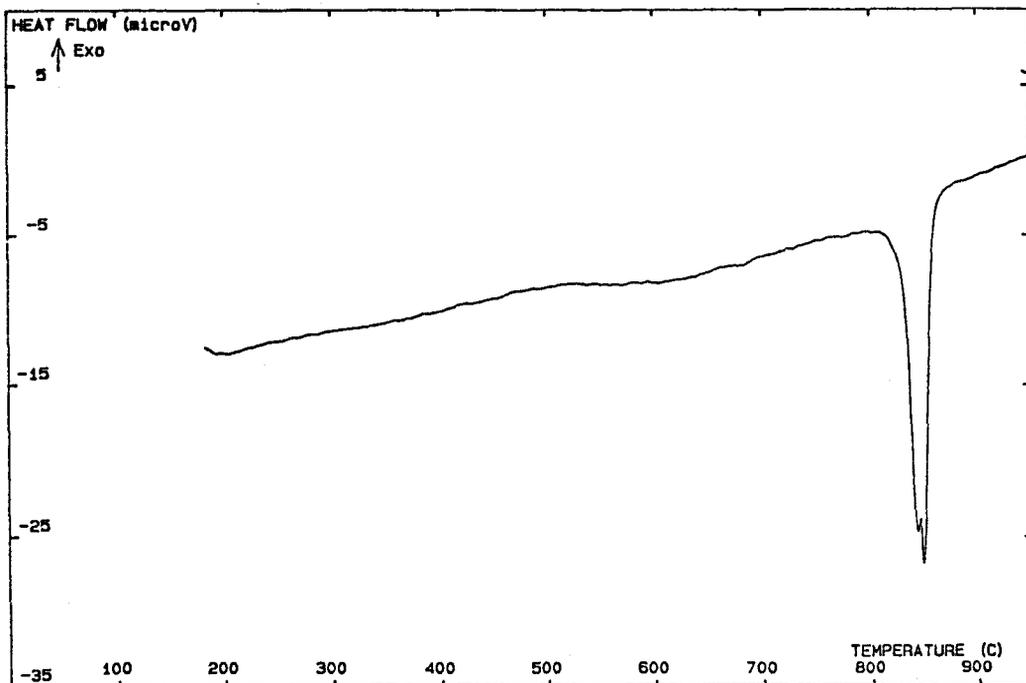


Figure I.7 : Analyse thermique différentielle du coacervat de manganèse-sodium

Les phénomènes suivants sont relevés sur le thermogramme (figure I.6): à 80°C se produit un phénomène endothermique, suivi à 130°C d'un phénomène exothermique intense. Un deuxième phénomène endothermique faible est détecté à 190°C, il est suivi à 220°C d'un phénomène exothermique. Puis deux phénomènes endothermiques se succèdent à 350 et 570°C.

Dans un deuxième temps, le coacervat est séché à 400°C durant 6 heures afin de le déshydrater complètement. On évite ainsi le gonflement du coacervat lors du départ de l'eau, il est alors plus aisé de déterminer son point de fusion par analyse thermique différentielle. Le coacervat séché à 400°C est placé dans un creuset en platine gainé de carbone. Le gainage évite le contact des phosphates fondus, très corrosifs, avec le platine. La vitesse de chauffage est 10°/mn. L'analyse est effectuée sous atmosphère d'argon pour éviter l'oxydation du carbone.

La figure I.7 montre le thermogramme obtenu. On retrouve le phénomène endothermique observé en analyse enthalpique différentielle à 570°C, mais étalé entre 520 et 600°C. Ceci montre que la quantité d'eau résiduelle dans le coacervat joue un rôle mineur dans son comportement thermique au delà de 400°C. La fusion se manifeste par un pic endothermique à 820°C. L'asymétrie de ce pic montre que deux phénomènes semblent se superposer à cette température.

b/ suivi par spectroscopie Infra-rouge de l'évolution thermique du CMnNa

Le coacervat de manganèse-sodium a été chauffé par intervalles de 100°C environ et maintenu 3 heures à chaque palier de température. A la fin du palier, le produit est prélevé, refroidi rapidement à température ambiante et broyé.

Les spectres infra-rouge sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (Perkin-Elmer M1710). L'échantillon est dispersé dans du KBr puis pressé sous forme d'une pastille.

A température ambiante (figure I.8a), le spectre infra-rouge du coacervat est caractéristique des polyphosphates [31,37-39]: le squelette  $(\text{PO}_3)_n$  est mis en évidence par deux fortes absorptions à 1300 et 1276  $\text{cm}^{-1}$  (vibrations de valence antisymétrique vs des groupements  $\text{PO}_2$ ), 1154 et 1095  $\text{cm}^{-1}$  (vibrations de valence symétrique vs des groupements  $\text{PO}_2$ ). Les vibrations de valence des groupements P-O-P des longues chaînes sont situées à 1040 et 887  $\text{cm}^{-1}$  (vas) et 778 et 717  $\text{cm}^{-1}$  (vs). Ces vibrations sont dédoublées à cause des interactions en milieu solide qui diminuent la symétrie et provoquent les levées de dégénérescence. Les bandes en-dessous de 700  $\text{cm}^{-1}$  sont les vibrations de déformations. L'attribution de ces différentes bandes est détaillée dans le tableau 4.

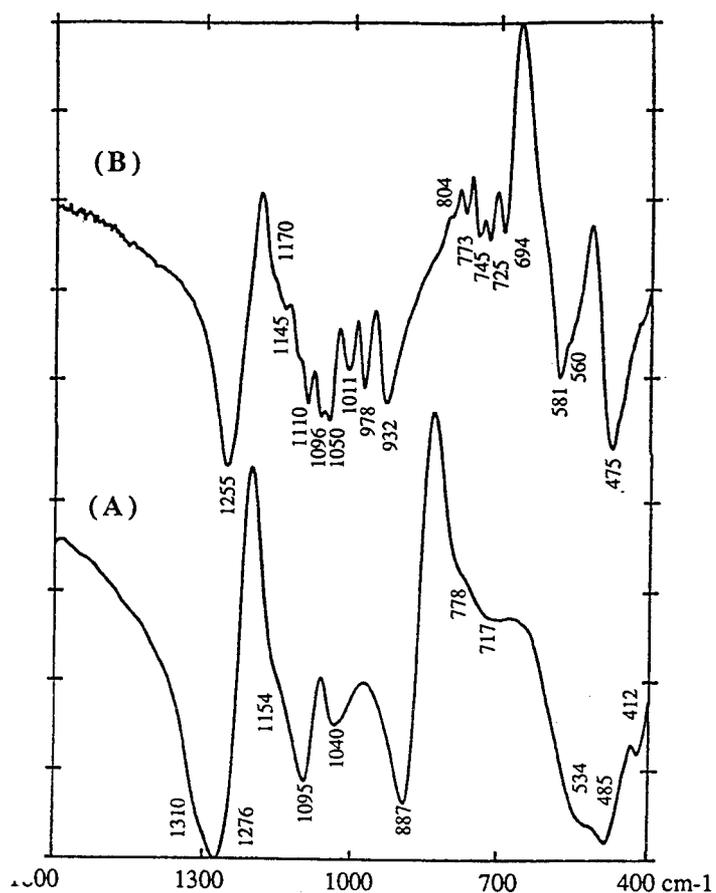


Figure I.8 : Spectres infra-rouge du coacervat de manganèse-sodium  
 A: à 20°C B: chauffé à 400°C

20°C	400°C	Attribution
1300	1255	Vas PO <sub>2</sub>
1276	1250	
1154	1170	Vs PO <sub>2</sub>
1095	1145	
	1095	
	1069	
	1050	
1040	1011	Vas POP
887	978	
	932	
778	804	Vs POP
717	773	
	745	
	725	
	694	
534	580	δ P-O
485	560	
412	475	

Tableau 4: attribution des bandes infra-rouge du spectre du coacervat de manganèse-sodium à 20°C et chauffé à 400°C

A 200°C, (figure I.9.a) la bande à 1270  $\text{cm}^{-1}$  disparaît, nous sommes donc en présence de phosphates moins condensés. Quatre absorptions larges sont présentes à 1213, 1096, 1004 et 913  $\text{cm}^{-1}$ . Il n'est pas possible de les attribuer à une espèce phosphatée précise, nous sommes probablement en présence d'un mélange.

Néanmoins, la forte intensité des bandes d'absorption des vibrations des groupements HOH dans la région des 3300  $\text{cm}^{-1}$  (vibration de valence) et 1640  $\text{cm}^{-1}$  (déformation) indique que des hydrates sont présents dans ce mélange [40].

La bande d'absorption à 2400  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de groupements OH liés à des phosphates [37]. Des phosphates acides constituent donc également ce mélange à 200°C. D'autre part, la bande à 718  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de la vibration de valence symétrique des liaisons P-O-P dans les phosphates à courtes chaînes de type pyro ou tripolyphosphate [31]. L'absence de bande dans la région 750-850  $\text{cm}^{-1}$  exclut la présence de tri ou tétramétaphosphates cycliques [31, 41].

Enfin, la largeur importante des bandes de vibration indique que ces composés sont probablement amorphes.

En conclusion, le spectre infra-rouge du coacervat chauffé à 200°C montre la présence d'un mélange d'hydrogénophosphates, hydratés, à courtes chaînes, et probablement amorphes. Seule la présence de pyro ou de tripolyphosphates est décelable. Les métaphosphates cycliques sont exclus. A cette température, les chaînes de polyphosphates sont donc hydrolysées.

Le spectre infra-rouge du coacervat chauffé à 400°C montre une forte absorption à 1264  $\text{cm}^{-1}$ , qui témoigne de la présence de chaînes phosphatées. Des recondensations se sont donc produites.

Toutes les absorptions sont très étroites et dédoublées: vas ( $\text{PO}_2$ ) à 1270 et 1264  $\text{cm}^{-1}$ , vs ( $\text{PO}_2$ ) à 1154 et 1096  $\text{cm}^{-1}$ , vas (POP) à 1003 et 930  $\text{cm}^{-1}$ , vs (POP) à 772 et 743  $\text{cm}^{-1}$ . Ces levées de dégénérescence montrent que les effets de site sont très importants, la cristallisation du produit n'est probablement pas achevée. La cinétique de cristallisation est donc un facteur important dans l'évolution thermique du coacervat de manganèse-sodium.

A 600°C et 700°C (figure I.9 a.b), le spectre infra-rouge se modifie à nouveau. Ce spectre, détaillé sur la figure I.8.b, est identique à celui du trimétaphosphate de manganèse-sodium décrit par Bukhalova [33]. Il présente une forte absorption à 1255  $\text{cm}^{-1}$  due aux vibrations de valence symétriques des groupements  $\text{PO}_2$  dans les phosphates condensés. Dans la région des vibrations symétriques  $\text{PO}_2$ , trois bandes sont relevées à 1095, 1069 et 1050  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que deux bandes plus faibles à 1170 et 1145  $\text{cm}^{-1}$ . Trois bandes sont également présentes dans la région des vibrations de valence antisymétriques des groupements P-O-P (932, 978 et 1011  $\text{cm}^{-1}$ ), et cinq dans la région des vibrations de valence symétriques des groupements P-O-P (804, 773, 745, 725, 694  $\text{cm}^{-1}$ ). Les vibrations de déformations se limitent à trois absorptions à 580, 560 et 475  $\text{cm}^{-1}$ .

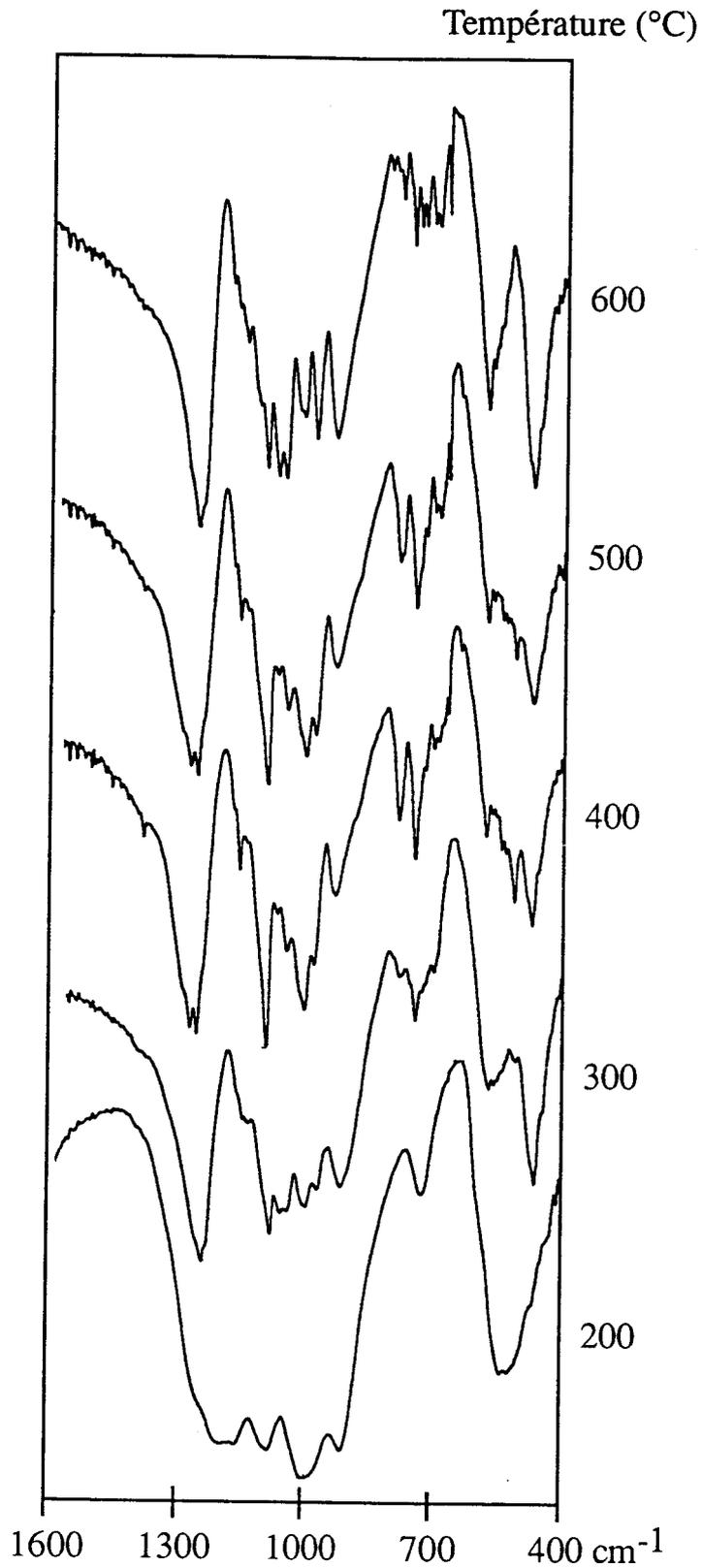


Figure I.9-a : Spectres infra-rouge du coacervat de manganèse-sodium chauffé entre 20 et 600°C

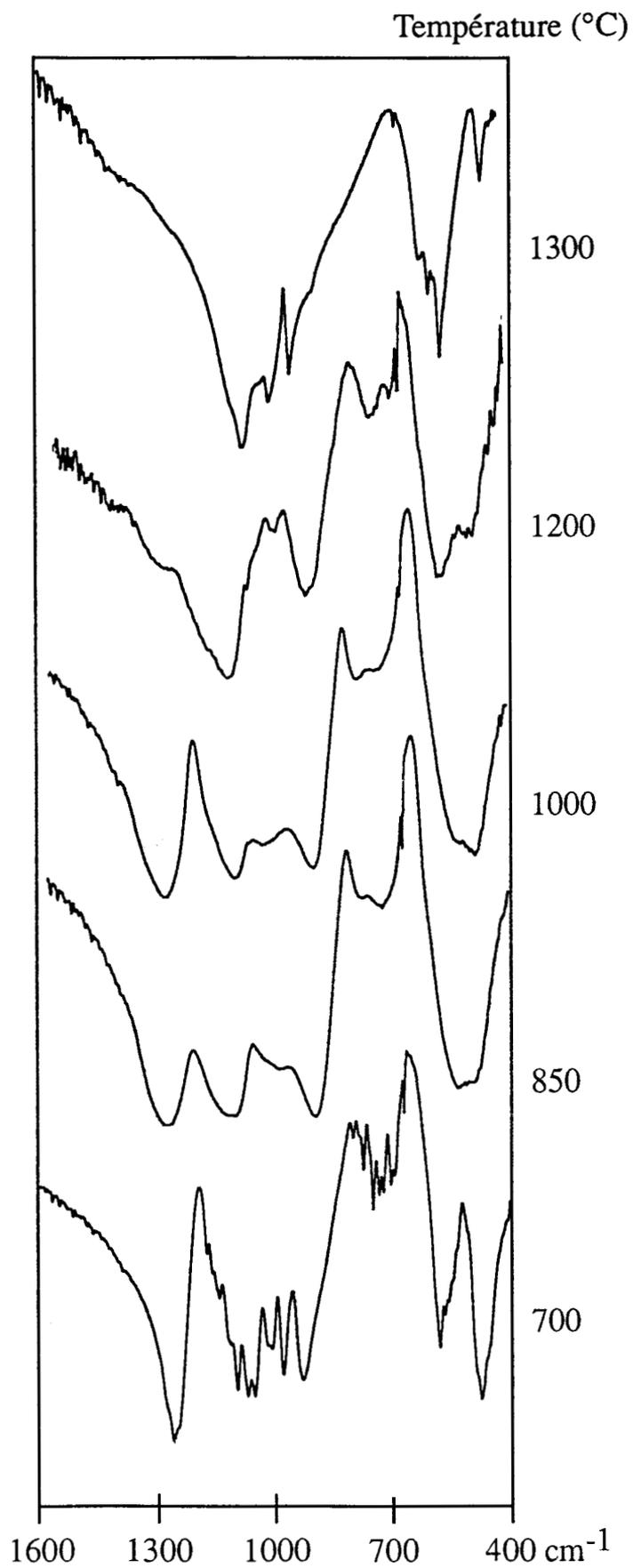


Figure I.9-b : Spectres infra-rouge du coacervat de manganèse-sodium chauffé entre 700 et 1300°C

L'absence de donnée cristallographique sur ce composé ne nous a pas permis d'attribuer ces vibrations à des modes précis. Toutefois, le rapport des intensités vs  $\text{PO}_2$  et vs P-O-P montre que ce composé est un métaphosphate linéaire [42]. L'attribution des raies du trimétaphosphate de manganèse-sodium est reportée dans le tableau 4.

A  $850^\circ\text{C}$  (figure I.9.b), les bandes d'absorption s'élargissent, le produit a fondu et s'est vitrifié au refroidissement. On retrouve exactement les mêmes bandes que dans le coacervat non chauffé. Le spectre est caractéristique de métaphosphates linéaires amorphes [41].

A  $1200^\circ\text{C}$ , le spectre contient des bandes à  $1100$ ,  $900$  et  $700\text{ cm}^{-1}$ . Elles sont caractéristiques des pyrophosphates [31].

A  $1300^\circ\text{C}$ , les fortes absorptions à  $1080\text{ cm}^{-1}$  et  $580\text{ cm}^{-1}$  sont les vibrations  $\nu_3$  et  $\nu_4$  de l'anion orthophosphate, de symétrie  $T_d$  [43]. Les bandes supplémentaires sont dues à des levées de dégénérescence [37].

c/ suivi par diffraction X de l'évolution thermique du coacervat de manganèse-sodium

Le coacervat de manganèse-sodium a été chauffé par paliers de  $100^\circ\text{C}$  environ et maintenu 5 heures à chaque palier de température. A la fin du palier, le produit est prélevé, refroidi rapidement à température ambiante et broyé. Nous avons enregistré leur diffractogramme à l'aide d'un diffractomètre Philips PW1010.

La figure I.10 montre les diffractogrammes obtenus à chaque température.

A  $20^\circ\text{C}$ , le coacervat est amorphe, aucune raie de diffraction n'est visible. Seule une raie du porte-échantillon en molybdène apparaît faiblement à  $2\theta=42^\circ$ .

A  $250^\circ\text{C}$ , une faible cristallisation est observée. Cependant la mauvaise résolution des pics de diffraction ne nous a pas permis de les attribuer à un composé défini. Dans le but d'améliorer la cristallisation du produit, et d'en observer la cinétique, il a été chauffé de manière prolongée à  $200^\circ\text{C}$ . Les résultats seront présentés dans la section I.3.2.

A  $340^\circ\text{C}$ , un produit cristallise. Les raies principales sont situées à  $22,8$ ,  $24,5$  et  $34,9^\circ$ . Elles correspondent aux distances interréticulaires du triméta-phosphate de manganèse-sodium  $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$  décrit par Bukhalova [33]. L'auteur a préparé ce composé par chauffage d'un mélange de métaphosphate de manganèse et de métaphosphate de sodium, il cristallise dans le système orthorhombique [33]. L'indexation complète des raies est reportée dans le tableau 5. Elle a été effectuée à partir du diffractogramme du coacervat chauffé à  $400^\circ\text{C}$  durant 72 heures, pour obtenir une bonne cristallisation du produit.

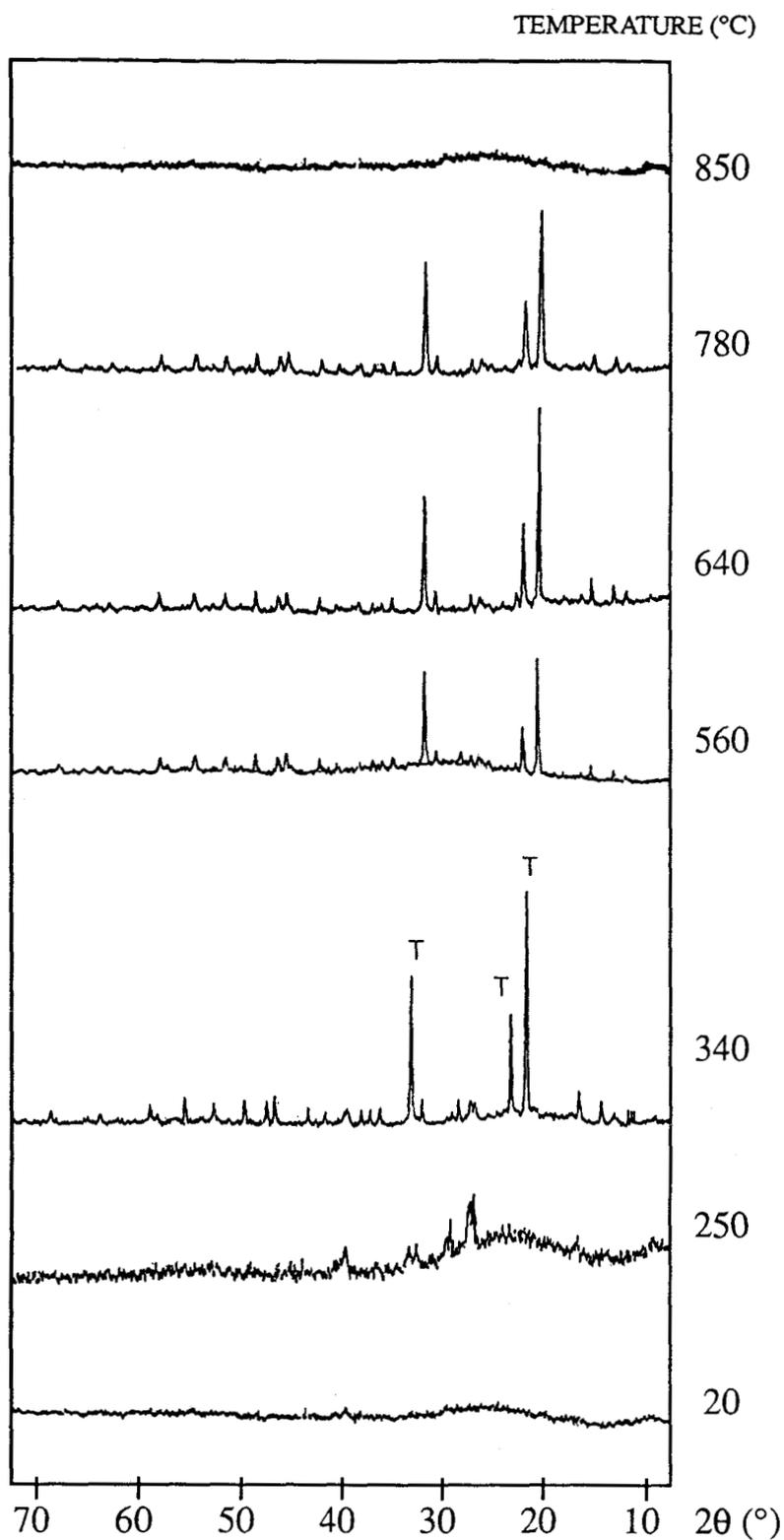


Figure I.10 : diffractogrammes X du coacervat de manganèse-sodium chauffé entre 20 et 850°C  
 T : trimétaphosphate de manganèse-sodium  $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$

La comparaison avec le trimétaphosphate proposé par Bukhalova montre que le produit issu du coacervat contient plusieurs raies supplémentaires que nous attribuons à la présence de métaphosphate de sodium, ou d'un métaphosphate double riche en sodium, dans le trimétaphosphate de manganèse-sodium. Elle proviendrait de l'écart de la formulation du coacervat par rapport à la stœchiométrie du triméta-phosphate. Les rapports Na/P et Mn/P dans le coacervat sont en effet proches de 0,37, alors qu'ils sont de 0,33 dans le trimétaphosphate de manganèse-sodium. Cette solution solide de métaphosphate de sodium dans le trimétaphosphate de manganèse-sodium a été observée également par Bukhalova [33].

De 340°C à 780°C, les diffractogrammes sont identiques à celui du trimétaphosphate de manganèse-sodium enregistré à 340°C.

Coacervat de manganèse-sodium chauffé à 400°C 6h			NaMn(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [33]	
2θ (°)	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	I/I <sub>0</sub>
13,8	6,41	10	6,65	10
14,8	5,98	15	5,98	20
<b>17,2</b>	<b>5,15</b>	<b>15</b>		
18,3	4,85	10	4,87	10
			4,01	25
22,8	3,89	100	3,87	100
24,5	3,65	35	3,62	35
25,2	3,53	10	3,51	10
<b>28,3</b>	<b>3,16</b>	<b>5</b>		
28,8	3,10	15	3,08	20
<b>30,2</b>	<b>2,95</b>	<b>15</b>		
<b>33,9</b>	<b>2,65</b>	<b>15</b>		
34,7	2,58	70	2,564	70
<b>38,3</b>	<b>2,47</b>	<b>10</b>		
<b>39,3</b>	<b>2,40</b>	<b>10</b>		
<b>40,3</b>	<b>2,23</b>	<b>5</b>		
<b>42,3</b>	<b>2,13</b>	<b>5</b>		
44,3	2,04	5	2,051	10
<b>46,2</b>	<b>1,96</b>	<b>10</b>		
49,6	1,83	15	1,839	20
50,4	1,81	20	1,819	20

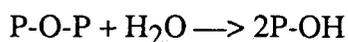
Tableau 5

#### d/ évolution thermique du coacervat de manganèse-sodium

Les résultats obtenus en analyse thermique, spectroscopie infra-rouge, et diffraction des rayons X, permettent de proposer l'évolution thermique suivante pour le coacervat de manganèse-sodium, résumée de manière synoptique dans le tableau 6:

- 80°C: le phénomène endothermique observé en AED correspond à une perte de masse en analyse thermogravimétrique. Il est attribué à un départ d'eau libre [9,20].

- 130°C: le spectre infra-rouge du coacervat chauffé à 200°C montre la présence de phosphates à courtes chaînes, voire d'orthophosphates. Ces produits sont des phosphates acides, ils sont donc issus de l'hydrolyse des chaînes de polyphosphates selon le mécanisme schématique suivant [6,9,20,32]:



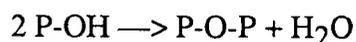
Le phénomène exothermique intense correspond donc à la libération d'énergie due à l'hydrolyse.

- 180°C: le deuxième phénomène endothermique coïncide avec une nouvelle perte de masse. Il est dû au départ d'eau liée aux polyphosphates par des liaisons hydrogènes [9,20].

- 220°C: le phénomène exothermique coïncide avec une cristallisation détectée en diffraction des RX. Il s'agit donc de la cristallisation partielle des produits d'hydrolyse. Cette cristallisation n'est pas complète puisque la ligne de base incurvée du diffractogramme indique la présence de phases amorphes.

- 350°C: le trimétaphosphate de manganèse-sodium est caractérisé par diffraction X. Mais le spectre infra-rouge à cette température est sensiblement différent de celui du trimétaphosphate présenté par Bukhalova [33]. Nous attribuons cette différence à une cristallisation incomplète car les fréquences de vibrations sont les mêmes, seules les intensités changent. Ceci montre l'importance du facteur cinétique sur l'évolution thermique du coacervat, car le spectre RX a été enregistré pour un produit chauffé deux heures de plus que celui dont le spectre infra-rouge a été analysé.

Le phénomène endothermique relevé en AED coïncide avec une perte de masse en thermogravimétrie [9,20]. Il se produit donc à cette température des recondensations des phosphates acides en trimétaphosphate de manganèse-sodium selon le schéma suivant:



Ce schéma, ainsi que celui de l'hydrolyse décrit plus haut, est très simplifié et ne correspond que globalement aux réactions qui se produisent effectivement. Ces réactions d'hydrolyse et de recondensation font intervenir des hydrates et des phosphates acides. Ils sont donc très importants pour comprendre les réactions avec l'alumine. C'est pourquoi ils seront détaillés dans le paragraphe I.3.2.

**EVOLUTION THERMIQUE DU COACERVAT  
DE MANGANESE-SODIUM  
du système 1,1Na<sub>2</sub>O-1,9MnO-3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

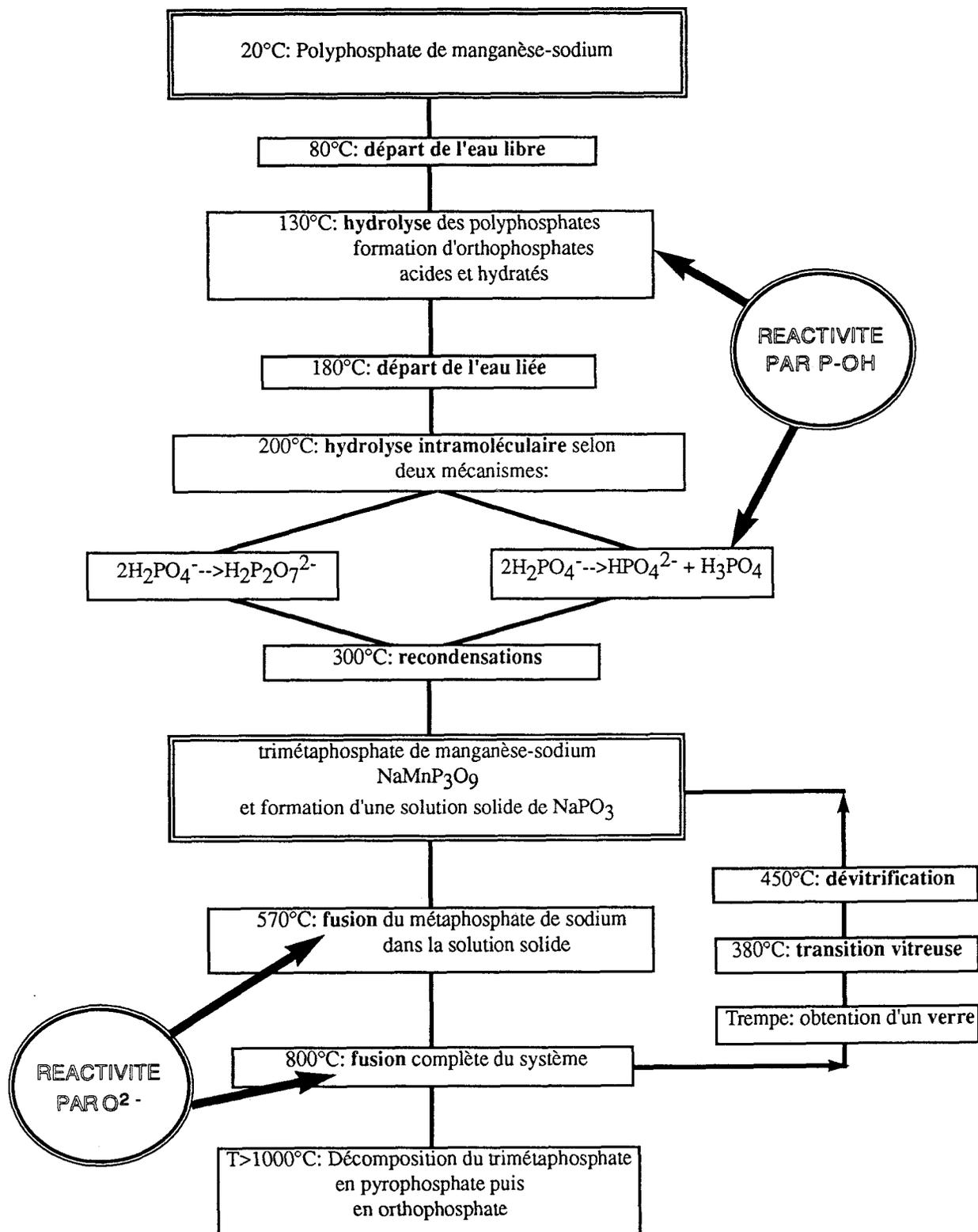
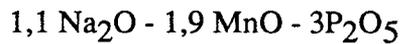


Tableau 6

- Entre 500 et 600°C, un faible phénomène endothermique est détecté sur les thermogrammes. Nous l'attribuons à la fusion du métaphosphate de sodium présent avec le trimétaphosphate de manganèse-sodium. Ce métaphosphate forme une solution solide avec le trimétaphosphate [33]. La formulation du coacervat est en effet légèrement excédentaire en métaphosphate de sodium par rapport au trimétaphosphate:



Elle correspond à 47,5% de  $\text{Mn}(\text{PO}_3)_2$  sur le diagramme de la figure I.11 [33].

- à 820°C se produit la fusion du trimétaphosphate de manganèse-sodium. Elle est décalée de 20° par rapport au diagramme à cause de la vitesse de chauffage. Le pic de fusion observé en ATD est dissymétrique, il est en effet possible qu'une partie du manganèse II s'oxyde en manganèse III lors du chauffage du coacervat, comme le témoigne la coloration violette du verre. Le liquide fondu se vitrifie aisément au refroidissement. Le verre montre une transition vitreuse, détectée par AED et dilatométrie, à 380°C; il se dévitirifie à 450°C en trimétaphosphate de manganèse-sodium.

- Au delà de 1100°C, le trimétaphosphate de manganèse-sodium se décompose avec évaporation de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Les métaphosphates commencent en effet à se décomposer à partir de 1000°C [44]. Cela conduit à la formation de pyrophosphates à 1200°C, puis d'orthophosphates à 1300°C, caractérisés par leur spectre infra-rouge.

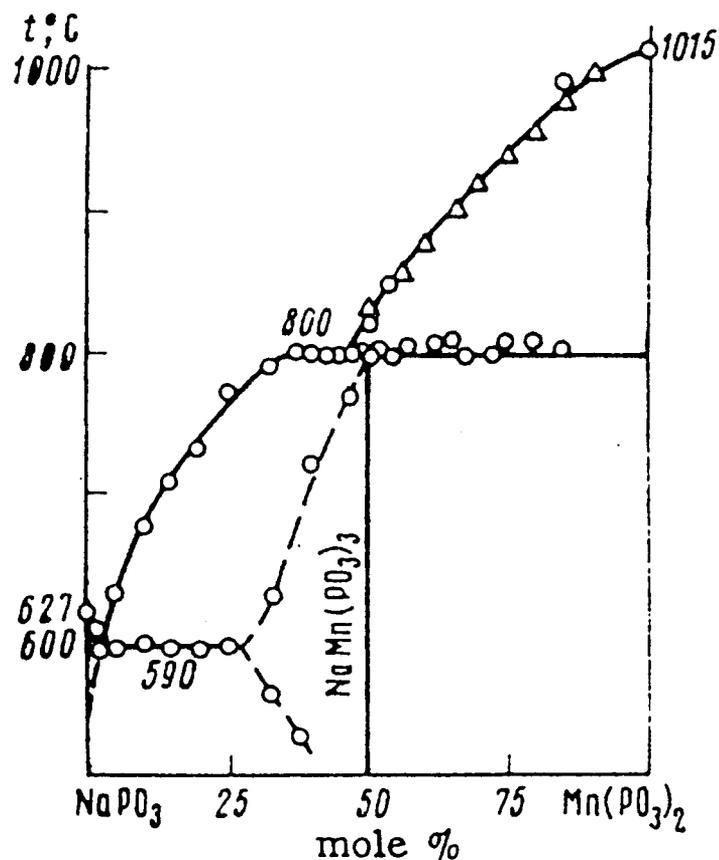


Figure I.11 : diagramme d'équilibre du système  $\text{NaPO}_3\text{-NaMn}(\text{PO}_3)_3$

### I.3.2 Identification du mécanisme d'hydrolyse du coacervat de manganèse-sodium

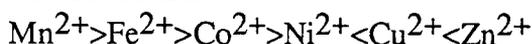
Nous avons vu que des phosphates acides et hydratés sont formés lors de l'hydrolyse à 130°C des polyphosphates. Ces espèces phosphatées sont très réactives vis-à-vis des oxydes. C'est pourquoi nous avons détaillé le mécanisme de leur formation. Auparavant, nous présentons une mise au point bibliographique de l'hydrolyse des phosphates en phase solide.

#### a/ mise au point bibliographique de l'hydrolyse intramoléculaire des phosphates

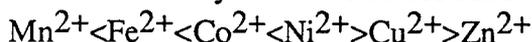
Le mécanisme d'hydrolyse des polyphosphates est complexe, il ferait intervenir dans certaines conditions un mécanisme radicalaire [45]. L'hydrolyse des polyphosphates en solution a été très étudiée, notamment par Watanabe [46,47], mais peu de travaux [6,48,49] ont été consacrés à l'étude de l'hydrolyse des polyphosphates à l'état solide. Contrairement à l'hydrolyse en solution qui donne préférentiellement des cycles et des chaînes courtes, l'hydrolyse des polyphosphates à l'état solide conduit à la formation d'ortho- ou de pyrophosphates acide du type mono- ou dihydrogénophosphates. Ces hydrogénophosphates sont de plus hydratés.

La réaction de l'eau avec les polyphosphates est une hydrolyse intermoléculaire. Une fois cette réaction achevée, un mécanisme d'hydrolyse intramoléculaire complexe peut apparaître en présence de phosphates hydratés, et conduire à des recondensations.

En effet, l'hydrolyse intramoléculaire, qui se produit lorsqu'un hydrate est chauffé, implique une réaction entre l'eau d'hydratation et le sel. Les réactions d'hydrolyse intramoléculaire dépendent principalement de la polarisation et des propriétés d'accepteur d'électrons du cation du sel. Ces propriétés sont fonction quant à elles de la taille et de la charge du cation. Ainsi, les rayons ioniques des cations de métaux de transition varient dans l'ordre suivant:



les chaleurs d'hydratations de ces cations varient alors en sens inverse:

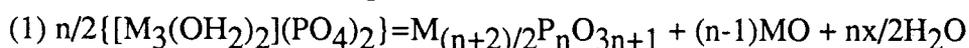


Une corrélation similaire existe entre la nature de ces cations et le degré d'hydrolyse intramoléculaire qu'ils sont susceptibles de subir [50].

Les orthophosphates hydratés sont les complexes aqueux contenant les plus fortes liaisons hydrogène [51], ils sont donc très sensibles à ces réactions d'hydrolyse intramoléculaire.

L.N. Shchegrov [52] propose les mécanismes d'hydrolyse intramoléculaire suivants:

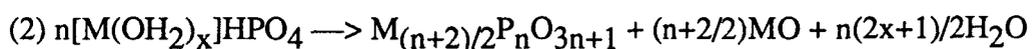
- pour les monophosphates hydratés, l'hydrolyse passe par une étape de condensation avec libération de l'oxyde correspondant:



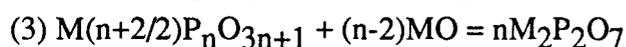
le degré de polycondensation maximum  $n$  est inversement proportionnel au rayon ionique du cation. Ainsi,  $n$  passe de 1 à 4 du manganèse au nickel.

- Dans le cas de monohydrogénophosphates, le schéma réactionnel est identique au

• Dans le cas de monohydrogénophosphates, le schéma réactionnel est identique au précédent:



Le taux de condensation est ici lié à l'énergie des liaisons hydrogène. Il ne dépasse pas les pyrophosphates dans le cas du calcium et du barium où l'énergie des liaisons hydrogène est inférieure à 40 kJ.mole<sup>-1</sup>. Par contre des tri, tétra et pentaphosphates ont été détectés pour les composés dont l'énergie des liaisons hydrogène est supérieure à 40 kJ.mole<sup>-1</sup> (CoHPO<sub>4</sub>. 1,5H<sub>2</sub>O, NiHPO<sub>4</sub>. 2H<sub>2</sub>O, SrHPO<sub>4</sub>. 0,1H<sub>2</sub>O). Lors du chauffage ultérieur, l'oxyde libéré réagit avec le phosphate condensé pour donner le pyrophosphate:



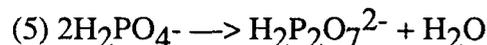
• L'hydrolyse intramoléculaire des dihydrogénophosphates nous intéresse plus particulièrement puisque ce sont les produits majoritaires issus de l'hydrolyse des coacervats de polyphosphates. Le schéma classique de réaction est le suivant:



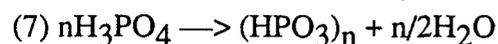
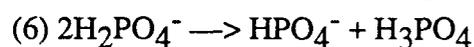
Dans un premier temps les hydrogénophosphates se déshydratent, puis se condensent en hydrogénépyrophosphates, le terme ultime est le métaphosphate M(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Cependant des études en chromatographie sur papier, analyse thermique et spectroscopie infra-rouge [53-56] ont montré que le mécanisme réel n'est pas aussi simple puisque des polyphosphates sont détectés intermédiairement.

L'hydrolyse intramoléculaire se produit en effet selon deux mécanismes concurrentiels: d'une part le dihydrogéné-phosphate peut se condenser en hydrogéné-pyrophosphate:



d'autre part, l'anion dihydrogéné-phosphate peut libérer de l'acide phosphorique, qui se condense aussitôt en acide métaphosphorique:



De nombreuses études ont montré que ces deux mécanismes se produisent en parallèle [57,58,59,12,13]. Certains facteurs favorisent cependant un mécanisme plutôt que l'autre. Ainsi, Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O chauffé à 10°/mn montre une libération d'acide phosphorique entre 175 et 195°C [14]. La diminution de la vitesse de chauffe à 2,5°/mn libère l'acide entre 265 et 315°C. Augmenter la vitesse de chauffe de Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O de 2,5 à 20°/mn augmente la quantité d'acide libéré de 0,5 à 20% (calculé en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) [13]. Ces réactions sont également influencées par la nature du cation.

Ainsi, bien que Mg(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, Mn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O et Cd(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O soient isostructuraux, leur produit de décomposition est le cyclotétraphosphate de magnésium, le cyclotétraphosphate de manganèse avec une petite quantité de polyphosphates de manganèse, et le polyphosphate de cadmium [57]. La décomposition thermique du dihydrogénophosphate de magnésium est donc décrite par le schéma réactionnel (5), alors que celle des dihydrogénophosphates de manganèse et cadmium est décrite par le schéma (6).

## b/ Identification du mécanisme d'hydrolyse intramoléculaire dans le cas du coacervat de manganèse-sodium

Un coacervat CMnNa a été placé à 150°C, et il a été analysé par diffraction X à intervalles de temps réguliers. Aucune cristallisation ne s'est produite après 200 heures (figure I.12).

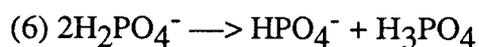
La température a alors été augmentée à 200°C. La figure I.12 montre les diffractogrammes obtenus. Une faible cristallisation se produit à cette température, deux pics sont relevés à 3,1 et 3,15 Å, mais leurs intensités sont trop faibles pour identifier le ou les produits présents.

Après 48 heures de chauffage à 200°C, deux nouveaux produits cristallisent: le trimétaphosphate de manganèse-sodium NaMnP<sub>3</sub>O<sub>9</sub> et le tripolyphosphate de manganèse-sodium NaMnP<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. Le tripolyphosphate disparaît ensuite. Après 200 heures de chauffage, le trimétaphosphate de manganèse-sodium est le composé majoritaire, le produit mal cristallisé cité plus haut est toujours présent.

Les spectres infra-rouge du coacervat chauffé à 200°C (figure I.13) confirment les résultats obtenus par diffraction X.

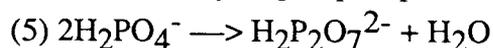
Le spectre du coacervat chauffé 23 heures à 200°C, fait apparaître une forte bande située à 1005 cm<sup>-1</sup>. Elle est attribuable à un monohydrogénophosphate, ou à un orthophosphate hydraté (les orthophosphates tribasiques ont en effet une bande d'absorption intense à 1050 cm<sup>-1</sup>, mais l'hydratation a pour effet de créer des liaisons hydrogènes, ce qui déplace la bande d'absorption des liaisons P-O vers les basses fréquences). A partir de 48 heures de chauffage à 200°C, le trimétaphosphate cristallise, il se caractérise notamment par la bande à 1250 cm<sup>-1</sup>.

Les deux réactions concurrentes de l'hydrolyse intramoléculaire des dihydrogénophosphates se révèlent donc: le schéma (6):



est mis en évidence par le premier produit qui apparaît mal cristallisé en diffraction X. Mais, comme il est stable jusque la fusion du coacervat à 820°C, il s'agit donc probablement d'un orthophosphate de manganèse-sodium. De plus, la présence de tripolyphosphate de manganèse-sodium montre que de l'acide phosphorique s'est dégagé (schéma (6)), et a conduit à des condensations en phosphates linéaires, conformément aux résultats de Dzyuba [57]. La présence dans les spectres infra-rouge du coacervat chauffé à 200°C d'orthophosphates di ou tribasiques confirme le mécanisme décrit par le schéma (6).

Le trimétaphosphate de manganèse-sodium est quant à lui issu des recondensations directes des dihydrogénophosphates selon le schéma (5):



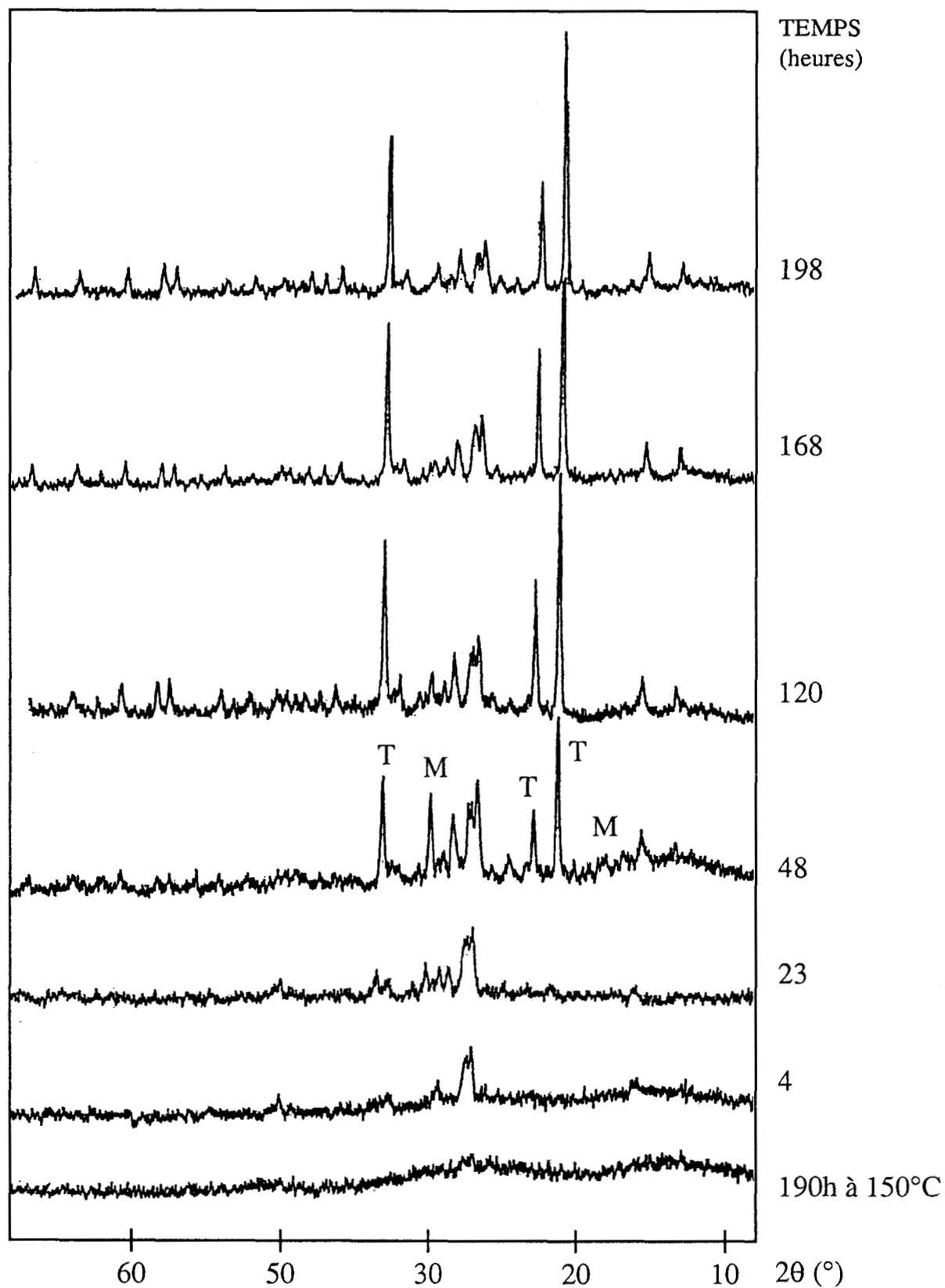


Figure I.12 :Diffractogrammes X du coacervat de manganèse-sodium chauffé à 150 et 200°C  
 T: trimétaphosphate de manganèse-sodium  
 M: tripolyphosphate de manganèse-sodium

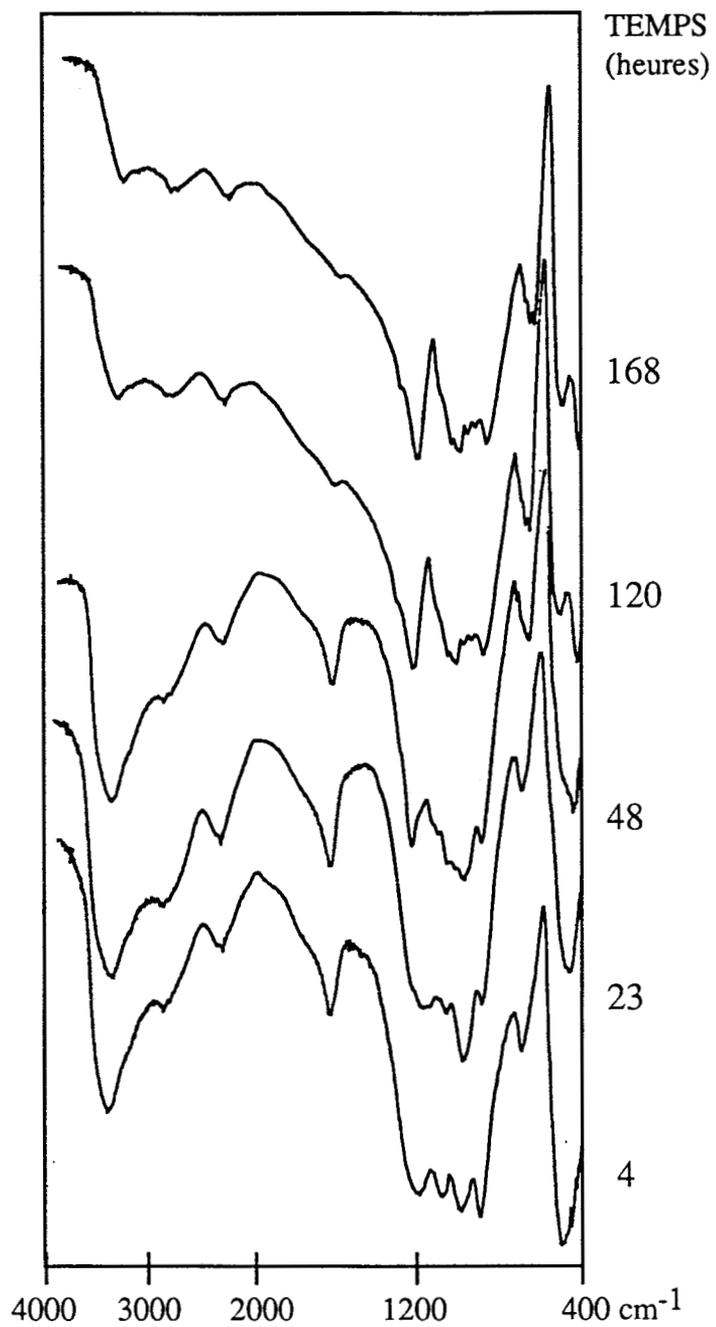


Figure I.13 : Spectres infra-rouge du coacervat de manganèse-sodium chauffé à 200°C en fonction du temps de chauffe

### I.3.3 Le coacervat de manganèse-sodium: une nouvelle voie de préparation de trimétaphosphate double de manganèse et sodium

L'étude de l'évolution thermique du coacervat de manganèse-sodium montre que la coacervation est une méthode de préparation de trimétaphosphates doubles de manganèse-sodium.

Les préparations habituelles de ce composé sont les suivantes:

- chauffage à la fusion de dihydrogénophosphate de sodium et d'ammonium et de carbonate de manganèse
- chauffage du mélange équimoléculaire des dihydrogénophosphates de sodium et manganèse
- fusion de l'orthophosphate manganeux et de sodium avec de l'acide phosphorique [16]
- fusion des métaphosphates de sodium et de manganèse puis dévitrification du verre [33].

La coacervation est une méthode très avantageuse de préparation du trimétaphosphate de manganèse-sodium puisqu'elle permet de préparer ce composé à partir d'une solution aqueuse de polyphosphates de sodium et de chlorure de manganèse. Ces produits sont en effet très courants et peu coûteux, ces critères sont à prendre en compte pour un développement du matériau en site industriel. Les phosphates de manganèse ne sont pas des produits commerciaux.

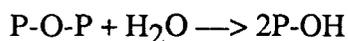
Un autre avantage de la coacervation est que le trimétaphosphate de manganèse-sodium étant formé lors du chauffage à 400°C du coacervat, on obtient un liquide homogène dès la fusion à 800°C. Cet aspect du procédé est très important pour que le liant soit homogène lorsqu'il intervient dans le retrait de la céramique. Cette homogénéité serait difficile à obtenir à partir du mélange des hydrogénophosphates correspondants puisqu'il est nécessaire de le chauffer de manière prolongée et sous agitation pour obtenir un produit homogène.

### I.3.4 Conclusion : réactivité potentielle du coacervat de manganèse-sodium

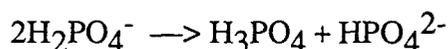
Le tableau 6 résume de manière synoptique l'évolution thermique du coacervat de manganèse-sodium. Il fait apparaître les réactivités potentielles du coacervat lors de son chauffage:

La réactivité du coacervat de manganèse-sodium se manifeste par deux mécanismes:

- d'une part on observe une réactivité par une acidité de Brønsted (P-OH). Elle est générée par l'hydrolyse des polyphosphates à partir de 130°C selon le schéma suivant:

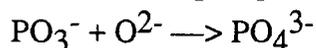


De plus, de l'acide phosphorique, ainsi que des métaphosphates acides, sont également formés lors de l'hydrolyse intramoléculaire des hydrogénéo-phosphates entre 130 et 300°C, selon le schéma suivant:



L'acide libéré dans cette étape d'hydrolyse intramoléculaire est très réactif, cette libération d'acide conduit à une attaque des substrats favorisant l'accrochage des phosphates sur les métaux ou sur les oxydes précurseurs de céramiques.

- D'autre part, une autre réactivité est due à des réactions d'oxo-acidité par échange d'anions  $O^{2-}$ . Les métaphosphates sont en effet très acides [60]:



cette réactivité se manifeste lors de la fusion partielle de la solution solide de métaphosphate de sodium dans le trimétaphosphate de manganèse-sodium à 600°C, et lors de la fusion du trimétaphosphate à 800°C.

Le coacervat peut donc réagir entre 20 et 400°C par des échanges de protons, et au-delà de 600°C par des échanges d'anions  $O^{2-}$ . On conçoit donc que lors de l'élaboration d'un matériau, le coacervat utilisé en tant que liant réagira de manière importante avec les autres constituants. Cette réactivité pouvant s'effectuer selon les deux types d'acidité (Brønstedt ou Lux et Flood), elle dépendra de la nature chimique de ces autres constituants, et des températures de réaction.

Ainsi, le traitement thermique d'un matériau utilisant des polyphosphates en tant que liant sera un paramètre important dans le procédé d'élaboration.

Pour illustrer la réactivité du coacervat C MnNa comme liant, nous avons étudié en détail ses interactions avec l'alumine et l'oxyde de nickel. Un des intérêts de ce choix est que l'alumine est un oxyde amphotère, alors que l'oxyde de nickel est basique.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] H.G. Brungenberg De Jong, H.R. Kruyt; Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch, **32**, 849 (1929)
- [2] H.J. Bixler, A.S. Michaels; "Polyelectrolyte complexes", EPST 1st Ed., Vol. 10, p 720
- [3] J.A. Bakan, J.L. Anderson; "Microencapsulation: the theory and Practice of Industrial Pharmacy", Lachman-Lieberman-Kanig Eds, Lea and Febiger, Philadelphia 420-438 (1976)
- [4] T. Lenk, C. Thies; Proc. Cong. Am. Chem. Soc., **20**, 240-250 (1986)
- [5] G. Horger; U.S Patent 3,872,024 March 18 (1975)
- [6] C. Morin; Bull. Soc. Chim. de France, **10**, 1726 (1961)
- [7] R. Pfanstiel, R.K. Iler; J. Am. Chem. Soc., **78**, 5511 (1956)
- [8] T. Kanazawa; "Inorganic Phosphate Materials", Materials Science Monographs, 52, Ed. Elsevier (1989)
- [9] M. Draoui; Thèse USTL Lille (1985)
- [10] M. Draoui, G.Palavit, P.Vast; Rev. Chim. Min., **22**, 256 (1985)
- [11] G. Palavit, P. Vast, L. Montagne, B. Deffontaines, Proc. Int. Conf. Phos. Chem., Tallinn, URSS, **7** (1989)
- [12] L.N. Shchegrov, E.D. Dzyuba, V.N. Makatun; Russ. J. Inorg. Mater., **9** (1973)
- [13] V.V. Pechkovski, G.I. Salonets, E.D. Dzyuba, A.V. Chubarov; Russ. J. Inorg. Chem., **2** (1980)
- [14] V.V. Pechkovski, E.D. Dzyuba, L.S. Eschenko, G.I. Salonets, M.I. Kushel; Russ. J. Inorg. Mater., **13** (1977)
- [15] T. Kanazawa, T. Umegaki, Y. Kitajima, T. Ogawa; Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 6, 1419-21 (1974)
- [16] J. Scherning; J. Parkt. Chem., 2, 45, 515 (1892)
- [17] "Polyelectrolytes", Vol.11, Ed. EPST, p799
- [18] G. Champetier; "introduction à la chimie macromoléculaire", Masson (1969)
- [19] J.R. Van Wazer; J. Am. Chem. Soc., **72**, 906 (1950)
- [20] A.M. Bera; Thèse USTLFA Lille (1986)
- [21] G. Palavit, A.M. Bera, P. Vast; JCAT'86, Ferrara, Italie (1986)
- [22] G. Palavit, A.M. Bera, P. Vast, G. Vergotten, P. Lagand; Int. Conf. on Raman Spec., Eugène, USA (1986)
- [23] G.S. Manning; J. Am. Chem. Soc., **12**, 443-9 (1979)
- [24] U.P. Strauss, P.D.Ross; J. Am. Chem. Soc., **81**, 5295 (1959)
- [25] J. Skerjanc, A. Regent, L.B. Kocijan; J. Phys. Chem, **84**, 2584-7 (1980)
- [26] P.C. Karenzi, B. Meurer, P. Spegt, G. Weill; Biophys. Chem., **9**, 181 (1979)
- [27] T. Glonek; Phosphorus and Sulphur, **4**, 235-8 (1978)
- [28] M. Morcellet, C. Loucheux, M. Daoust; Macromolecules, **15**, 890, (1982)
- [29] "Handbook of Metal-ligand Heats and related thermodynamics quantities"; Ed J.J. Christensen, R.M. Izatt, M. Dekker, (1983)
- [30] "Thermochemistry of Transition Metal Complexes"; Ed. S.J. Ashcroft, C.T. Mortimer, Academic Press, London, (1970)

- [31] D.E.C. Corbridge, E.J. Lowe; *J. Am. Chem. Soc.*, 493-502 (1954)
- [32] T. Umegaki, Y. Nakayama, T. Kanazawa; *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **49**, 8, 2105-7 (1976)
- [33] G.A. Bukhalova, I.V. Mardirosova, I.G. Rabkina; *Russ. J. Inorg. Mater.*, **12**, 8, 1229-31 (1976)
- [34] G.A. Bukhalova, I.V. Mardirosova, I.G. Rabkina; *Russ. J. Inorg. Mater.*, **41**, 11, 22-4 (1975)
- [35] G.A. Bukhalova, I.V. Mardirosova, I.G. Rabkina; *Abst. of reports to the all-union conf. on the Sol. State Chem., Sverdlosk*, p.96 (1975)
- [36] I.V. Mardirosova, I.G. Rabkina, G.A. Bukhalova; *Russ. J. Inorg. Mater.*, **14**, 4, 575-8 (1978)
- [37] D.E.C. Corbridge, E.J. Lowe; "Topics in phosphorus chemistry", Ed. Wiley, vol.6
- [38] R.M. Aimeida, J.P. Mackenzie; *J. Non-cryst. Sol.*, **40**, 335 (1980)
- [39] R.C. Mehrhotra, P.C. Vyas, K. Oza; *Indian J. Chem.*, **10**, July (1972)
- [40] W.K. Thompson; *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 2235 (1965)
- [41] I.V. Tananaev; "Atlas of Infra-red Spectra of Phosphates, Condensed Phosphates", *Izv. Nauka, Moscow* (1985)
- [42] E.V. Poletaev; *Izv. Akad. Nauk KazSSR, Ser. Khim.*, **5**, 1 (1968)
- [43] K. Nakamoto; "Infra-red spectra of inorganic and coordination compounds", Ed Wiley, N.Y. (1963)
- [44] Z.A. Konstant; *Russ. J. Inorg. Mater.*, **20**, 6, 870-7 (1984)
- [45] V.A. Sinayev, T.A. Deiko, E.S. Shustikova, A.B. Bekturo; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **32**, 3, 347-9 (1987)
- [46] M. Watanabe; *Bull. Soc. Chim. Jpn*, **55**, 3766-9 (1982)
- [47] M. Watanabe; *Bull. Soc. Chim. Jpn*, **47**, 2048 (1974)
- [48] J.R. Van Wazer; "Phosphorus and its compounds", Interscience publishers, New York (1958)
- [49] F. D'Yvoire; *Bull. Soc. Chim. France*, **6**, 1243 (1962)
- [50] L.N. Shchegrov; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **4** (1975)
- [51] A.V. Karaykin, G.A. Kriventsova; "The state of water in organic and inorganic compounds" (Russ.) *Izv. Nauka, Moscow*, p.175 (1973)
- [52] L.N. Shchegrov; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **31**, 11 1608-12 (1986)
- [53] A.B. Bekturov, D.Z. Serazetdinov, Yu.A. Kushnikov; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **9** (1969)
- [54] D.Z. Serazetdinov, E.V. Poletaev, Yu.A. Kushnikov; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **11** (1967)
- [55] A.T. Zdukos, T.Kh. Vaimakis; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **32**, 10, 1373-6 (1987)
- [56] L.N. Shchegrov, O.P. Vdovenko, N.M. Antraptseva; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **30**, 1, 36-8 (1985)
- [57] E.D. Dzyuba, V.V. Pechkovski, G.I. Salonets; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **8** (1982)
- [58] E.D. Dzyuba, V.V. Pechkovski, R. Ya. Mel'nikova; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **9** (1982)
- [59] L.N. Shchegrov; *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **196**, 4, 891 (1971)
- [60] G. Charlot, B. Tremillon; "Les réactions dans les solvants et les sels fondus", Ed. Gauthier-Villars (1963)
- [61] G. Charlot; "Les méthodes de la chimie analytique", Masson Ed. (1966)

## Chapitre II

### LE COACERVAT DE MANGANESE-SODIUM :

### AGENT LIANT DE L'ALUMINE

*Nous présentons dans ce chapitre les réactions du coacervat de manganèse-sodium avec l'alumine, conduisant à la formation du liant. Devant le peu de données bibliographiques dont nous disposons sur la réactivité des phosphates condensés avec l'alumine, nous avons dans un premier temps étudié le système métaphosphate de sodium - alumine. Puis nous avons transposé ces résultats au système coacervat de manganèse-sodium - alumine, pour un rapport  $Al_2O_3/P_2O_5$  de 0,75. Ce rapport, faible, nous a permis de modéliser la réactivité du coacervat vis-à-vis de l'alumine.*

*Enfin, ces résultats ont été appliqués à l'étude physico-chimique d'une composition utilisée pour réaliser un matériau d'alumine à liant phosphaté. Le rapport  $Al_2O_3/P_2O_5$  est alors de quatre.*

*Le mécanisme réactionnel fait intervenir plusieurs types de réactions (échanges de  $H^+$  ou de  $O^{2-}$ ), pouvant se dérouler en parallèle. Le facteur cinétique est alors primordial.  $AlPO_4$  est le principal produit cristallisé à l'issue de ces réactions, mais il est associé à des phases amorphes plus difficilement identifiables.*

## II. REACTIVITE DU SYSTEME COACERVAT DE MANGANESE-SODIUM AVEC L'ALUMINE

Il est bien connu que l'acide phosphorique ou le phosphate acide d'aluminium sont utilisés comme agents liants pour l'obtention de réfractaires alumineux. Si, de ce fait les travaux concernant ce système sont relativement nombreux, il n'en est pas de même pour les systèmes alumine - métaphosphates. Comme nous l'avons vu précédemment, l'utilisation de métaphosphates obtenus par coacervation fait intervenir des sels doubles, en l'occurrence des sels de sodium et de manganèse pour cette étude. Le trimétaphosphate de manganèse-sodium est en effet l'espèce principale formée lors de l'évolution thermique du coacervat.

Nous avons utilisé pour cette étude de l'alumine alpha calcinée (Prolabo). Sa granulométrie moyenne est de  $75\mu\text{m}$ .

La forme alpha de l'alumine, obtenue par calcination de l'hydroxyde à  $1100^\circ\text{C}$ , est la forme la moins réactive de l'alumine [1]. Cependant, Yutima [2] a montré que les réactions de l'alumine  $\alpha$  avec l'acide phosphorique sont identiques à celles des aluminés hydratés, ce qui témoigne de l'importante réactivité de cet acide.

La granulométrie de  $75\mu\text{m}$  est une valeur moyenne utilisée pour réaliser les réfractaires alumineux [3,4]. L'intérêt de cette granulométrie importante pour fabriquer un réfractaire est de réaliser la réaction alumine-liant à la périphérie des grains d'alumine pour les souder entre eux. On obtient ainsi un effet de renforcement similaire à celui du gravier dans le béton.

Par contre, il est certain que les phénomènes de diffusion jouent un rôle prépondérant dans le déroulement des réactions alumine-phosphates. Le facteur cinétique est donc primordial dans l'étude d'un tel système.

Pour des systèmes aussi complexes, nous n'avons trouvé aucune donnée bibliographique.

C'est pourquoi, dans un but de modélisation, nous avons dans un premier temps étudié la réaction du métaphosphate de sodium avec l'alumine (II.1) afin d'en déterminer le mécanisme. Puis nous avons transposé ces résultats à l'étude du système  $\text{CMnNa-Al}_2\text{O}_3$  (II.2).

Nous avons étudié l'évolution thermique du système coacervat de manganèse-sodium pour un rapport alumine/phosphates plus faible (0,75) que celui utilisé pour réaliser le matériau à liant phosphaté (4) présenté dans la deuxième partie de ce travail. Nous obtenons ainsi une réactivité plus importante pour identifier les produits de réaction qui ne cristallisent pas très bien pour un rapport alumine/phosphate élevé.

## II.1 Réactivité du métaphosphate de sodium avec l'alumine

La plupart des travaux ayant trait à la réactivité de l'alumine vis-à-vis des métaphosphates concernent les sels alcalins [5-6]. Le système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{NaPO}_3$  a été étudié par Berul' et Voskresenskaya [6] pour en établir le diagramme (figure II.1). Ces travaux étant anciens, nous avons repris la composition du diagramme correspondant à l'orthophosphate double  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $(\text{NaPO}_3)_3$  (25% d'  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pour en détailler le mécanisme de réaction en fonction de la température, et pour observer l'effet de la cinétique sur ces réactions. Ceci dans le but de corrélérer la réactivité du système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - métaphosphate de sodium avec celle du système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - métaphosphate de manganèse-sodium qui nous intéresse dans ce travail.

L'analyse thermique a été utilisée pour déterminer les températures de réaction et de transition de phase, les produits de réaction ont ensuite été caractérisés par diffraction X et spectroscopie infra-rouge.

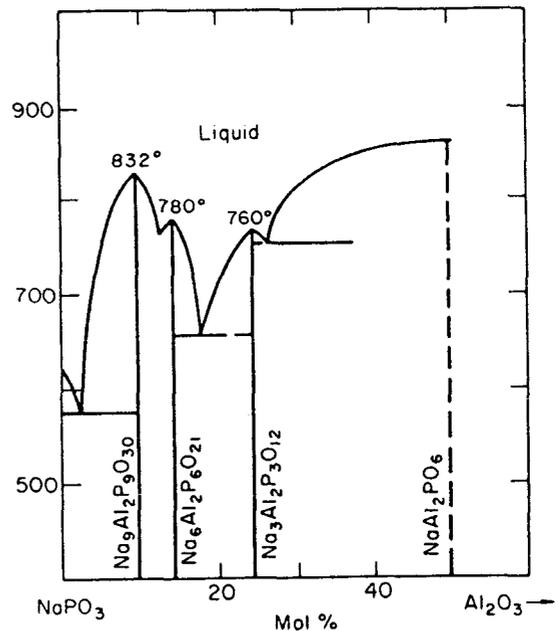


Figure II.1: Diagramme d'équilibre du système  $\text{NaPO}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

### a/ analyse thermique

Un mélange de métaphosphate de sodium (sel de Graham) et d'alumine  $\alpha$ , dans un rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{NaPO}_3$  de 0,33 (25% d'  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), a été étudié par analyse thermique différentielle de 20 à 1000°C. Le mélange est placé dans un creuset de platine gainé de carbone, et chauffé à une vitesse de 10°/mn sous argon.

Les phénomènes suivants sont relevés sur le thermogramme (figure II.2):

- 270°C: transition du second ordre
- 320°C: phénomène exothermique
- 520°C: phénomène exothermique
- 620°C: phénomène endothermique faible, suivi aussitôt à:
- 625°C: phénomène exothermique
- 740°C: phénomène endothermique

Au refroidissement, aucun phénomène thermique n'est enregistré.

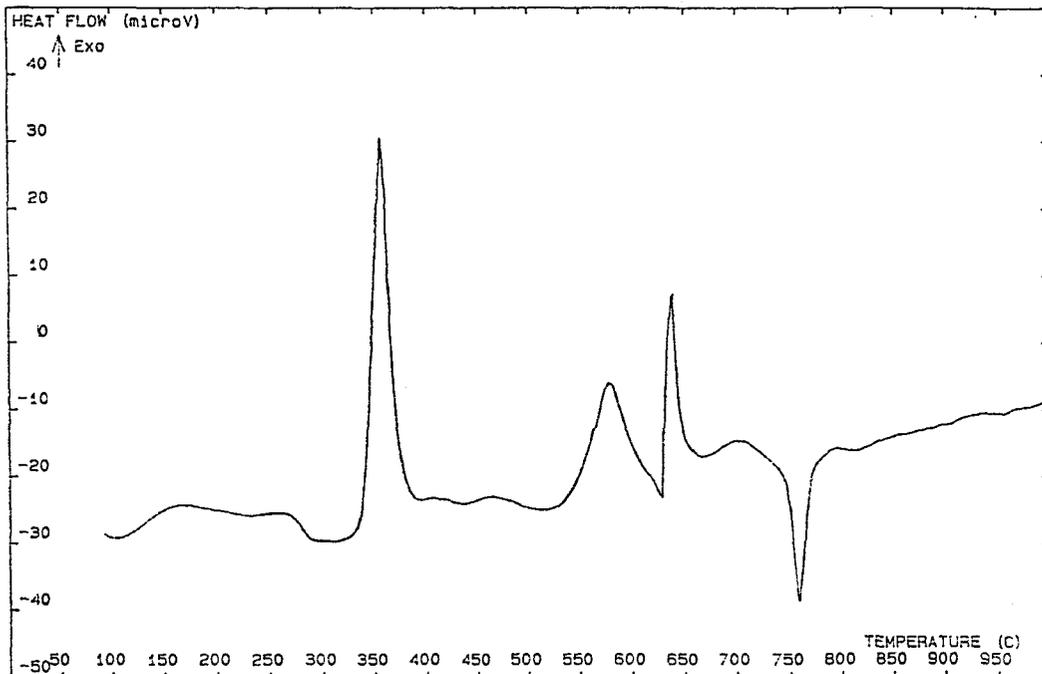


Figure II.2: Courbe d'ATD du mélange  
 $\text{NaPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  à 25% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$

#### b/ identification des produits de réaction

Le produit issu de la réaction métaphosphate de sodium-alumine, effectuée en analyse thermique, n'est pas suffisamment cristallisé pour être analysé par diffraction X. C'est pourquoi nous avons porté le même mélange de métaphosphate de sodium (sel de Graham) et d'alumine à 1000°C pendant 70 heures à l'air, dans une nacelle en alumine. Le mélange a été refroidi à 20°C pour être analysé par diffraction X et spectrométrie infra-rouge.

Le spectre RX (figure II.3.a) contient les raies de l'alumine alpha utilisée pour le mélange [ASTM 10-173]. La réaction n'est donc pas complète. De l'ortho-phosphate d'aluminium  $\text{AlPO}_4$  est également présent sous les formes tridymite [ASTM 11-500] et cristobalite basse température [ASTM 20-44].  $\text{AlPO}_4$  est en effet isomorphe à la silice et présente le même polymorphisme. La ligne de base incurvée du diffractogramme indique toutefois que le produit contient des phases amorphes.

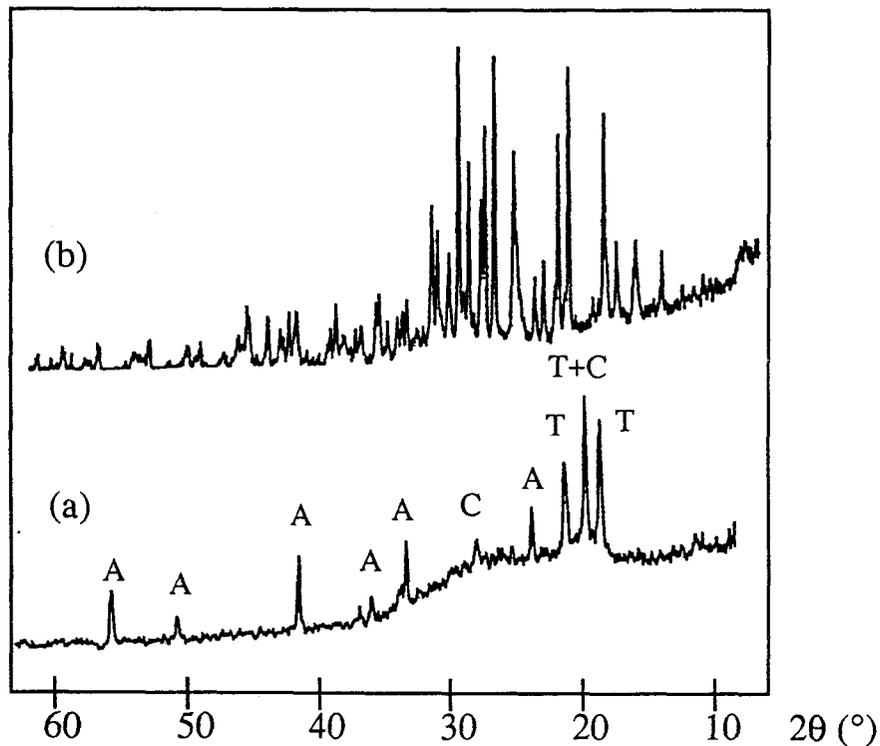


Figure II.3: Diffractogramme X du mélange  $\text{NaPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$   
à 25% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  chauffé à  $1000^\circ\text{C}$   
(a) refroidissement rapide  
(b) refroidissement lent  
A:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , T: tridymite, C: cristobalite

La présence de phases amorphes est confirmée par la largeur des bandes d'absorption du spectre infra-rouge (figure II.4.a). Les raies caractéristiques de  $\text{AlPO}_4$  sont relevées à  $1130$ ,  $721$  et  $500\text{ cm}^{-1}$ . La bande de déformation des liaisons P-O ioniques vers  $500\text{ cm}^{-1}$  montre deux composantes à  $469$  et  $490\text{ cm}^{-1}$ . Elles sont dues aux deux formes allotropiques de  $\text{AlPO}_4$ : tridymite et cristobalite respectivement [7]. La présence d'un épaulement vers  $1030\text{ cm}^{-1}$  indique que d'autres orthophosphates sont probablement présents dans le mélange, mais sous forme amorphe puisqu'ils ne sont pas détectés en diffraction X.

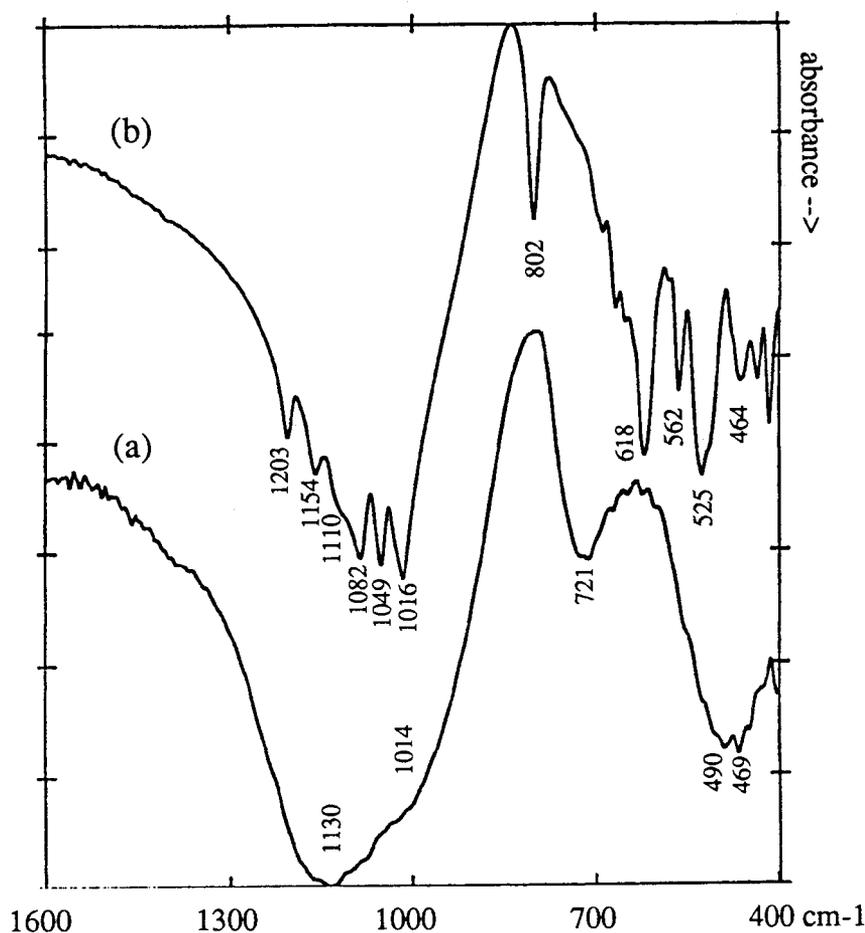


Figure II.4: Spectres infra-rouge du mélange  $\text{NaPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  à 25% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  chauffé à  $1000^\circ\text{C}$   
 (a) refroidissement rapide  
 (b) refroidissement lent

Dans un deuxième temps, le produit de réaction, chauffé à  $1000^\circ\text{C}$ , a été refroidi lentement pour améliorer sa cristallisation.

Le produit a été analysé à nouveau par diffraction X et spectrométrie infra-rouge.

Le diffractogramme (figure II.3.b) montre que la réaction est complète puisque les raies de l'alumine ont disparu. Les raies enregistrées sont reportées dans le tableau 1, elles correspondent à l'ortho-phosphate double de sodium et d'aluminium  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  [ASTM 31-1265], les raies de  $\text{AlPO}_4$  ne sont plus présentes. Un autre composé est également présent sur le diffractogramme, il n'a pas été identifié; il s'agit probablement d'un orthophosphate d'aluminium-sodium dont le rapport  $\text{Na}/\text{Al}$  est différent de  $3/2$ .

Le spectre infra-rouge de cet orthophosphate double de sodium et d'aluminium montre de nombreuses raies (figure II.4.b).

NaPO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (25% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )			Na <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [ASTM 31-1265]	
2θ(°)	d	I/I <sub>0</sub>	d	I/I <sub>0</sub>
12,2	7,20	5		
13,6	6,50	5		
15,2	5,82	15		
17,2	5,16	30	5,16	40
18,7	4,73	25	4,65	30
19,8	4,48	60	4,43	20
20	4,43	5		
20,5	4,32	5		
21,9	4,05	2	4,16	15
22,2	4,00	80		
23	3,86	60	3,87	50
24,2	3,67	20	3,74	13
24,7	3,57	15	3,61	19
26,4	3,37	60	3,47	55
27,8	3,20	95	3,29	100
28,5	3,13	60	3,13	60
28,9	3,08	40		
29,7	3,04	5		
29,8	2,99	55	2,94	55
30,2	2,96	10		
30,5	2,93	100		
31,3	2,85	30		
32,1	2,78	35		
32,6	2,74	45	2,79	90

Tableau 1

La symétrie tétraédrique (groupe de symétrie Td) de l'orthophosphate d'aluminium AlPO<sub>4</sub> n'engendre en effet qu'une seule vibration d'élongation active en infra-rouge à 1130 cm<sup>-1</sup>; la présence des ions sodium ou aluminium diminue par effet de site la symétrie de l'ion orthophosphate et provoque les levées de dégénérescence observées. Compte-tenu des pouvoirs polarisants de ces ions aluminium et sodium, les vibrations d'élongation de l'anion PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> se situent dans la gamme 1100-1200 cm<sup>-1</sup> en présence de sodium, et dans la gamme 1000-1100 cm<sup>-1</sup> en présence d'aluminium. Les vibrations de déformations sont également dédoublées par effet de site en présence des ions aluminium et sodium, elles donnent deux bandes principales à 525 et 620 cm<sup>-1</sup>.

La bande à 800 cm<sup>-1</sup> est plus difficilement interprétable: nous pouvons l'attribuer à la vibration des tétraèdres AlO<sub>4</sub> présents dans l'orthophosphate double [8]. Il est possible également que des oxyphosphates d'aluminium soient présents dans le milieu, leur formation est décrite par Berul' [6] et Tananaev [9], mais la faible résolution des diffractogrammes présentés par Berul' [6] dans son mémoire, nous empêche de comparer nos résultats avec les siens.

c/ discussion: mécanisme de réaction

L'interprétation de nos résultats expérimentaux est la suivante:

Le sel de Graham commercial que nous utilisons est préparé par chauffage à 650°C de dihydrogéo-phosphate de sodium. Le métaphosphate de sodium obtenu est trempé, puis broyé. Il s'agit donc d'un verre de métaphosphates de sodium.

Le phénomène du second ordre à 270°C, détecté en ATD (figure II.2), est dû à la transition vitreuse de ce verre. Celui-ci se dévittrifie ensuite à 320°C (phénomène exothermique) en métaphosphate de sodium cristallisé de forme I, qui est un trimétaphosphate cyclique [10].

Un phénomène très faible est détecté sur la courbe d'ATD entre 470 et 520°C. Berul' et Voskresenskaya [6] l'expliquent par la diffusion d'alumine dans le réseau cristallin du métaphosphate. Ce mécanisme se produit également dans d'autres systèmes, comme  $\text{NaPO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [11].

A 520°C se produit une réaction entre le trimétaphosphate de sodium et l'alumine, qui conduit selon Berul' [6] à la formation de tripolyphosphate double de sodium et d'aluminium. Elle est à l'origine d'un phénomène exothermique intense.

Ce n'est que lorsque le mélange  $\text{NaPO}_3$ -tripolyphosphate fond à 620°C - la température de fusion de l'eutectique étant de 580°C- que la réaction complète a lieu.

Le phénomène endothermique que nous observons à 750°C (figure II.2) est attribué par Berul' [6] à la cristallisation des produits de réaction. Nous pensons par contre qu'il est dû à la fusion des produits issus de la réaction entre le métaphosphate fondu et l'alumine à 625°C. Ces produits sont des phosphates mixtes de sodium et d'aluminium. Ces produits portés à 1000°C et trempés sont amorphes, comme l'indiquent le spectre infra-rouge et le diffractogramme représentés sur les figures II.3a et II.4a. De plus, aucun phénomène thermique indiquant la cristallisation de ces produits n'est détecté en ATD au refroidissement. Il est possible, comme l'indique Berul' [6], que l'aluminium forme tout d'abord des cristaux de phosphate d'aluminium ( $\text{AlPO}_4$ ) ayant la structure d'un sel, c'est-à-dire ne formant pas un réseau continu d'alumino-phosphate. Une partie de ces produits cristallise néanmoins, ce qui explique la présence d' $\text{AlPO}_4$  sous forme de tridymite et de cristobalite sur le diffractogramme X de la figure II.3.

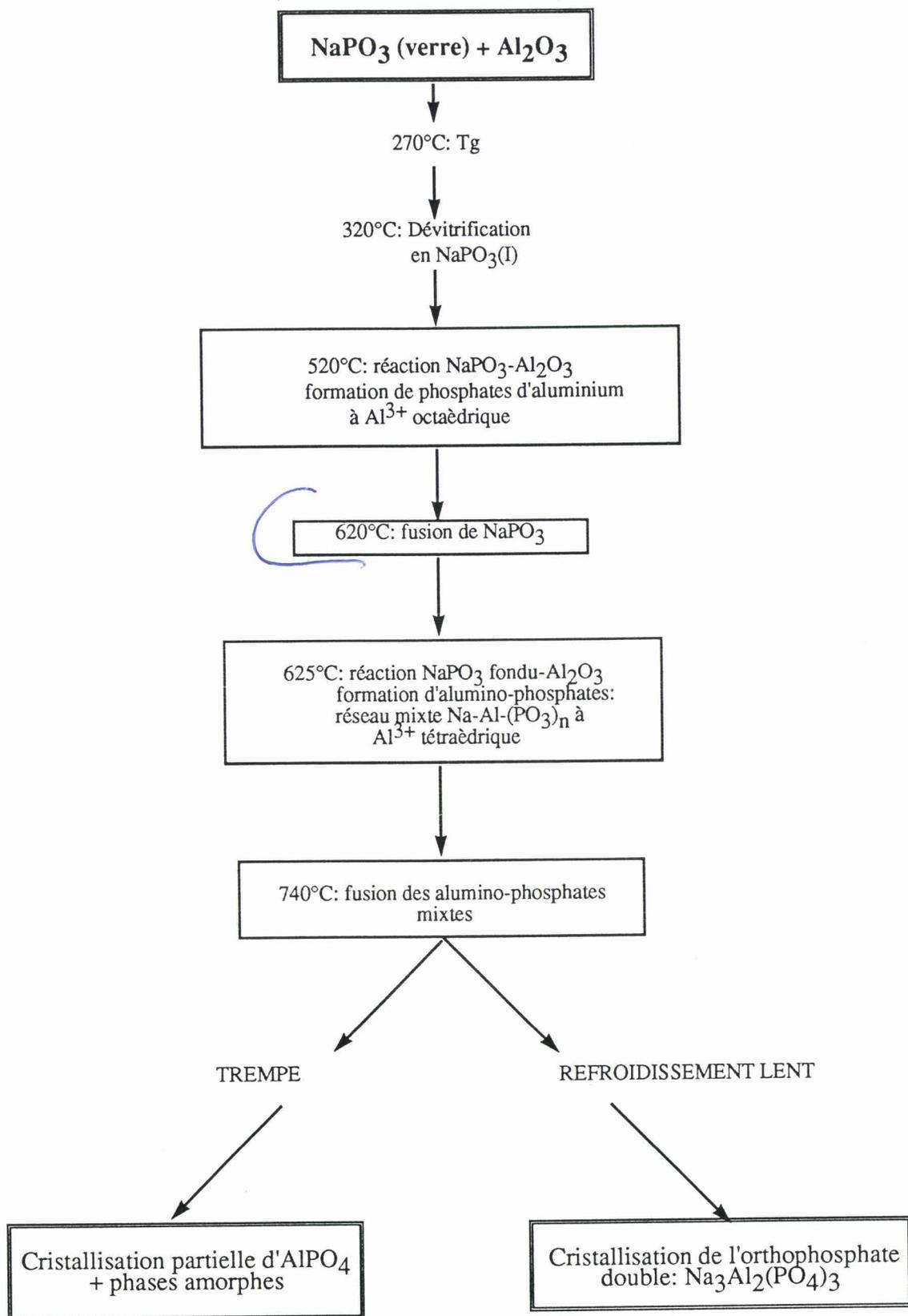


Tableau 1 : Evolution thermique du mélange  $\text{NaPO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  (à 25% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

La réactivité de l'alumine vis-à-vis du métaphosphate se produirait donc en deux temps: à basse température, l'aluminium forme tout d'abord des composés ioniques, où les ions aluminium seraient associés à des anions du type tripolyphosphate [6]. A mesure que la température augmente, la coordinance de l'aluminium change pour devenir tétraédrique. Il y a alors formation d'anions alumino-phosphates, tels qu'on les rencontre dans  $\text{AlPO}_4$ .

Beaucoup de travaux montrent en effet que la coordinance de l'aluminium dans les aluminophosphates peut être variable [12-16]. Si dans les verres phosphatés mixtes d'aluminium et de sodium, la coordinance de l'aluminium est octaédrique pour les faibles concentrations en aluminium, elle devient progressivement tétraédrique lorsque cette concentration augmente [17]. Une conséquence de ce changement de structure est que l'augmentation du taux d'alumine dans les verres phosphatés a pour effet de diminuer leur solubilité [17].

Lorsque le mélange fondu à  $1000^\circ\text{C}$  est refroidi lentement (tableau II.3), il cristallise en phosphates doubles de sodium et d'aluminium, identifiés par leur diffractogramme X et leur spectre infra-rouge (figure II.3b et II.4b). La coordinance de l'aluminium est alors uniquement tétraédrique, la réaction formant  $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$ , à cinétique lente, est alors quasi totale. Le métaphosphate de sodium réagit alors avec l'alumine pour former les phosphates doubles correspondant à la stœchiométrie du mélange initial, conformément au diagramme d'équilibre.

Cette réaction se produit par échange d'anions  $\text{O}^{2-}$ , les métaphosphates ont donc un rôle acide (accepteurs de  $\text{O}^{2-}$ ) et l'alumine un rôle basique (donneur de  $\text{O}^{2-}$ ). Mais le mécanisme réactionnel est complexe: les cations aluminiums ne s'intègrent que progressivement au réseau phosphaté, leur coordinance reste d'abord octaédrique avec la formation d'alumino-phosphates, puis devient progressivement tétraédrique, ce qui conduit à la formation intermédiaire d'orthophosphate d'aluminium  $\text{AlPO}_4$  mis en évidence par la trempe. Ce schéma réactionnel est résumé dans le tableau 2.

Un même mécanisme pourra intervenir dans le cas de la réaction du coacervat de manganèse-sodium avec l'alumine lors de la fusion de la solution solide de métaphosphate de sodium entre  $500$  et  $600^\circ\text{C}$  - voir chapitre I.3 -. Il nous a semblé intéressant de voir si ce mécanisme se produit dans le cas de la réaction de l'alumine avec du trimétaphosphate de manganèse-sodium, produit formant l'essentiel des composés obtenus par chauffage du coacervat  $\text{CMnNa}$ , ainsi que nous l'avons vu dans le chapitre précédent.

## II.2 Réactivité du coacervat de manganèse-sodium avec l'alumine

### II.2.1 le système CMnNa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=0,75

Le mélange du coacervat de manganèse-sodium avec l'alumine est réalisé de la manière suivante : l'alumine est mélangée à la solution de sel de Graham, puis la solution de chlorure de manganèse est ajoutée pour former le coacervat qui enrobe l'alumine. Les rapports Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilisés sont de 0,75 ou de 4 pour les raisons exposées dans l'introduction de ce chapitre. Les proportions de sel de Graham et de chlorure de manganèse sont bien entendu identiques à celles utilisées pour préparer le coacervat de manganèse-sodium.

a/ analyse thermique différentielle (figure II.5)

Le mélange alumine-coacervat est séché 1 heure à 300°C pour enlever la plus grande partie de l'eau et éviter le gonflement du produit dans le creuset d'ATD. Ce mélange séché est placé dans un creuset en platine gainé de carbone. La vitesse de chauffe est de 5°/mn.

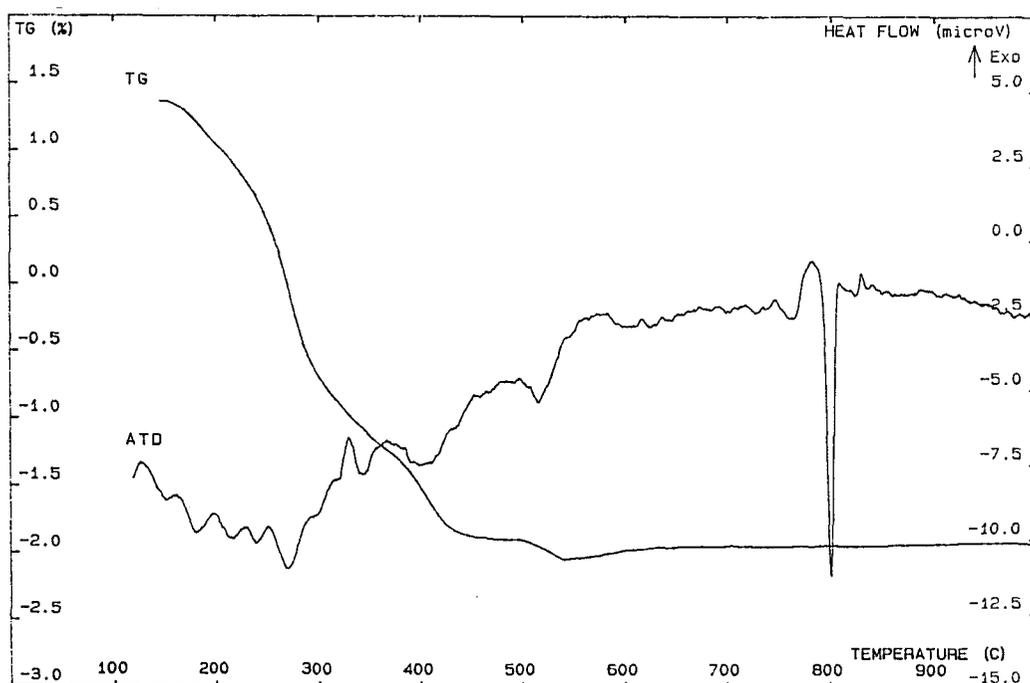


Figure II.5: Courbes d'ATD et ATG  
du mélange CMnNa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0,75

Quatre pertes de masses sont enregistrées à 150, 240, 385 et 500°C. Elles sont dues à des départs d'eau. Les pertes de masse à 385 et 500°C ne sont pas présentes lors du chauffage du coacervat séché à cette température, elles sont donc dues à la déshydratation de produits issus de réactions à basse température entre le coacervat et l'alumine.

Un phénomène endothermique faible est observé à 580°C, il n'est pas accompagné de perte de masse.

Un phénomène endothermique important se produit à 770°C. Il est précédé à 750°C par un accident thermique complexe endo- puis exothermique

#### b/ spectroscopie infra-rouge (figure II.6)

Le mélange alumine-coacervat est chauffé durant 1 heure par paliers de 100°C. Il est ensuite refroidi rapidement, broyé, mélangé avec du KBr et pressé en une pastille pour être analysé.

A 200°C, le spectre infra-rouge contient de nombreuses bandes dans la gamme 900-1200  $\text{cm}^{-1}$ , il est donc difficile de les attribuer à un composé défini. Les fortes absorptions dans le domaine des vibrations des groupements hydroxyles vers 2800  $\text{cm}^{-1}$  et de l'eau vers 3300  $\text{cm}^{-1}$  indiquent respectivement la présence d'hydrogène-phosphates et d'hydrates [18].

A 300°C, la bande à 1270  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique des vibrations de valence symétriques des groupements O-P-O de phosphates condensés. Une forte absorption se détache à 1100  $\text{cm}^{-1}$ , elle indique la présence de phosphates peu condensés, du type ortho, pyro, ou tripolyphosphates [18]. Les bandes importantes entre 2700 et 3300  $\text{cm}^{-1}$  indiquent que le mélange n'est pas totalement déshydraté.

A 500°C, l'affinement des raies d'absorption montre que des cristallisations se produisent entre 300 et 500°C. La bande à 1270  $\text{cm}^{-1}$  indique la présence de phosphates condensés. La raie à 1100  $\text{cm}^{-1}$  augmente d'intensité. La raie large à 3300  $\text{cm}^{-1}$  est due à l'eau résiduelle du KBr.

A 600°C et 700°C, l'intensité relative de la bande à 1270  $\text{cm}^{-1}$  diminue, alors que la présence d'un autre composé se confirme par la bande à 1100  $\text{cm}^{-1}$ , le doublet à 967 et 935  $\text{cm}^{-1}$  et un autre doublet à 580 et 528  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes peuvent être attribuées à un pyrophosphate [19-22]. Les dédoublements sont dus à des levées de dégénérescence provoquées par la cristallisation d'un sel mixte de sodium, manganèse et d'aluminium.

A 800°C, l'élargissement des bandes montre qu'une fusion s'est produite entre 700 et 800°C. Le pyrophosphate est toujours présent (bande à 950  $\text{cm}^{-1}$ ), mais la présence d' $\text{AlPO}_4$ , sous la forme cristobalite, est révélée par le doublet à 729 et 709  $\text{cm}^{-1}$  [7].

De 800 à 1200  $\text{cm}^{-1}$ , le pyrophosphate est progressivement remplacé par la phosphocristobalite dont les raies à 1125, 729-709 (doublet), 623, 563, 493 et 463  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques [7].

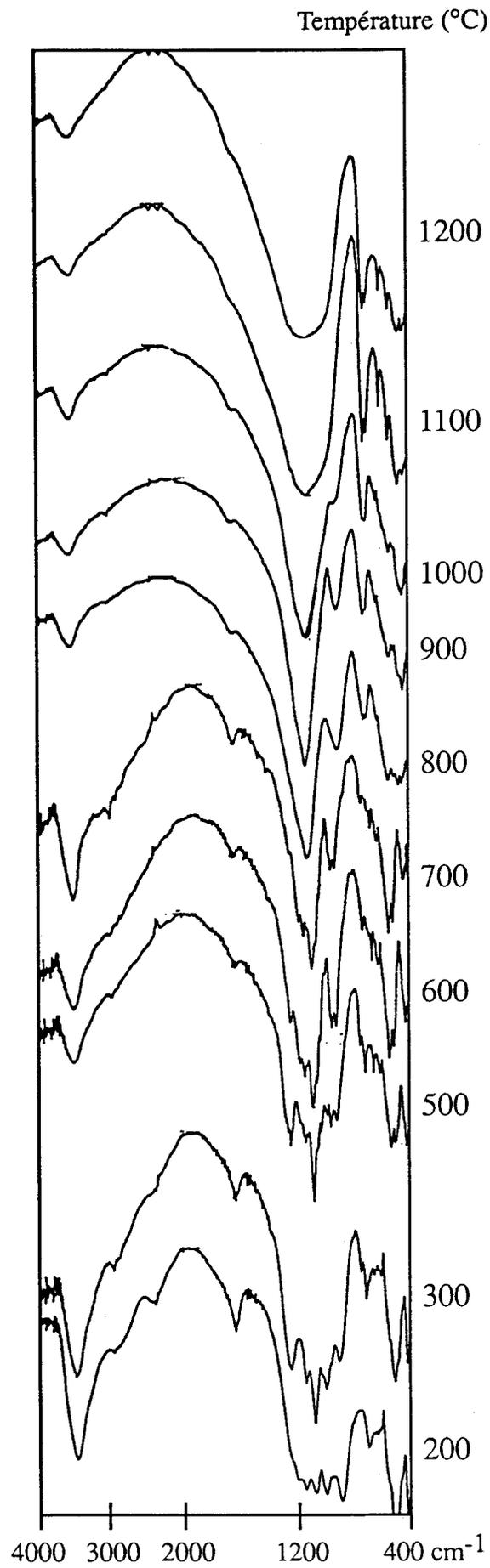


Figure II.6: Spectres infra-rouge du mélange  $\text{CMnNa}/\text{Al}_2\text{O}_3$  avec  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0,75$  chauffé à différentes températures

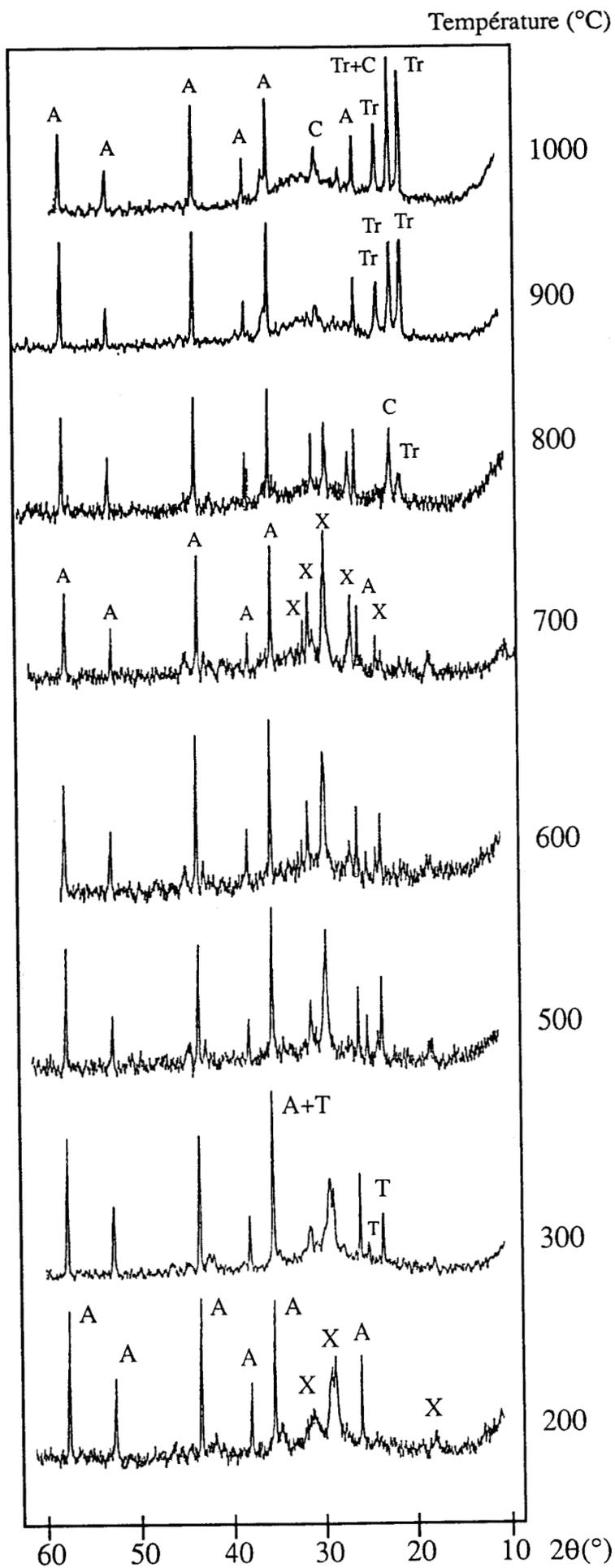


Figure II.7: Diffractogramme X du mélange  $\text{CMnNa}/\text{Al}_2\text{O}_3$  avec  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=0,75$  chauffé à différentes températures (A:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , T:  $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$ , C: cristobalite, Tr: tridymite)

### c/ diffraction X (figure II.7)

A 200°C, en dehors de l'alumine toujours présente, le produit réactionnel est faiblement cristallisé, ses deux raies principales sont présentes à  $2\theta = 29^\circ$  ( $d = 2,88 \text{ \AA}$ ) et  $28,6^\circ$  ( $3,11 \text{ \AA}$ ). Ces raies n'ont pas pu être attribuées à un composé connu. Elles sont toutefois présentes dans les diffractogrammes jusque 900°C, et n'apparaissent pas dans l'évolution thermique du coacervat seul, ce qui laisse supposer qu'il s'agit d'un produit de réaction entre le coacervat et l'alumine. Nous appellerons ce composé "X".

A 300°C, le composé "X" et l'alumine sont présents. Deux autres raies de faible intensité à  $22,8^\circ$  ( $3,87 \text{ \AA}$ ) et  $24,5^\circ$  ( $2,56 \text{ \AA}$ ) apparaissent. L'intensité importante de la raie de l'alumine à  $34,9^\circ$  laisse supposer qu'une autre raie lui est superposée. En effet, ces trois nouvelles raies sont celles du trimétaphosphate de manganèse-sodium  $\text{NaMnP}_3\text{O}_9$ .

De 300 à 600°C, l'intensité relative des raies de "X" augmente. Les raies de l'alumine et du trimétaphosphate n'évoluent pas.

A 700°C, les raies du trimétaphosphate disparaissent, la cristallisation de "X" est maximale.

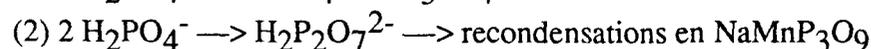
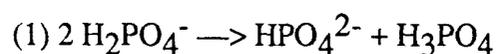
A 800°C, les raies de "X" diminuent d'intensité. Des raies de  $\text{AlPO}_4$  sous forme tridymite et cristobalite apparaissent, leurs intensités augmentent ensuite jusque 1000°C.

### d/ discussion des résultats expérimentaux

Plusieurs résultats montrent que le coacervat de manganèse-sodium réagit à basse température (inférieure à 400°C) avec l'alumine par des réactions de type acide de Brønsted, c'est-à-dire par les P-OH:

- des déshydratations sont détectées par analyse thermogravimétrique jusque 500°C, alors que le coacervat est complètement déshydraté à 350°C (après les recondensations en trimétaphosphate).
- D'autre part, le mélange coacervat-alumine chauffé à 400°C durcit fortement et rapidement (en quelques minutes). Ce comportement est caractéristique de la prise des ciments phosphatés.
- Un phosphate faiblement condensé est détecté par spectroscopie infra-rouge dès 300°C, il est issu de la réaction des phosphates acides avec l'alumine.

Cette réaction est provoquée par l'acide phosphorique libéré lors des hydrolyses du coacervat entre 130 et 350°C. Rappelons les mécanismes principaux:



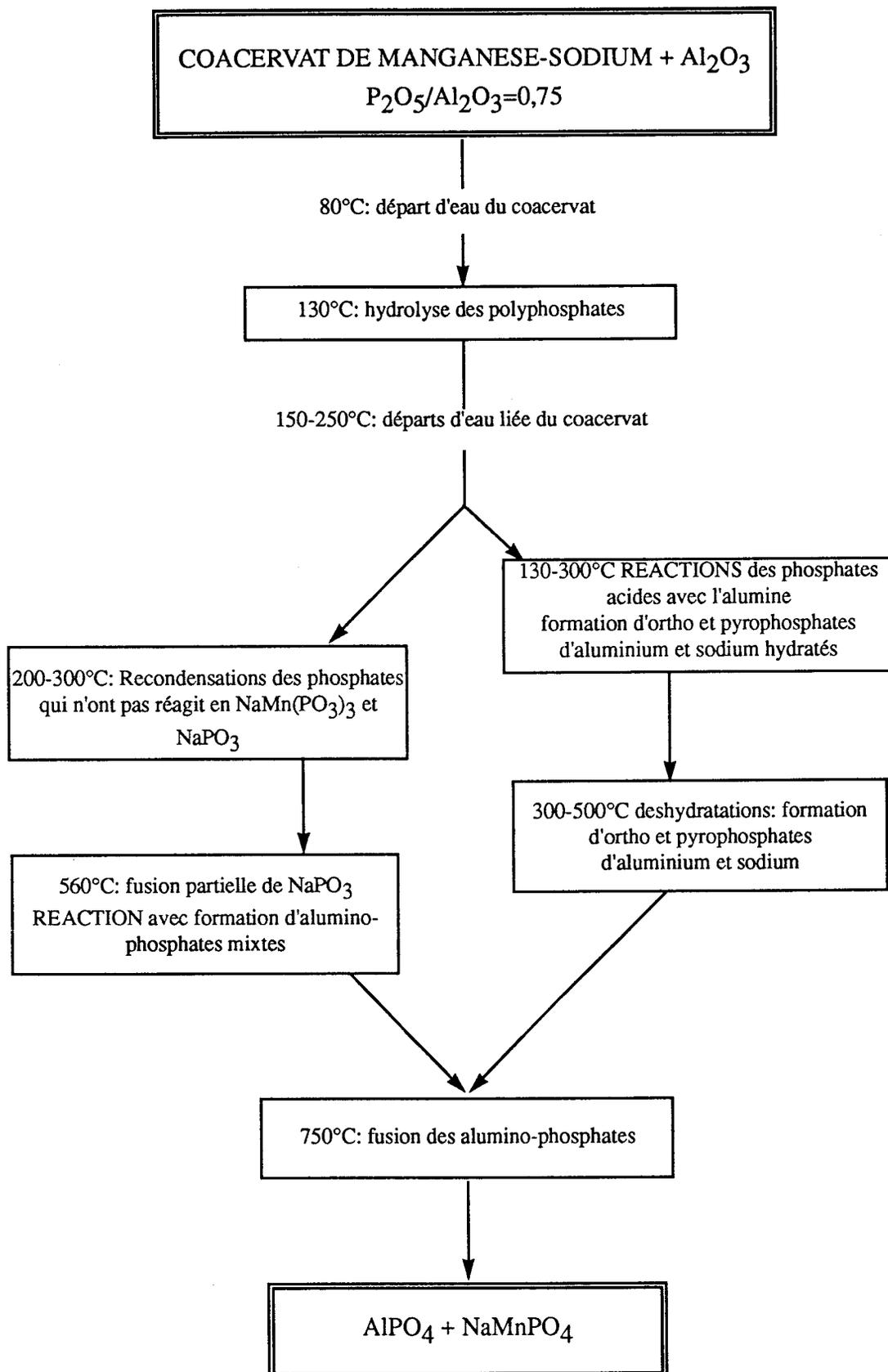


Tableau 2 : Evolution thermique du système CMnNa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,75

L'acide libéré par la réaction (1) réagit avec l'alumine pour former des ortho ou pyrophosphates doubles d'aluminium [23] et de sodium ou manganèse.

Ces phosphates conduisent à la formation d'un ciment phosphaté, selon un mécanisme proche de celui de la réaction de l'acide phosphorique avec l'alumine. Ce type de réaction a été très étudié car il conduit aux liants phosphatés utilisés dans l'industrie sidérurgique [24]. Leur durcissement est dû à la formation d'hydrogénophosphate d'aluminium  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  [25,26]. Lorsque la température augmente, celui-ci se recondense en métaphosphate d'aluminium. La liaison à haute température est assurée par  $\text{AlPO}_4$ .

Cette réactivité de l'acide phosphorique avec des oxydes de métaux de transition MO est bien connue. Lavrov et Bykanova [25] ont montré que la réaction de MO avec l'acide phosphorique fondu conduit entre 140-180°C à la formation de pyrophosphates acides  $\text{MH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  pour  $M = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Cd}$  et de pyrophosphates neutres dans le cas de Zn et Hg. L'augmentation de la température à 220-380°C fait cristalliser les tétramétaphosphates  $\text{M}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  pour  $M = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Cd}$  et des polyphosphates linéaires dans le cas de Zn et Hg. La différence de structure des produits de réaction peut s'expliquer par la taille des cations  $\text{M}^{2+}$  [27]. Mais Lavrov et Bykanova [25] montrent que le mécanisme est surtout influencé, lors de réactions à l'état solide, par l'arrangement spatial des liaisons hydrogènes. Ainsi, le composé  $\text{MnH}_2\text{P}_2\text{O}_7$  conduit au tétramétaphosphate, alors que  $\text{MnNH}_4\text{HP}_2\text{O}_7$  conduit au polyphosphate. Par contre, lors de réactions en milieu fondu, la formation de métaphosphates cycliques est avantaagée thermodynamiquement. Ceci nous montre la difficulté que nous pouvons avoir pour déterminer la nature du composé X.

Parallèlement à cette réaction des phosphates acides, des recondensations en trimétaphosphate de manganèse-sodium se produisent, obéissant au mécanisme (2). Ce produit est caractérisé à 300°C par diffraction X et Spectroscopie infra-rouge.

Contrairement à l'évolution thermique du coacervat seul où la réaction (2) est majoritaire, il est probable que la présence d'alumine déplace l'équilibre et favorise le mécanisme (1) puisque des phosphates peu condensés sont détectés par spectroscopie infra-rouge, et peu de trimétaphosphates sont détectés par diffraction X.

Au-delà de 500°C, ce sont les métaphosphates qui provoquent les réactions avec l'alumine. A 580°C, la fusion de la solution solide de métaphosphate de sodium est détectée en analyse thermique par un phénomène endothermique. Sur le spectre infra-rouge du mélange chauffé à cette température, cette fusion partielle s'accompagne d'une diminution de la quantité de trimétaphosphate, alors que des pyrophosphates sont formés.

Il se produirait donc une réaction entre les métaphosphates de sodium-manganèse et l'alumine conduisant à des phosphates peu condensés de type pyrophosphate. La fusion de ces produits de réaction est révélée ensuite par l'élargissement des bandes infra-rouges entre 700 et 800°C, ainsi que par les pics de fusion endothermiques en ATD à 770°C. Elle s'accompagne de la formation de  $\text{AlPO}_4$ , caractérisée par infra-rouge et diffraction X.

La réaction du métaphosphate double de sodium-manganèse avec l'alumine semblerait donc se produire selon un mécanisme proche de celui du métaphosphate de sodium détaillé dans le paragraphe précédent: il y aurait formation tout d'abord d'alumino-phosphates dont le point de fusion est proche de 750°C, qui se transforment ensuite lorsque la température augmente en orthophosphates d'aluminium (de forme tridymite, puis cristobalite).

L'évolution thermique du système  $\text{CMnNa-Al}_2\text{O}_3$  est résumée à partir de nos résultats de manière synoptique dans le tableau 2.

Par ailleurs, nous n'avons pas détecté de changement du degré d'oxydation du manganèse. Une coloration marron, caractéristique du degré +IV du manganèse, apparaît cependant lors d'un chauffage prolongé à l'air. D'après Bukhalova [28], Konstant [29] et Selevich [30], les phosphates de manganèse sont facilement sujets à des réactions d'oxydo-réduction. En outre, les formes  $\alpha$  et  $\beta$  de l'orthophosphate de manganèse III,  $\text{MnPO}_4$ , étant isomorphes à la berlinite et à la cristobalite, il est impossible de les distinguer de  $\text{AlPO}_4$ .

Un autre problème reste l'identification des espèces phosphatées amorphes présentes avec  $\text{AlPO}_4$  à haute température. C'est pourquoi nous avons effectué un traitement thermique prolongé sur le mélange  $\text{CMnNa-Al}_2\text{O}_3$  avec  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5=0,75$ , afin de favoriser leur cristallisation.

e/ identification des espèces phosphatées présentes après réaction à 1000°C

Le mélange  $\text{CMnNa}$ -alumine a été porté à 1000°C durant 70 heures à l'air. Il est ensuite refroidi lentement (3°/mn) jusqu'à l'ambiante pour être analysé par spectroscopie infra-rouge et diffraction X.

Le diffractogramme est représenté sur la figure II.8. Le produit est mieux cristallisé, mais la courbure de la ligne de base indique que des phases amorphes sont toujours présentes. Les formes tridymite et cristobalite de  $\text{AlPO}_4$  sont présentes, mais la forme berlinite, peut-être de l'espèce  $\text{MnPO}_4$ , est majoritaire. En effet la transition tridymite-berlinite est difficile car elle implique la réorganisation de liaisons chimiques; cette forme basse température de  $\text{AlPO}_4$  ne pourrait se former qu'au cours du refroidissement lent, et en présence d'impuretés.

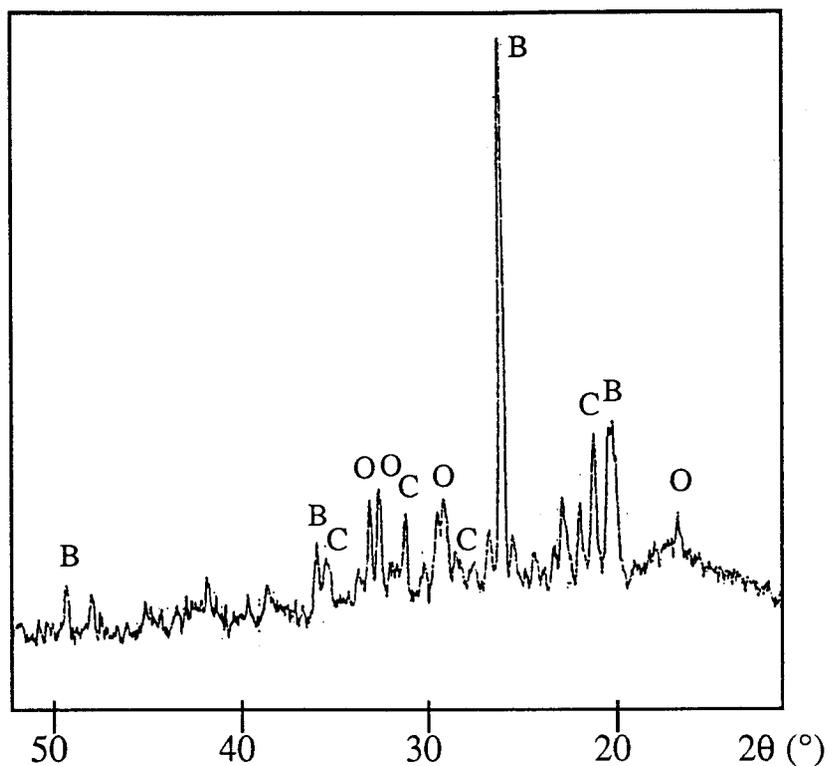


Figure II.8: Diffractogramme X du mélange CMnNa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0,75 chauffé à 1000°C 70 heures  
 B: berlinite, C: cristobalite, O: NaMnPO<sub>4</sub>

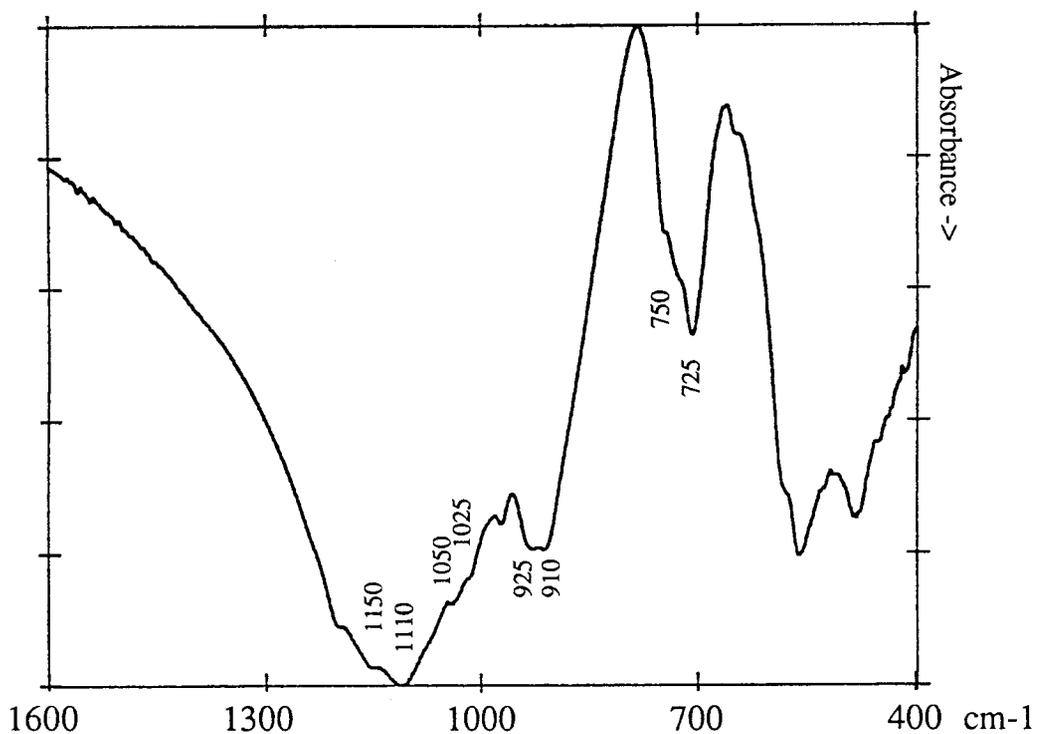


Figure II.9: Spectre infra-rouge du mélange CMnNa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0,75 chauffé à 1000°C 70 heures

Les autres raies du diffractogramme sont plus difficilement attribuables car leurs intensités sont faibles. On relève toutefois la présence d'ortho-phosphate de manganèse-sodium  $\text{NaMnPO}_4$  [ASTM 25-846].

Le spectre infra-rouge est également complexe car de nombreuses bandes se superposent (figure II.9). Les bandes à 1150, 925, 910, et 750, 725  $\text{cm}^{-1}$  ne permettent pas de trancher entre la présence d'un tripoly- ou d'un pyrophosphate [18]. La forte absorption centrée à 1110  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de l'orthophosphate  $\text{AlPO}_4$ , alors que les épaulements situés à 1050 et 1025  $\text{cm}^{-1}$  pourraient être attribués, mais non de manière certaine, à l'orthophosphate double  $\text{NaMnPO}_4$  [31].

Il semble donc que les espèces présentes, après la réaction du coacervat  $\text{CMnNa}$  avec l'alumine, soient de l'orthophosphate d'aluminium d'une part, et des phosphates doubles de sodium et manganèse d'autre part. Nous n'avons pas relevé la présence de phosphates doubles d'aluminium-sodium ou de manganèse-aluminium.

C'est pourquoi nous proposons le mécanisme de réaction suivant: l'alumine s'incorpore progressivement dans le réseau des métaphosphates fondus. Il se forme d'abord des aluminophosphates de sodium et manganèse, dont le point de fusion est voisin de 750°C. Ceux-ci se décomposent à plus haute température en orthophosphate d'aluminium d'une part, et d'autre part en un mélange d'ortho, pyro, et tripoly-phosphate de manganèse-sodium.

Cette séparation des sels d'aluminium et de manganèse-sodium a été confirmée par une étude de la microstructure du matériau par microsonde électronique (chapitre III de la deuxième partie).

### II.3.2 Système $\text{CMnNa}/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5=4$

Le mélange alumine-coacervat est réalisé par encapsulation de l'alumine par le coacervat selon la méthode décrite précédemment au paragraphe II.3.1. Il est ensuite séché à 400°C pendant 6 heures avant d'être analysé. En effet, le mélange étant réalisé en milieu aqueux, (ce qui nous permet d'obtenir une bonne dispersion de l'alumine dans le coacervat), il est alors nécessaire de sécher ce mélange avant la mise en forme d'éprouvette par pressage de ce matériau.

L'identification des produits formés dans ce système très riche en alumine est très difficile. C'est pourquoi, dans cette partie, nous avons plutôt cherché à comprendre comment évolue le matériau au cours du chauffage.

Pour cela, nous avons utilisé les moyens d'investigation suivants: l'analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique pour déterminer les températures où se produisent les phénomènes thermiques. L'évolution chimique et physicochimique des espèces résultantes de la réaction entre le coacervat et la surface de l'alumine a été suivie par diffraction X et spectroscopie infra-rouge. Enfin, la dilatométrie nous a apporté des renseignements complémentaires sur les variations dimensionnelles du matériau.

a/ analyse thermique différentielle

Le mélange alumine-CMnNa dans un rapport  $Al_2O_3/P_2O_5=4$  séché 6 heures à  $400^\circ C$  est broyé, puis placé dans un creuset en platine. La vitesse de chauffe est de  $5^\circ/mn$ , l'atmosphère d'analyse est l'argon.

Les phénomènes suivants sont relevés sur le thermogramme (figure II.10):

- $400^\circ C$  phénomène endothermique associé à une perte de masse.
- entre  $500$  et  $600^\circ C$  se produisent deux pertes de masses (à  $500$  et  $530^\circ C$ ) distinguées par la courbe dérivée (DTG) de la perte de masse. Des phénomènes exothermiques et endothermiques y sont associés; on peut donc en conclure qu'il se produit des déshydratations accompagnées simultanément de la cristallisation des produits.
- à  $650^\circ C$  se produit un phénomène endothermique sans perte de masse. Il est suivi immédiatement à  $710^\circ C$  d'un phénomène exothermique intense.
- à  $790^\circ C$  un dernier phénomène endothermique est détecté, sans perte de masse. Puis plus aucun phénomène ne se produit jusque  $1200^\circ C$ .

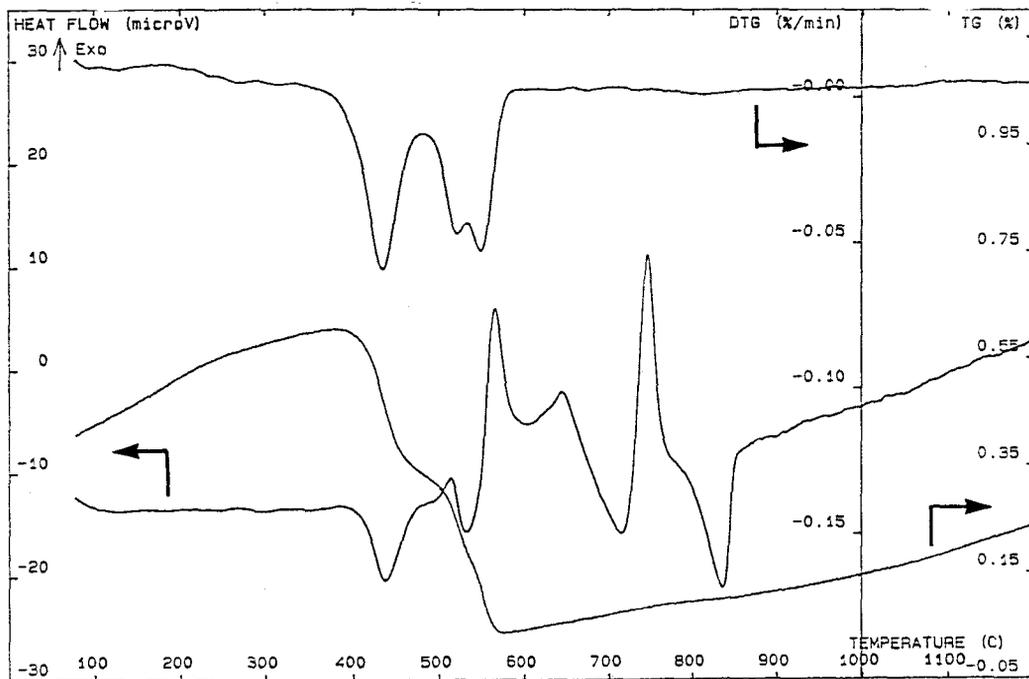


Figure II.10: Courbes d'ATD et ATG du mélange CMnNa/ $Al_2O_3$  avec  $P_2O_5/Al_2O_3=4$

Dans un deuxième temps, des cycles de chauffages ont été imposés pour observer le comportement du matériau au cours de traitements thermiques successifs. Le programme de chauffe est le suivant: montée à 5°/mn jusque 1000°C, palier 3 heures à 1000°C, descente à 10°/mn jusque 200°C, montée à 10°/mn jusque 1200°C, descente à 10°/mn jusque 200°C, montée à 10°/mn jusque 1000°C, descente à 10°/mn jusque 20°C.

Au premier chauffage (figure II.11), on retrouve bien sûr les phénomènes thermiques décrits précédemment.

Lors des refroidissements, un phénomène exothermique est présent à 740°C. Un autre phénomène plus faible se produit entre 480 et 530°C.

Lors des chauffages, les perturbations dues au changement de régime de chauffe provoquent des oscillations entre 200 et 400°C. Un phénomène endothermique est relevé à 660°C. Trois changements de ligne de base se produisent à 530, 830 et 860°C. Il s'agit de transitions du second ordre qui peuvent correspondre à des changements de phase. Aucun phénomène ne se produit ensuite entre 860 et 1200°C.

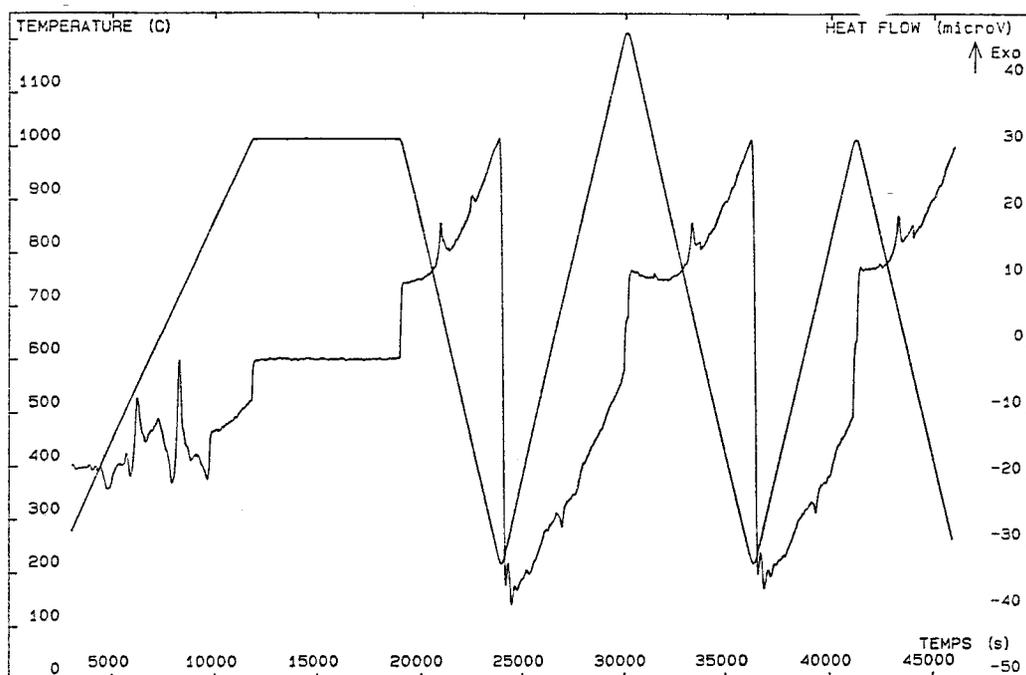


Figure II.11: Courbe d'ATD du mélange CMnNa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=4

## b/ dilatométrie

Des éprouvettes ont été réalisées par pressage uniaxial, à  $200 \text{ kgf/cm}^2$ , de poudre du mélange alumine-coacervat séché à  $400^\circ\text{C}$ . Nous avons utilisé un dilatomètre Adamel (DI24 20-1600 $^\circ\text{C}$ ). La vitesse de chauffe est de  $10^\circ/\text{mn}$ .

Les variations linéaires suivantes sont observées (figure II.12.a):

- l'éprouvette se dilate entre 20 et  $400^\circ\text{C}$ .
- entre  $400^\circ\text{C}$  et  $510^\circ\text{C}$ , un retrait est observé,
- puis les dimensions de l'éprouvette n'évoluent plus jusque  $710^\circ\text{C}$
- à  $710^\circ\text{C}$  un retrait important débute,
- ce retrait est interrompu à  $750^\circ\text{C}$  par une expansion brutale avant de reprendre. Cette expansion est due à une réaction ou une transition de phase dans le matériau.

Nous avons dans un deuxième temps testé au dilatomètre une éprouvette cuite à  $1000^\circ\text{C}$  durant trois heures. Les conditions expérimentales sont identiques aux précédentes.

- l'éprouvette se dilate de 20 à  $400^\circ\text{C}$  (figure II.12.b),
- à  $400^\circ\text{C}$ , une dilatation importante est observée. Notons qu'elle correspondait à un retrait pour l'éprouvette crue.
- à  $660^\circ\text{C}$ , une légère inflexion se produit
- un retrait débute à  $800^\circ\text{C}$ .
- au refroidissement, un retrait débutant à  $450^\circ\text{C}$  correspond à la dilatation observée à  $400^\circ\text{C}$  au chauffage. Il s'agit donc probablement d'une transition de phase.

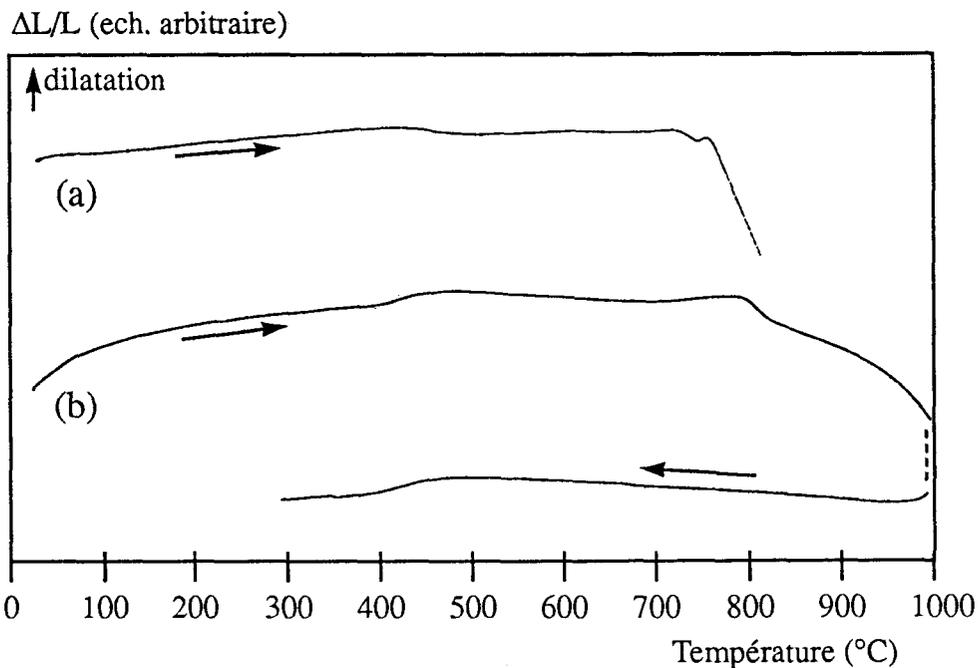


Figure II.12: Courbes de dilatométrie du mélange  $\text{CMnNa}/\text{Al}_2\text{O}_3$  avec  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3=4$  a: éprouvette crue  
b: éprouvette chauffée 3 heures à  $1000^\circ\text{C}$

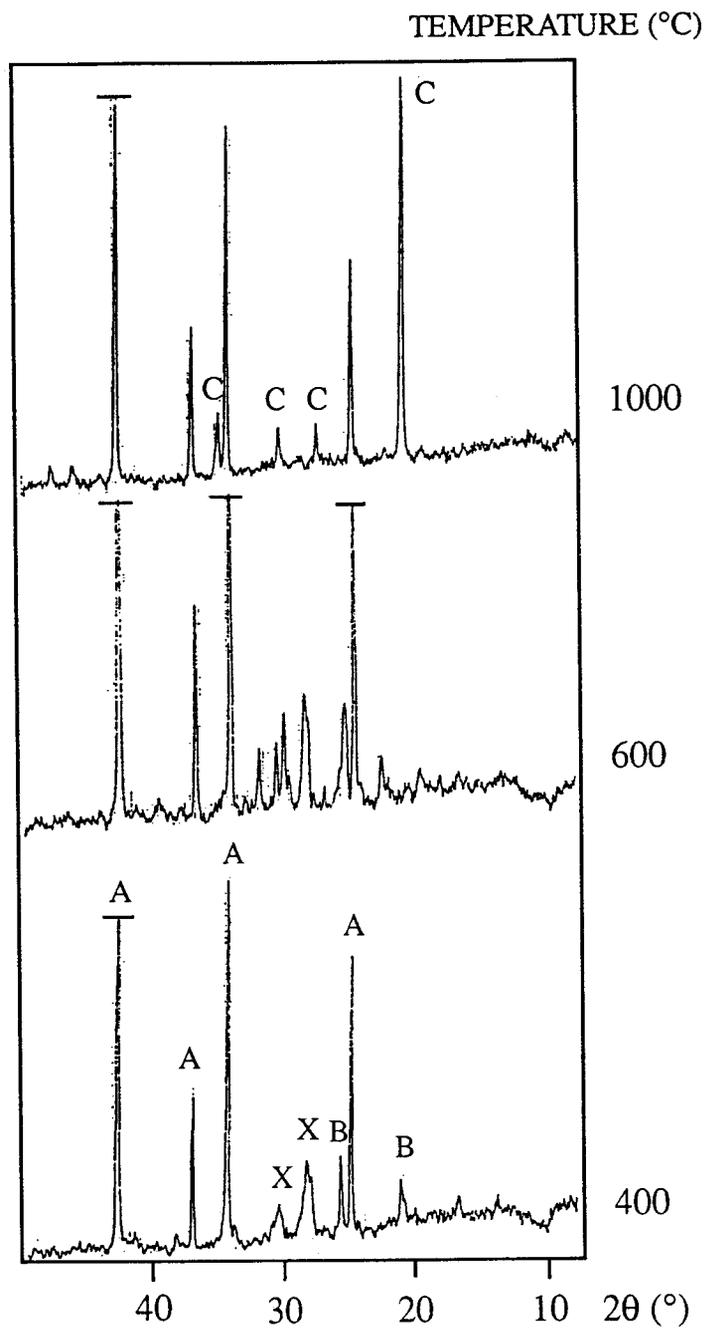


Figure II.13: Diffractogrammes X du mélange CMnNa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=4 chauffé à différentes températures

### c/ analyse par diffraction X

Les produits de réactions étant difficiles à faire cristalliser, le mélange alumine-coacervat a été chauffé 70 heures par paliers de 200°C. L'échantillon est ensuite refroidi, broyé et analysé.

- à 400°C, on relève les raies de l'alumine  $\alpha$  (figure II.13). Une raie fine à 26,5° (3,36Å) et une autre très faible à 20,7° (4,28Å) sont attribuables à la forme berlinite de  $\text{AlPO}_4$ . Les autres raies larges n'ont pas pu être attribuées. Notons qu'elles correspondent au produit "X" déjà présent à 300°C dans le mélange alumine-coacervat étudié auparavant. Notons que ce mélange alumine-coacervat, chauffé durant 720 heures (1 mois) à 400°C, n'a pas mieux cristallisé.

- à 600°C, le produit "X" est par contre mieux cristallisé, mais il n'a pas pu être identifié. La berlinite est encore présente.

- à 1000°C, seules les raies de la forme cristoballite de  $\text{AlPO}_4$  et de l'alumine  $\alpha$  sont présentes. Les phases contenant les cations sodium et manganèse restent donc amorphes.

### d/ spectroscopie infra-rouge

Les spectres infra-rouge enregistrés après chauffage à différentes températures sont représentés sur la figure II.14.

- à 400°C, la largeur des bandes de vibration confirme que le produit est mal cristallisé. La bande principale à 1120  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à  $\text{AlPO}_4$  [7]. La présence de la bande à 930  $\text{cm}^{-1}$  montre que le produit contient des phosphates à courtes chaînes, de type pyro- ou tripolyphosphates [18]. Les absorptions de l'alumine  $\alpha$  sont situées à 650, 605 et 560  $\text{cm}^{-1}$ .

- à 600°C, les bandes s'affinent et se dédoublent, le produit cristallise. L'absorption principale est centrée à 1110  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui confirme la présence de berlinite [7]. Par contre, la bande à 930  $\text{cm}^{-1}$  est dédoublée et déplacée à 950 et 970  $\text{cm}^{-1}$ . Ce déplacement vers les hautes fréquences indique que la cristallisation rend la constante de force de la liaison P-O-P plus faible; la liaison est donc moins contrainte. Il est possible que ceci soit l'effet de la déshydratation détectée en analyse thermogravimétrique, les interactions par liaisons hydrogène tendent alors à diminuer.

- à 800°C, la vibration symétrique à 1100  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de  $\text{AlPO}_4$ . L'alumine masquant les fréquences de l'ion orthophosphate vers 700  $\text{cm}^{-1}$ , il n'est pas possible de trancher avec certitude sur la nature de la forme cristallographique de  $\text{AlPO}_4$ .

- à 1000°C, les deux raies fines à 710 et 730  $\text{cm}^{-1}$  sont celles de la vibration  $\nu_3$  de l'anion orthophosphate dans la forme cristobalite de  $\text{AlPO}_4$  [7].

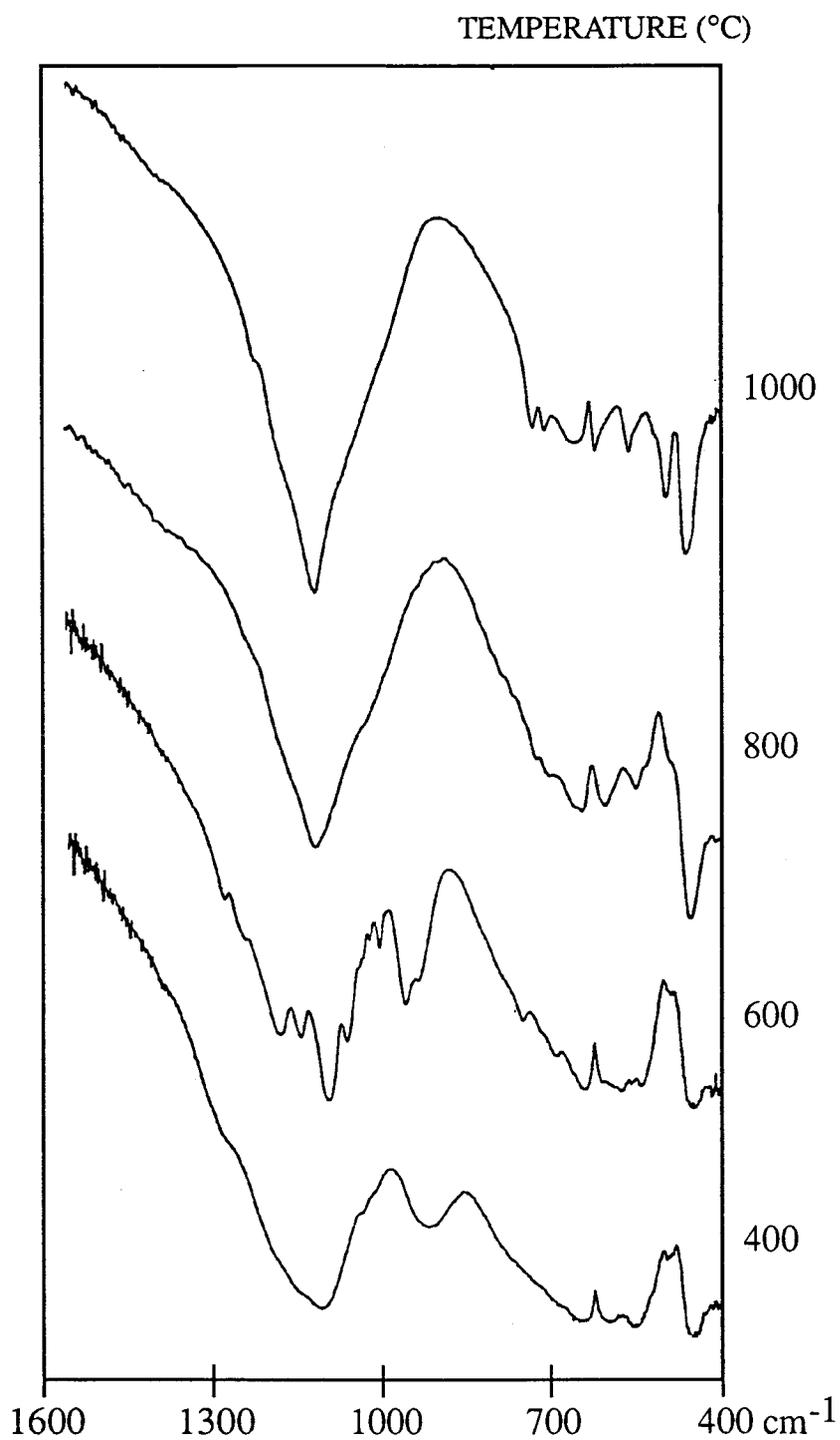


Figure II.14: Spectres infra-rouge du mélange CMnNa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=4 chauffé à différentes températures

e/ discussion: évolution thermique du système alumine et liant phosphaté

Nous nous sommes basés sur l'évolution thermique du mélange alumine-coacervat, étudié au chapitre précédent, pour analyser le comportement thermique du mélange alumine-CMnNa avec un rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$  de 4.

Les déshydratations et cristallisations observées en ATD et ATG jusque  $600^\circ\text{C}$  sont dues aux phosphates acides issus des réactions entre l'acide phosphorique, lui-même libéré lors de l'hydrolyse du coacervat, et l'alumine. Ces déshydratations et cristallisations provoquent le retrait observé au dilatomètre entre  $400$  et  $500^\circ\text{C}$ . Un des produits formé est identifiable par son spectre infra-rouge comme un ortho- ou un pyrophosphate double.

Ces phosphates acides et hydratés sont responsables du durcissement important qui se produit lors du séchage du mélange à  $400^\circ\text{C}$ . Cette étape de déshydratation est importante car elle peut provoquer une porosité résiduelle dans le matériau. Elle rend donc nécessaire un traitement thermique lent lors de la cuisson du matériau.

Nous attribuons le phénomène endothermique à  $650^\circ\text{C}$  observé en ATD à une fusion de métaphosphates amorphes. Ils réagissent aussitôt avec l'alumine, ce qui provoque le phénomène exothermique intense à  $710^\circ\text{C}$ . Cette fusion de métaphosphates est détectée également par l'inflexion de la courbe de dilatométrie à partir de  $620^\circ\text{C}$ . La réaction se manifeste ensuite par la brusque dilatation à  $730^\circ\text{C}$ . Le spectre infra-rouge du produit de réaction (chauffé à  $600^\circ\text{C}$ ) montre qu'il s'agit d'un phosphate peu condensé du type pyro- ou tripoly-phosphate. Ce produit fond à  $760^\circ\text{C}$ , comme le montrent le phénomène endothermique en ATD et le retrait important en dilatométrie. Il se transforme ensuite partiellement en  $\text{AlPO}_4$ , tridymite puis cristoballite, qui assure la liaison du matériau à haute température [24]. Cette fusion est responsable du deuxième retrait du matériau à partir de  $650^\circ\text{C}$ .

Pour apporter des éléments à l'étude de la stabilité du système riche en alumine à haute température, le mélange alumine-liant phosphaté a subi un traitement thermique de 3 heures à  $1000^\circ\text{C}$ , afin de suivre son vieillissement:

A  $400^\circ\text{C}$ , une transformation est détectée en dilatométrie, il est possible qu'elle soit due à une transition  $\alpha$ - $\beta$  de la cristobalite, bien que cette température soit élevée [32-34]. Une transition de phase d'un pyrophosphate est également envisageable car les pyrophosphates montrent de nombreuses transitions de phases [10]. Cette transition de phase, phénomène du second ordre, est probablement à l'origine du changement de pente du thermogramme entre  $400$  et  $500^\circ\text{C}$ .

A 650°C, le phénomène endothermique qui se produit lors des cycles de chauffage-refroidissement en ATD s'accompagne d'un très faible changement de pente en dilatométrie. Il s'agirait donc d'une fusion partielle de phosphates riches en sodium. Cette fusion ne semble pas affecter les propriétés mécaniques du matériau puisqu'il ne se produit pas de fluage à cette température.

A partir de 800°C, la courbe de dilatométrie montre un retrait important au sein du matériau. On ne détecte qu'un changement de pente sur le thermogramme à cette température. Ce phénomène peut être attribué à la fusion des produits de réaction entre l'alumine et les phosphates, qui a été mise en évidence à cette température pour le système contenant une proportion plus faible d'alumine.

Cette fusion est une fusion partielle qui se produit aux joints de grains du matériau, c'est pourquoi elle est peu visible sur le thermogramme. Toutefois, la courbe de dilatométrie montre qu'elle est à l'origine du fluage du matériau.

Cette température de 800°C est donc une limite dans la tenue thermique du matériau alumineux à liant phosphaté, mais nous voyons que ce traitement thermique à 1000°C pendant trois heures permet d'élever la température de début de fluage de 600 à 800°C.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. Appelt; *Sprechsaal*, **116**, 9, 765-73 (1983)
- [2] A.S. Yutina, Z.D. Zhukova, S.V. Lysak; *Russ. J. Inorg. Mater.*, **2**, 11, 1748-554 (1966)
- [3] M. Palfreyman; *Cer. Bull.*, **49**, 7, 638-42 (1970)
- [4] W.H. Gitzen, L.D. Hart, G. MacZura; *Cer. Bull.*, **35**, 6, 217-23 (1956)
- [5] S.I. Berul', N.I. Grishina; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **18**, 9, 1334-7 (1973)
- [6] S.I. Berul' et N.K. Voskresenskaya; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **13**, 2, 218-21 (1968)
- [7] V.V. Pechkovskii, R. Ya Mel'Nikova, E.D. Dzyuba; "Atlas of infra-red spectra of phosphates- orthophosphates", *Izv. Nauka, Moscow* (1981)
- [8] P.Tarte; *Spectrochimica Acta*, **23A**, 2127-43 (1967)
- [9] I.V. Tananaev, E.V. Maksimchuk, Yu.G. Bushuev, S.A. Shestov; *Russ. J. Inorg. Mat.*, **14**, 562-5 (1978)
- [10] J.R. Van Wazer; "Phosphorus and its compounds", Vol.I, P.607, Interscience Ed. (1966)
- [11] S.I. Berul' et N.K. Voskresenskaya; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **14** (1969)
- [12] D.R. Tallent, C. Nelson; *Phys. Chem. Glasses*, **27**, 2, 75-9 (1986)
- [13] D. Müller, I. Grunze, E. Hallas, G. Ladwig; *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **500**, 80-8 (1983)
- [14] D. Müller, G. Berger, I. Grunze, E. Hallas, G. Ladwig; *Phys. Chem. Glasses*, **24**, 2, 37-42 (1983)
- [15] R.K. Brow, R.J. Kirkpatrick; *J. Non Crist. Solids*, **116**, 39-45 (1990)
- [16] C.S. Blackwell, R.L. Patton; *J. Phys. Chem.*, **88**, 6135-39 (1984)
- [17] R.K. Brow, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner; *J. Am. Cer. Soc.*, **73**, 8, 2293-2300 (1990)
- [18] D.E.C. Corbridge; "Topics in phosphorus chemistry", Vol.6, Ed. Wiley
- [19] O. Sarr, L. Diop; *Spectrochim. Acta.*, **43A**, 8, 999-1005 (1987)
- [20] A. Hezel, S.D. Ross; *Spectrochim. Acta.*, **24A**, 131-5 (1968)
- [21] A. Hezel, S.D. Ross; *Spectrochim. Acta.*, **23A**, 1583-9 (1967)
- [22] R. Rubin, P. Tarte; *Spectrochim. Acta.*, **23A**, 1815-29 (1967)
- [23] Z.A. Konstant; *Russ. J. Inorg. Mater.*, **20**, 6, 870-7 (1984)
- [24] J.E. Cassidy; *Bull. Am. Cer. Soc*, **56**, 640 (1977)
- [25] L.V. Lavrov, T.A. Bykanova, L.A. Tezikova; *Russ. J. Inorg. Mater.*, **11**, 5, 771-4 (1975)
- [26] A. Boulle, F.B. D'Yvoire; *C. R Acad. Sc.*, **245**, 531 (1957)
- [27] E. Thilo, I. Grunze; *Z. Anorgan. und allgem. Chem.*, **290**, 209 (1957)
- [28] G.A. Bukhalova, I.G. Rabkina, I.V. Mardirosova; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **20**, 3, 332-4 (1975)
- [29] Z.A. Konstant, A.I. Dimante; *Russ. J. Inorg. Mater.*, **13**, 1, 83-7 (1977)
- [30] A.F. Selevitch, V.D. Lyutsko; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **29**, 3, 364-8 (1984)
- [31] M.K. Rodionov, N.P. Evtushenko, N.S. Slobodyanik; *Ukr. Khim. Zh.*, **2**, 3, 232-5 (1986)
- [32] D.E.C. Corbridge; "Phosphorus", Ed. Elsevier, p.105 (1978)
- [33] W.H. Gitsen, L.D. Hart, G. MacZura; *Cer. Bull.*, **35**, 6, 217-23 (1956)
- [34] W.R. Beck; *Cer. Bull.*, **32**, 4, 147-51 (1949)

## Chapitre III

# LE COACERVAT DE MANGANESE-SODIUM : AGENT LIANT DE L'OXYDE DE NICKEL

*Nous avons suivi dans ce chapitre la même démarche expérimentale que dans l'étude des réactions coacervat de manganèse-sodium - alumine : la difficulté d'identifier les composés issus des réactions, qui sont le plus souvent des phosphates doubles, nous a conduit dans un premier temps à étudier le système simple métaphosphate de sodium - NiO, dans une proportion correspondant au pyrophosphate double.*

*Nous verrons en effet que le pyrophosphate est le composé cristallisé majoritaire formé lors des réactions coacervat de manganèse-sodium - NiO.*

*Le rapport  $P_2O_5/NiO$  conduit toutefois, selon sa valeur, à des verres, des vitrocéramiques, ou des systèmes complètement cristallisés.*

### III. REACTIVITE DU COACERVAT DE MANGANESE-SODIUM AVEC L'OXYDE DE NICKEL

L'efficacité, à haute température, du rôle liant des phosphates condensés dépend principalement des espèces formées intermédiairement, et donc de leur réactivité vis-à-vis des oxydes utilisés. Cette réactivité dépend principalement du pouvoir acido-basique de l'oxyde, car les métaphosphates sont très acides, c'est-à-dire très donneurs de  $O^{2-}$  [1]. C'est pourquoi, après avoir étudié la réactivité du coacervat de manganèse-sodium avec l'alumine qui est un oxyde amphotère, nous avons utilisé un oxyde à caractère basique: l'oxyde de nickel.

#### III.1 Réactivité du métaphosphate de sodium avec l'oxyde de nickel

Il n'existe pas à notre connaissance de donnée bibliographique sur la réactivité de métaphosphates doubles de manganèse-sodium avec l'oxyde de nickel. Néanmoins, des phosphates doubles de sodium et nickel sont connus, les diagrammes d'équilibre des ortho- et méta-phosphates doubles de sodium et nickel ont été établis par Kolsi [2] et Krivovyasov [3]. Ils sont représentés sur la figure III.1.

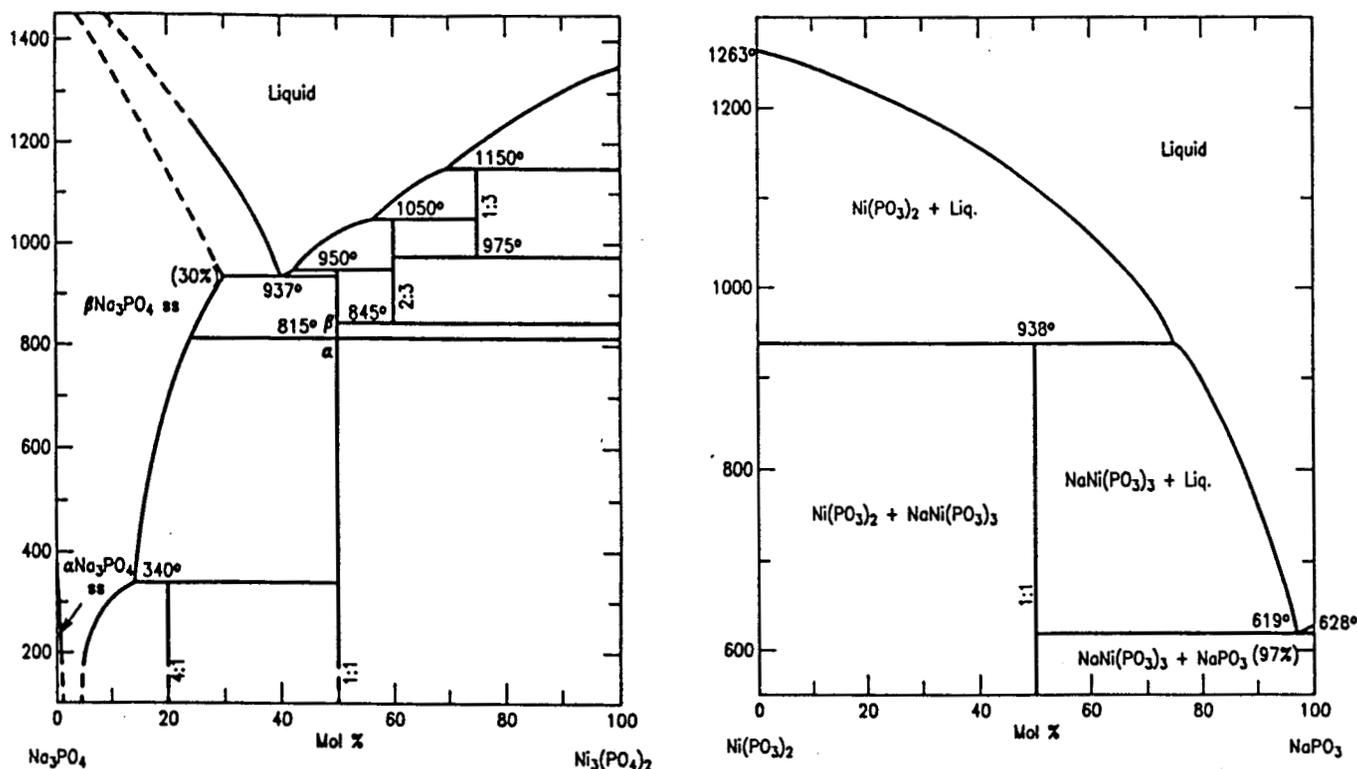


Figure III.1: diagrammes d'équilibre du système NiO-Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Cependant, la réactivité des métaphosphates avec NiO n'a jamais été mentionnée. Seul Z.A. Konstant a étudié la réaction du dihydrogène-phosphate d'ammonium avec NiO [4], il propose le schéma réactionnel de la figure III.2.

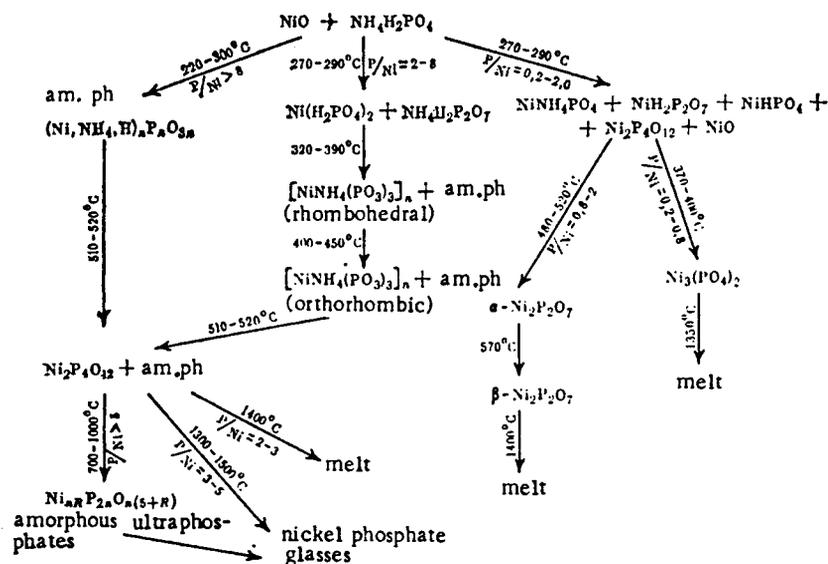


Figure III.2: Réactions de l'oxyde de nickel avec le monophosphate d'ammonium

Nous avons repris la même méthodologie utilisée pour l'étude du système coacervat-alumine. Nous avons donc dans un premier temps étudié le système métaphosphate de sodium-NiO (III.1.1), les résultats obtenus ont ensuite été transposés au système CMnNa-NiO (III.1.2).

#### a/ analyse thermique différentielle

Un mélange de métaphosphate de sodium (sel de Graham) et d'oxyde de nickel NiO a été réalisé dans un rapport  $\text{NaPO}_3/\text{NiO}$  de 2. En effet, le rapport  $\text{NaPO}_3/\text{NiO}=2$  correspond à la stœchiométrie du pyrophosphate double de nickel-sodium  $\text{NiNa}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Nous avons choisi ce rapport car des pyrophosphates ont été détectés lors de l'étude des réactions coacervat-alumine.

L'analyse est effectuée dans un creuset en platine gainé de carbone, sous atmosphère d'argon, la vitesse de chauffe est de  $5^\circ/\text{mn}$ .

En nous basant sur les résultats obtenus avec le système  $\text{NaPO}_3$ -alumine, l'interprétation du thermogramme est la suivante (figure III.3):

- à  $280^\circ\text{C}$ , le phénomène du second ordre est dû à la transition vitreuse du métaphosphate de sodium vitreux.
- à  $350^\circ\text{C}$  se produit la cristallisation du verre en trimétaphosphate de sodium cyclique:  $(\text{NaPO}_3)_3$  forme (I).
- les trois phénomènes exothermiques entre  $530$  et  $650^\circ\text{C}$  sont attribués à la réaction du métaphosphate de sodium avec  $\text{NiO}$  puisque ces phénomènes ne sont pas présents lors du chauffage du sel de Graham seul. Ils se produisent dans la même plage de température que dans le cas du système alumine- $\text{NaPO}_3$ . La présence de ces trois phénomènes montre que le mécanisme réactionnel est complexe et se déroule en plusieurs étapes. En nous basant sur les résultats obtenus avec le système  $\text{NaPO}_3$ -alumine, on peut supposer que  $\text{NiO}$  réagit avec le trimétaphosphate de sodium à  $530^\circ\text{C}$ , puis lors de la fusion du trimétaphosphate à  $620^\circ\text{C}$ .
- trois phénomènes endothermiques sont détectés ensuite à  $730$ ,  $770$  et  $820^\circ\text{C}$ . Il est probable qu'ils soient dus à la fusion de phosphates doubles de sodium et nickel formés lors de réactions entre  $530$  et  $650^\circ\text{C}$ . Les trois pics de fusion témoignent de la présence de plusieurs produits de réaction, ce qui confirme un mécanisme réactionnel en plusieurs étapes.

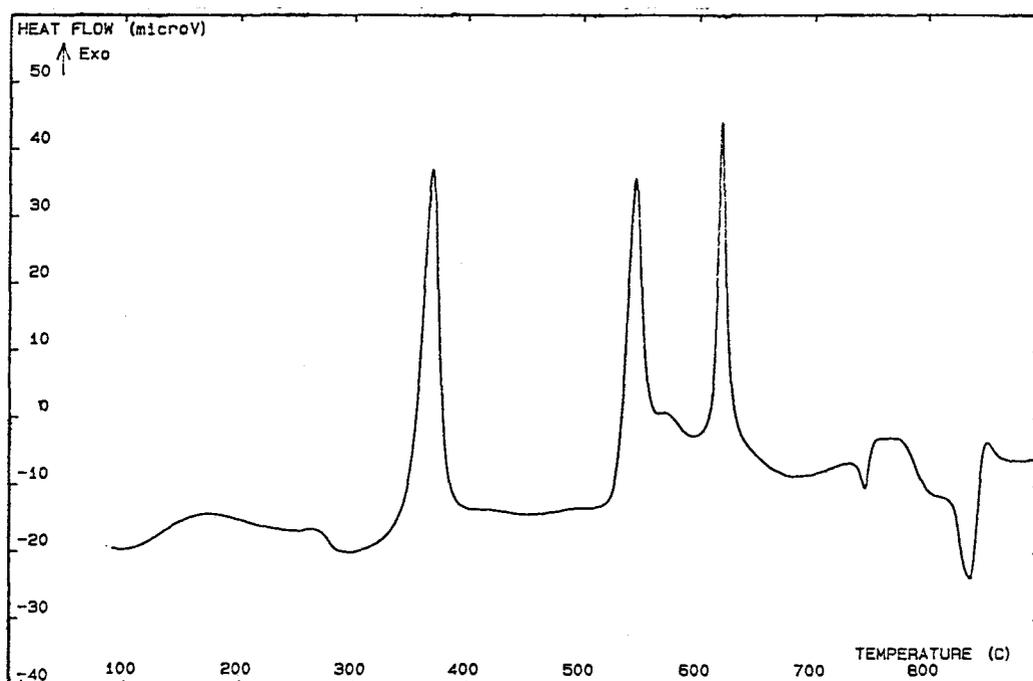


Figure III.3: Analyse thermique différentielle du mélange  $\text{NiO}$ -métaphosphate de sodium avec  $\text{NiO}/\text{NaPO}_3=2$



Le spectre infra-rouge (figure III.5) du produit comporte de nombreuses absorptions: le doublet à 1156 et 1115  $\text{cm}^{-1}$ , les deux bandes à 1000 et 1044  $\text{cm}^{-1}$ , la bande à 880  $\text{cm}^{-1}$  et la bande à 727  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques d'un pyrophosphate [5,8].

En effet, les pyrophosphates se distinguent par la forte absorption des vibrations de valence antisymétrique des liaisons POP entre 850 et 950  $\text{cm}^{-1}$  [5]. Ils ont cependant cette fréquence de vibration en commun avec les tripolyphosphates, mais le rapport des intensités relatives des vibrations  $\nu_{\text{AS}}$  des liaisons  $\text{PO}_2$  sur  $\nu_{\text{AS}}$  des liaisons POP est plus élevé dans le cas des pyrophosphates [5].

Les nombreuses bandes observées sur le spectre infra-rouge montrent que le degré de symétrie du pyrophosphate est faible. Les levées de dégénérescence sont plus importantes pour les liaisons  $\text{PO}_2$  que pour les liaisons POP. La diminution de la symétrie de ces liaisons  $\text{PO}_2$  terminales, donc liées aux cations, est en accord avec la présence d'un pyrophosphate mixte de sodium et nickel.

En nous basant sur les travaux de Hanuza [6], Saar [7], et Cornilsen [9], nous proposons les attributions reportées dans le tableau 1 pour ce pyrophosphate mixte.

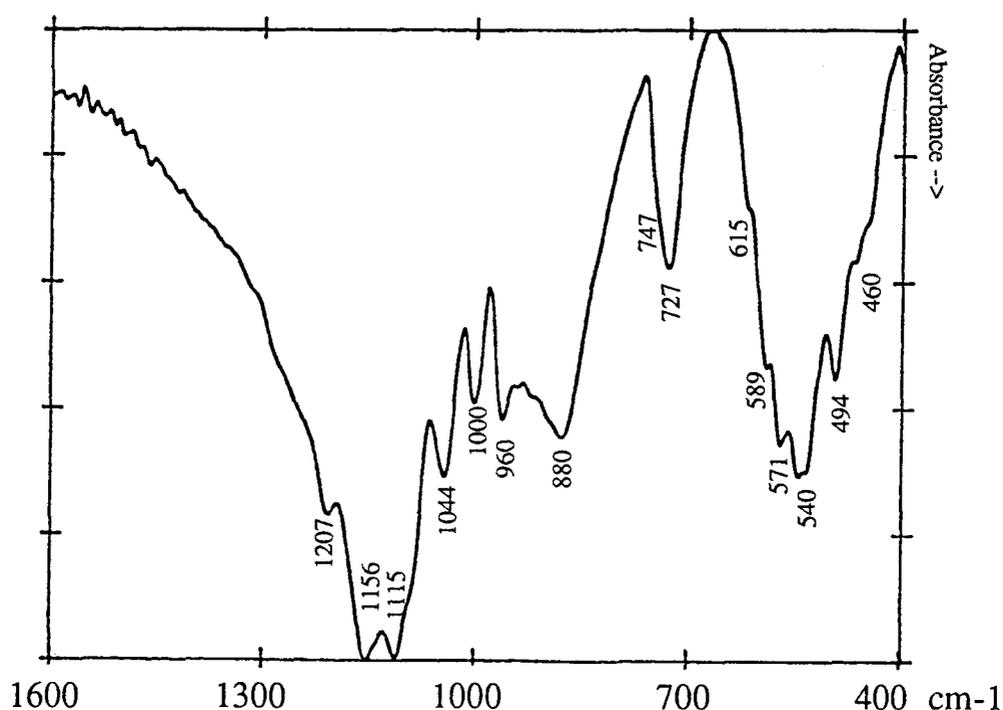


Figure III.5: Spectre infra-rouge du mélange NiO- métaphosphate de sodium chauffé à 850°C

NaPO <sub>3</sub> /NiO 850°C P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /NiO=1 (cm <sup>-1</sup> )	CMnNa/NiO 800°C P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /NiO=1 (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
1207	1197	vas PO <sub>2</sub>
1156	1140	
1115	1095	
1044	1055	vs PO <sub>2</sub>
1000	1040	
960	990	
880	953	vas POP
	910	
727	742	vs POP
	693	
615	599	δ P-O
589	574	
571	541	
540	534	
494	490	
460	429	

Tableau 1

### III.2 réactivité du coacervat de manganèse-sodium avec NiO

Comme nous avons remarqué lors de l'étude du système alumine-coacervat des différences réactionnelles selon le rapport alumine/phosphates, nous avons étudié la réactivité pour trois compositions volontairement très différentes les unes des autres:

CMnNa+10%NiO     $P_2O_5/NiO= 3$   
CMnNa+30%NiO     $P_2O_5/NiO= 1$   
CMnNa+70%NiO     $P_2O_5/NiO= 0,45$

Nous avons observé les phénomènes thermiques par analyse enthalpique différentielle (DSC) et par analyse thermique différentielle (ATD). Les produits formés ont ensuite été analysés par spectroscopie infra-rouge et diffraction X.

a/ analyse enthalpique différentielle (figure III.6)

Le mélange coacervat-NiO est séché partiellement sous vide à température ambiante afin d'obtenir une poudre. Elle est placée dans un creuset ouvert en quartz, ce qui permet d'analyser l'échantillon de l'ambiante à 400°C, malgré les départs d'eau. La vitesse de chauffe est de 5°/mn.

La figure III.6 montre les thermogrammes obtenus pour les mélanges à 10 et 70% de NiO. Le thermogramme du coacervat seul est ajouté à titre de comparaison. On retrouve les phénomènes suivants sur le thermogramme du coacervat:

- entre 50 et 110°C, le phénomène endothermique large est dû au départ de l'eau libre.
- l'hydrolyse des polyphosphates se caractérise par un phénomène exothermique à 130°C.
- les hydrolyses intramoléculaires et les cristallisations se manifestent par des phénomènes exothermiques entre 150 et 250°C.
- les recondensations donnent lieu à des phénomènes endothermiques larges entre 290 et 350°C.

Le mélange avec 10% de NiO montre les mêmes phénomènes thermiques que le coacervat, mais les phénomènes endothermiques de recondensations vers 300°C sont plus faibles.

Le thermogramme du mélange à 70% de NiO est nettement différent: un phénomène exothermique large entre 150 et 200°C remplace les phénomènes associés aux hydrolyses intramoléculaires. D'autre part, les recondensations ne sont plus observées, elles sont remplacées par un phénomène exothermique à 300°C.

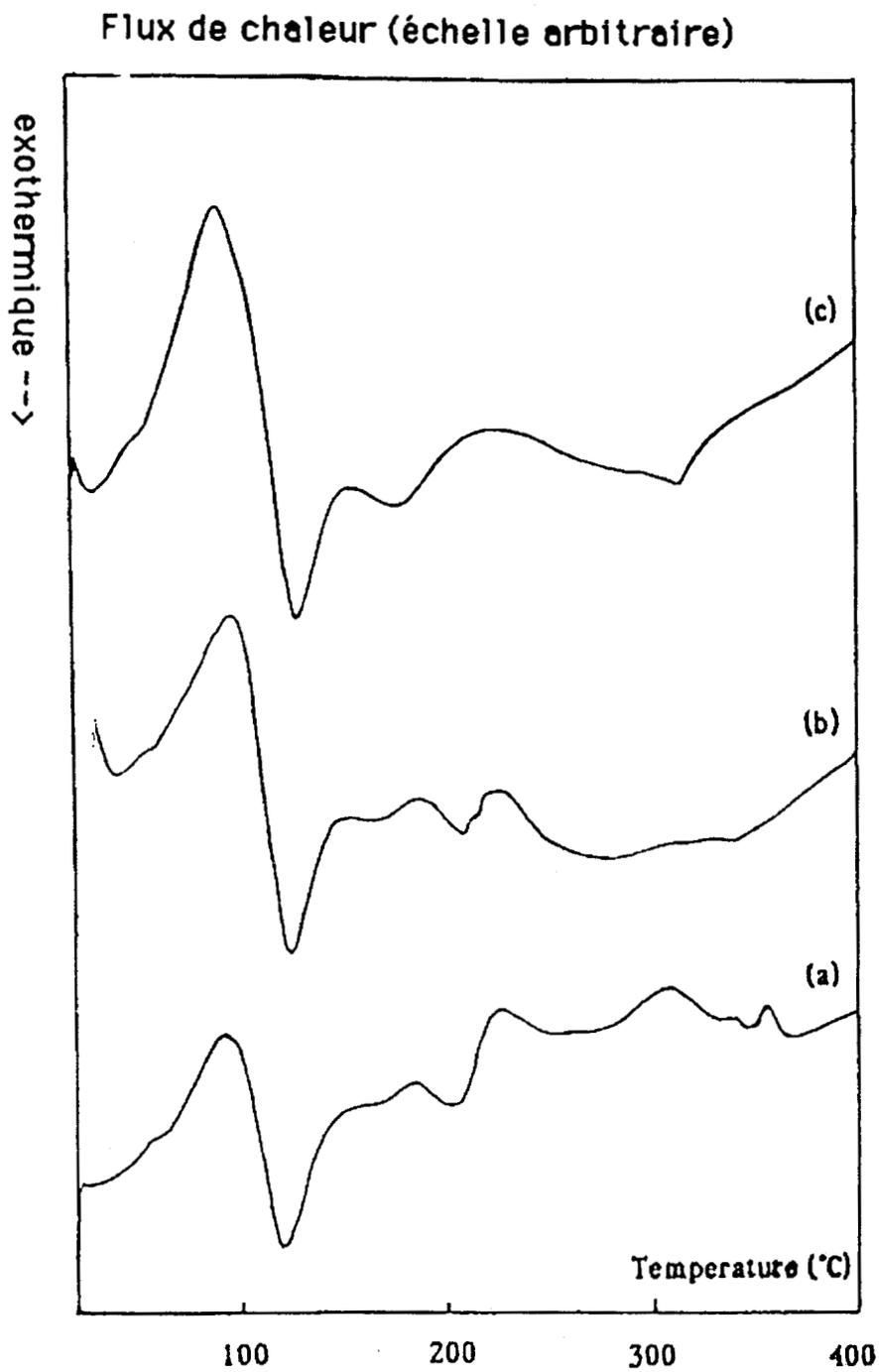


Figure III.6: Analyse enthalpique différentielle du mélange coacervat de manganèse-sodium-NiO

- a: coacervat seul
- b: 10% NiO
- c: 70% NiO

b/ analyse thermique différentielle (figure III.7)

Les mélanges CMnNa-NiO ont été analysés dans un deuxième temps par ATD dans la gamme 400-900°C. Les mélanges ont été séchés à 300°C pour éliminer la majeure partie de l'eau. Les poudres ont été analysées dans un creuset en graphite sous atmosphère d'argon avec une vitesse de chauffe de 10°/mn.

La figure III.7 montre les thermogrammes obtenus pour les différentes compositions.

- on retrouve sur le thermogramme du coacervat la fusion du métaphosphate de sodium présent avec le trimétaphosphate de manganèse-sodium. Elle est détectée par un phénomène endothermique faible à 600°C. La fusion du trimétaphosphate de manganèse-sodium se produit à 820°C.

- le thermogramme du mélange contenant 10% de NiO est similaire à celui du coacervat seul, mais le pic de fusion à 820°C contient un épaulement.

- le thermogramme du mélange à 30% de NiO montre un faible phénomène endothermique à 650°C. Trois phénomènes endothermiques importants sont ensuite détectés à 780, 810 et 830°C.

- le thermogramme du mélange à 70% de NiO est radicalement différent puisqu'un phénomène exothermique se produit à 740°C, suivi de deux phénomènes: l'un endothermique à 830°C et l'autre exothermique à 850°C.

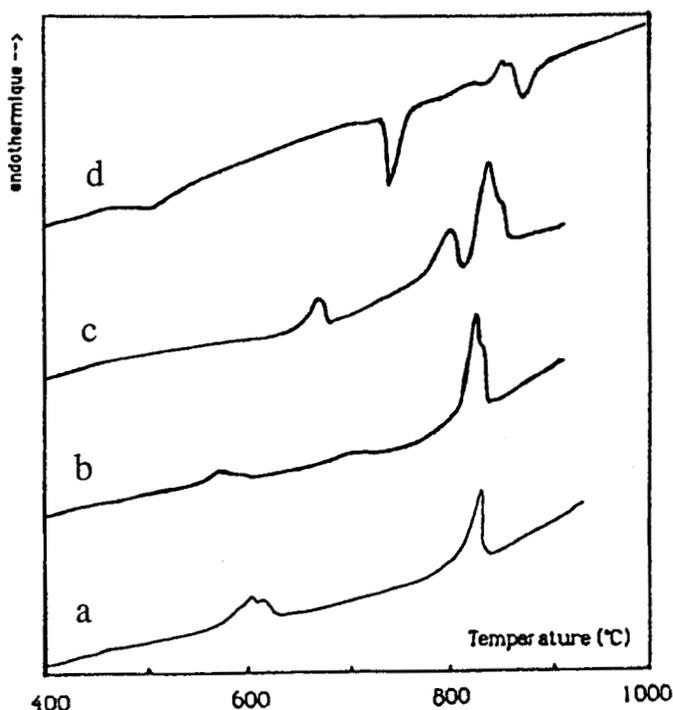


Figure III.7: Analyse thermique différentielle du mélange coacervat de manganèse-sodium-NiO  
a: coacervat seul    b: 10% NiO    c: 30% NiO    d: 70% NiO

### c/ Spectroscopie infra-rouge (Figures III.8 a,b,c)

Chaque mélange CMnNa-NiO a été chauffé par paliers de 3 heures à des températures caractéristiques relevées sur le thermogramme du coacervat de manganèse-sodium. L'échantillon est ensuite refroidi puis broyé avant d'être analysé.

Les spectres du mélange CMnNa-10% de NiO sont reportés sur la figure III.8.a. NiO ne présente qu'une absorption à  $400\text{ cm}^{-1}$ , il n'intervient donc pas de manière significative dans les spectres présentés.

Le spectre à  $20^\circ\text{C}$  est celui de polyphosphates amorphes, il a été détaillé dans la première section concernant le coacervat de manganèse-sodium.

A  $340^\circ\text{C}$ , les phénomènes d'hydrolyses et de recondensations se sont produits. La bande à  $1270\text{ cm}^{-1}$  (vs  $\text{PO}_2$ ) est caractéristique de la présence de phosphates condensés [8].

A  $460^\circ\text{C}$ , une bande fine se détache à  $1095\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre est identique à celui du coacervat chauffé à cette température.

A  $560^\circ\text{C}$ , le spectre est caractéristique du trimétaphosphate de manganèse-sodium

A  $640$  et  $780^\circ\text{C}$ , l'élargissement des bandes est provoqué par la fusion partielle de la solution solide de métaphosphate de sodium.

Dans le cas du système CMnNa-30% de NiO (figure III.8-b), les phosphates recondensés sont visibles à  $340^\circ\text{C}$ . Une large bande à  $1095\text{ cm}^{-1}$  se distingue, son intensité augmente jusque  $560^\circ\text{C}$ .

A  $560^\circ\text{C}$ , le spectre est celui du trimétaphosphate de manganèse-sodium. La bande à  $1095\text{ cm}^{-1}$  apparaît toujours.

A  $640^\circ\text{C}$ , la fusion partielle du métaphosphate de sodium se manifeste par l'élargissement des bandes. Le spectre évolue à partir de cette température vers un spectre de pyrophosphate identique à celui enregistré lors de la réaction du métaphosphate de sodium avec NiO.

A  $780^\circ\text{C}$ , la disparition de la bande à  $1264\text{ cm}^{-1}$  indique que les métaphosphates ont disparu. Le spectre à cette température est similaire à celui du pyrophosphate décrit dans le cas du système  $\text{NaPO}_3$ -NiO (tableau 1). Cependant, une levée de dégénérescence des bandes des vibrations de valence symétriques (vs) des liaisons P-O-P indique une modification importante dans la symétrie du pyrophosphate. Nous sommes en effet probablement en présence d'un mélange de pyrophosphates de nickel, manganèse et sodium.

Les spectres infra-rouge du mélange à 70% de NiO (figure III.8.c) montrent des bandes de vibration caractéristiques de pyrophosphates (à  $1095$ ,  $920$  et  $730\text{ cm}^{-1}$ ) dès  $340^\circ\text{C}$ . Leur intensité croît avec la température. Ces bandes de vibrations attribuées à des pyrophosphates sont larges, elles indiquent donc une faible cristallisation des produits.

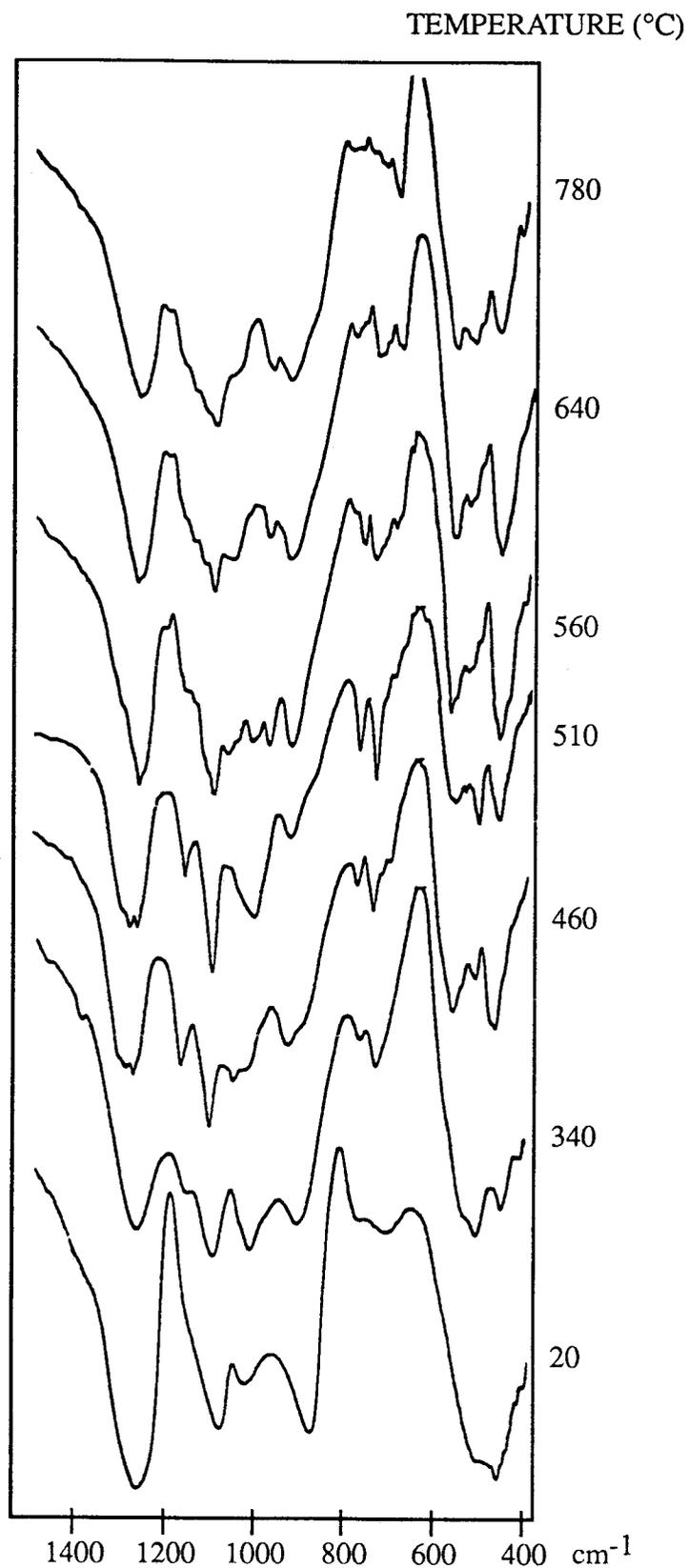


Figure III.8-a: Spectres infra-rouge du mélange coacervat de manganèse-sodium-NiO avec 10% NiO chauffé à différentes températures

TEMPERATURE (°C)

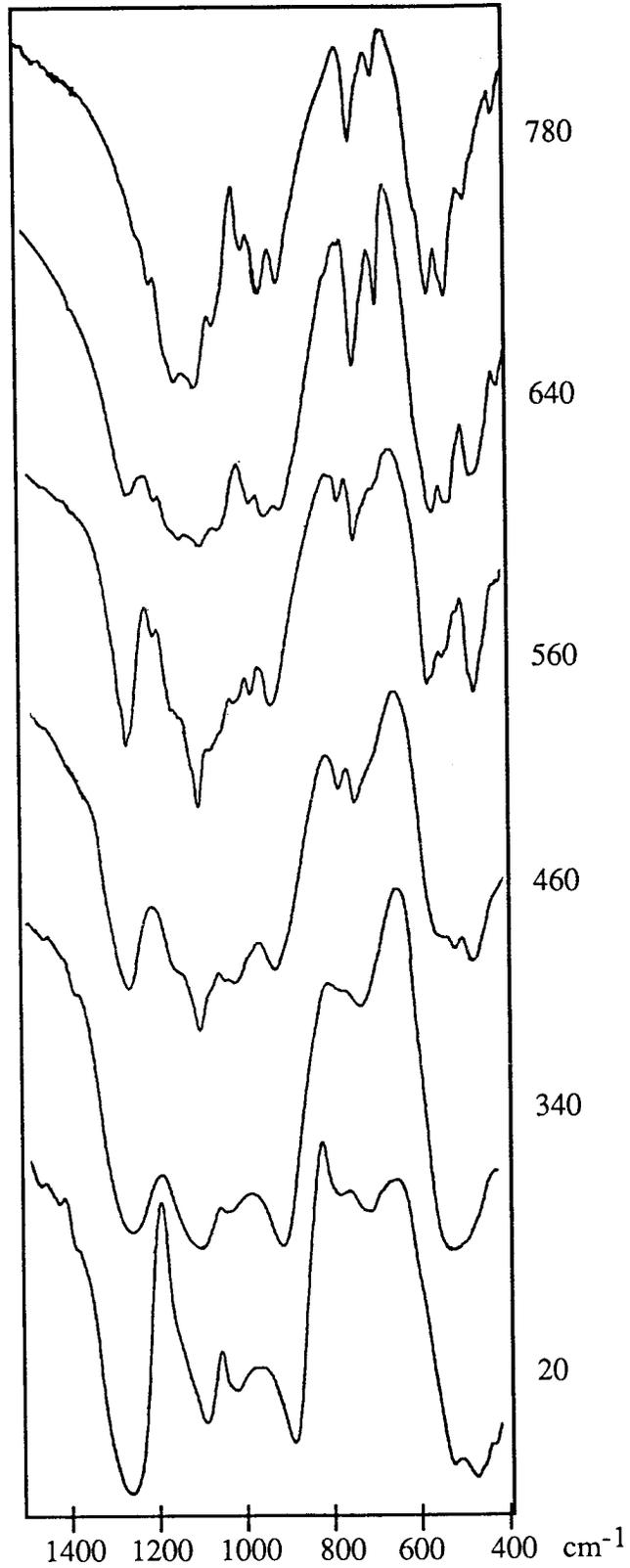


Figure III.8-b: Spectres infra-rouge du mélange coacervat de manganèse-sodium-NiO avec 30 %NiO chauffé à différentes températures

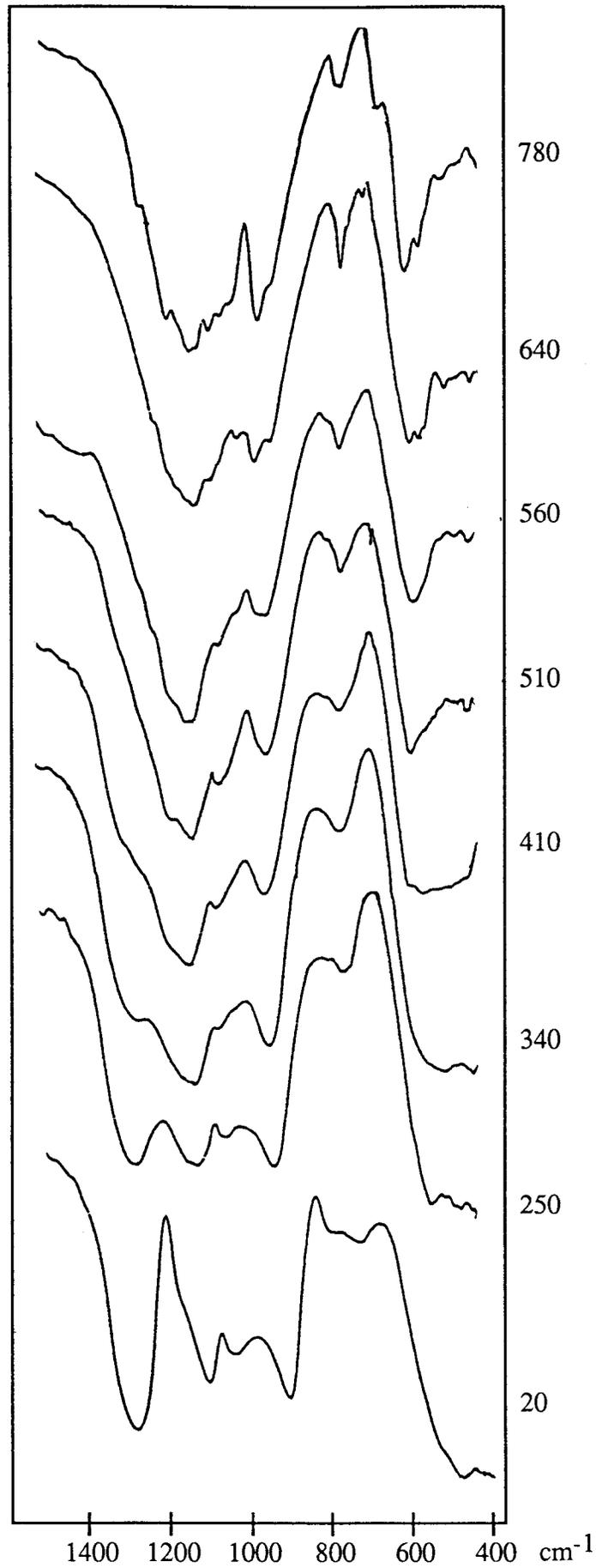


Figure III.8-c: Spectres infra-rouge du mélange coacervat de manganèse-sodium-NiO avec 70% NiO chauffé à différentes températures

d/ diffraction X (figures III.9.a,b,c)

La figure III.9.a montre les diffractogrammes du mélange CMnNa-10% de NiO.

A 20°C, le coacervat de polyphosphate est amorphe, seules les raies de NiO sont visibles à  $2\theta = 37,3^\circ$  ( $d=2,41\text{\AA}$ ),  $43,3^\circ$  ( $2,09\text{\AA}$ ) et  $62,9^\circ$  ( $1,47\text{\AA}$ ) [ASTM 4-0835].

A 340°C, le spectre montre la cristallisation de trimétaphosphate de manganèse-sodium  $\text{NaMnP}_3\text{O}_9$ . L'intensité des raies de NiO diminue nettement à cette température, ce qui signifie qu'une réaction a eu lieu. Parallèlement, les raies d'un nouveau produit apparaissent. Ses raies principales sont situées à  $2\theta = 29,2^\circ$  et  $31,5^\circ$ . Ce produit n'a pas pu être identifié, nous l'appellerons "Y". Rappelons que les spectres infra-rouge des mélanges à 30 et 70% de NiO montrent la formation de pyrophosphates, mais les diffractogrammes de pyro-phosphates mixtes de nickel, manganèse et sodium ne sont pas répertoriés dans la littérature.

De 340°C à 560°C, l'intensité des raies du trimétaphosphate de manganèse-sodium augmente. Mais après 560°C, température à laquelle se produit la fusion partielle du métaphosphate de sodium, l'intensité des raies du trimétaphosphate diminue, alors que celle du produit inconnu "Y" augmente. Il se produit donc une réaction avec les métaphosphates qui tend vers la formation de ce produit inconnu "Y", ce qui confirme l'hypothèse de la présence d'un pyrophosphate mixte..

Les diffractogrammes du mélange CMnNa-30% NiO (figure III.9.b) montrent que NiO est consommé progressivement entre 250 et 780°C. Le produit inconnu "Y" le remplace, il est donc un produit de la réaction entre les phosphates et NiO. Le trimétaphosphate de manganèse-sodium cristallise à 410°C, puis disparaît à partir de 560°C, comme dans le cas du mélange à 10% de NiO.

Les diffractogrammes du mélange à 70% de NiO (figure III.9.c) montrent que NiO ne réagit pas complètement avec les phosphates. Les temps de réaction, que nous avons limités à trois heures, sont probablement trop courts pour des réactions solide-solide ou solide-liquide (si une phase fondue est présente). Mais notre objectif était de déterminer les températures de réaction pour un système pseudo-dynamique, afin de pouvoir transposer ces résultats à l'évolution du système au cours d'un traitement thermique.

Le produit "Y" cristallise à partir de 460°C, l'intensité de ses raies de diffraction augmente jusque 780°C. Toutefois, on observe la présence d'une raie importante supplémentaire à 780°C, située à  $33,7^\circ$  ( $2,65\text{\AA}$ ). Le produit à 780°C est donc probablement un mélange de plusieurs composés.

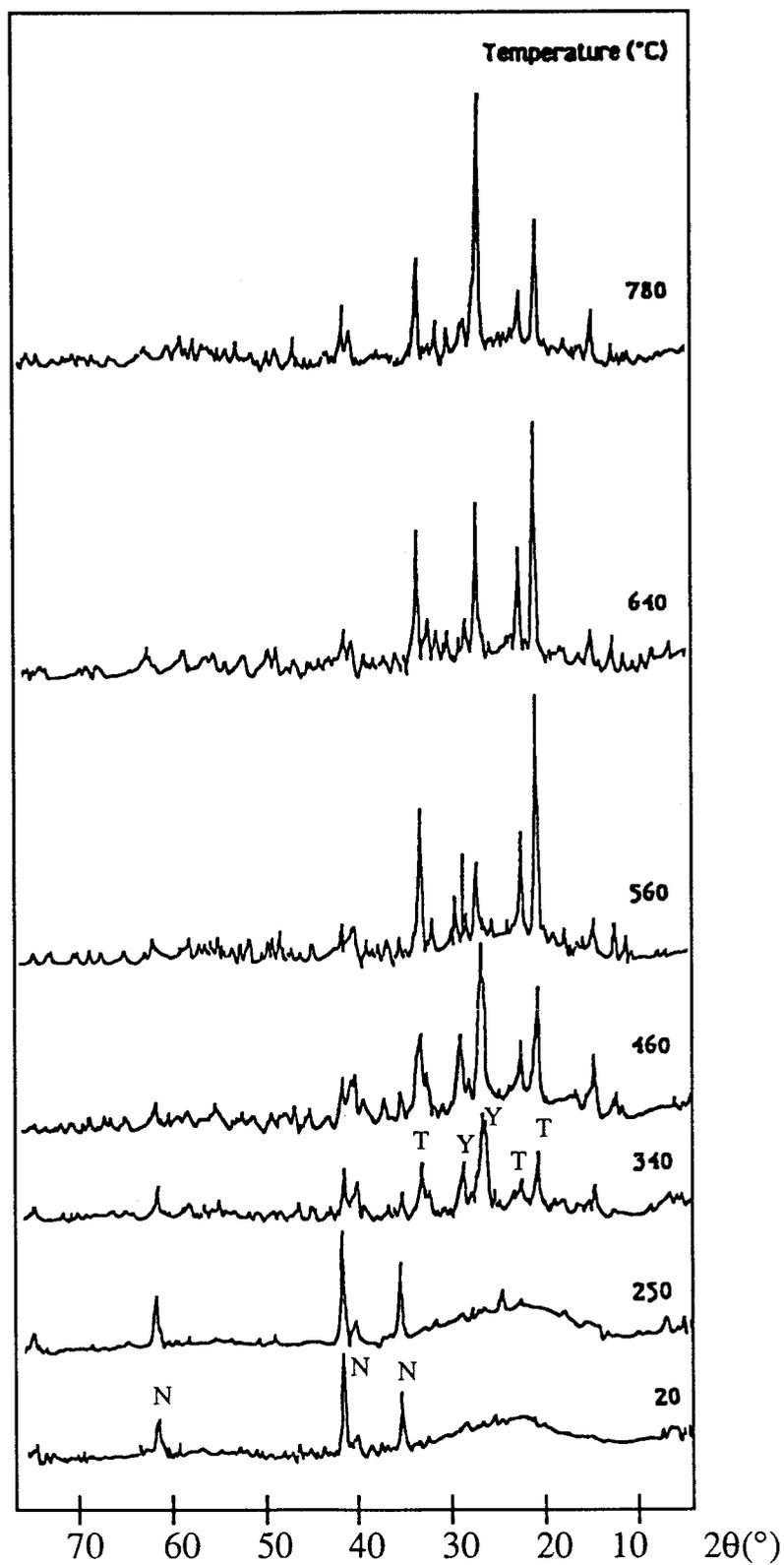


Figure III.9-a: Diffractogrammes X du mélange coacervat de manganèse-sodium-NiO avec 10% NiO chauffé à différentes températures (N: NiO, T:  $\text{NaMn}(\text{PO}_3)_3$ )

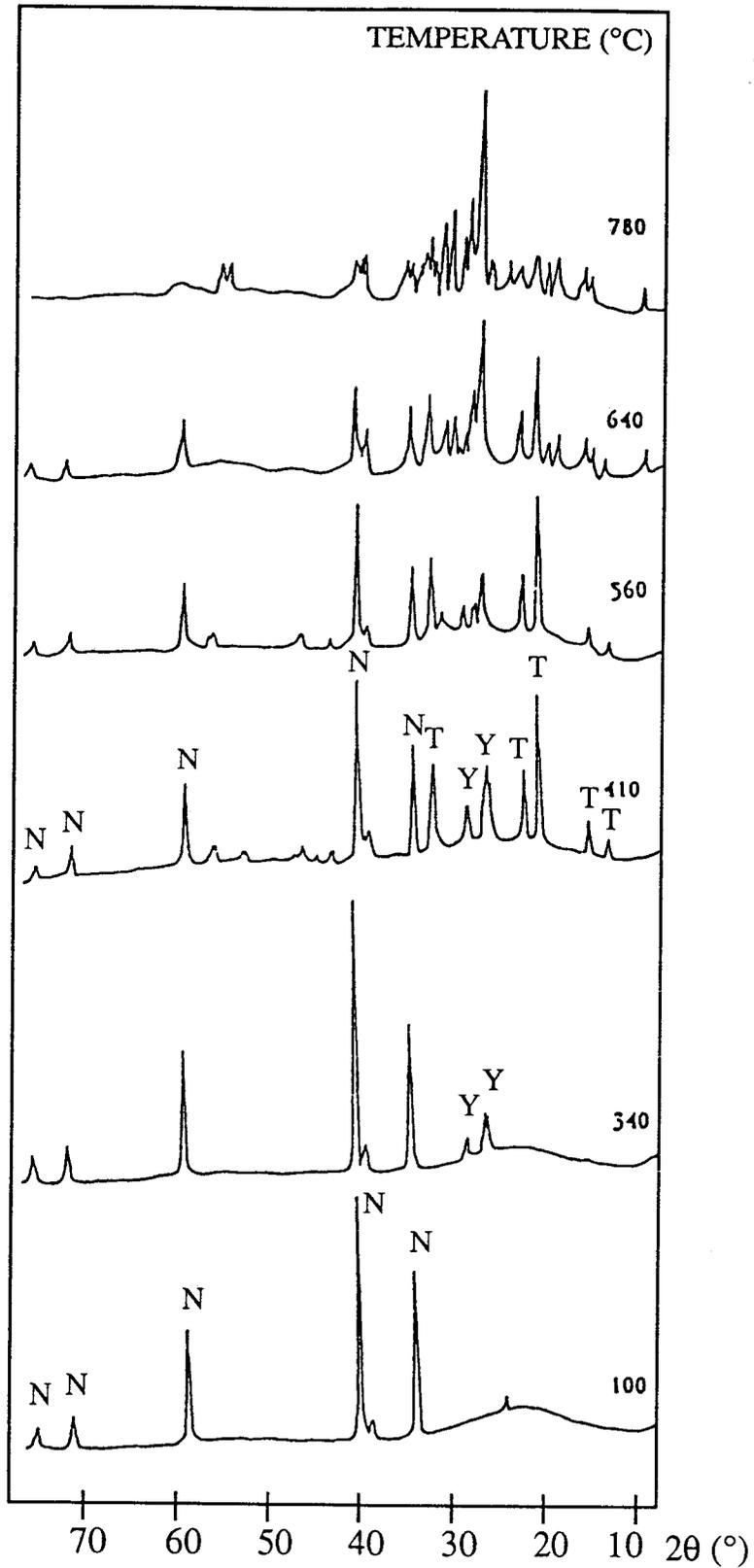


Figure III.9-b: Diffractogrammes X du mélange coacervat de manganèse-sodium NiO avec 30% NiO chauffé à différentes températures (N: NiO, T: NaMn(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

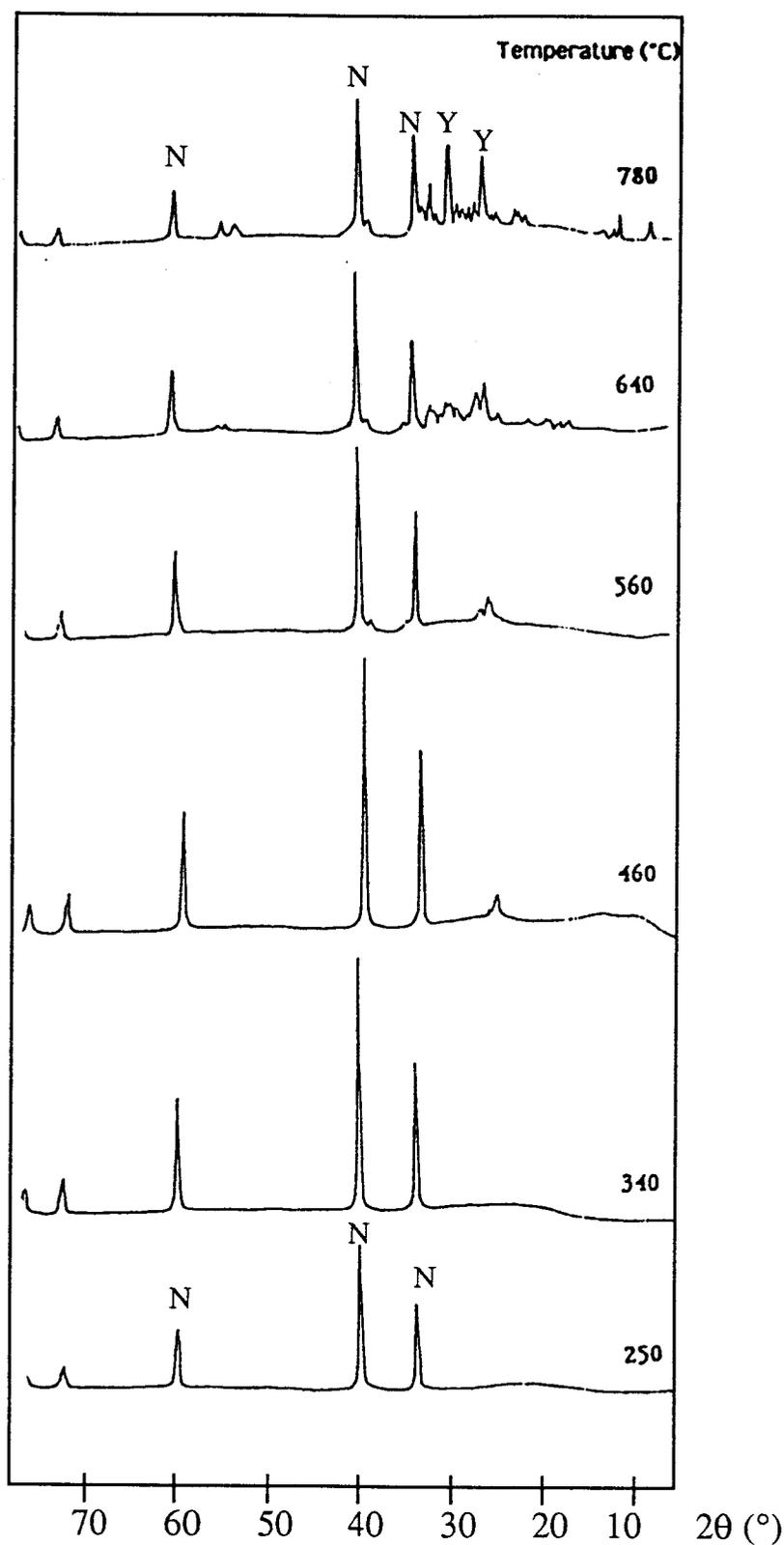


Figure III.9-c: Diffractogrammes X du mélange coacervat de manganèse-sodium-NiO avec 70% NiO chauffé à différentes températures (N: NiO)

Afin de pouvoir indexer avec plus de précision le spectre du produit "Y", le mélange CMnNa-30% NiO a été placé à 800°C durant 72 heures. Le spectre enregistré après refroidissement est reporté sur la figure III.10. Ce produit a été analysé à l'aide d'un appareil informatisé consultant les 40 fichiers JCPDS, sans résultat.

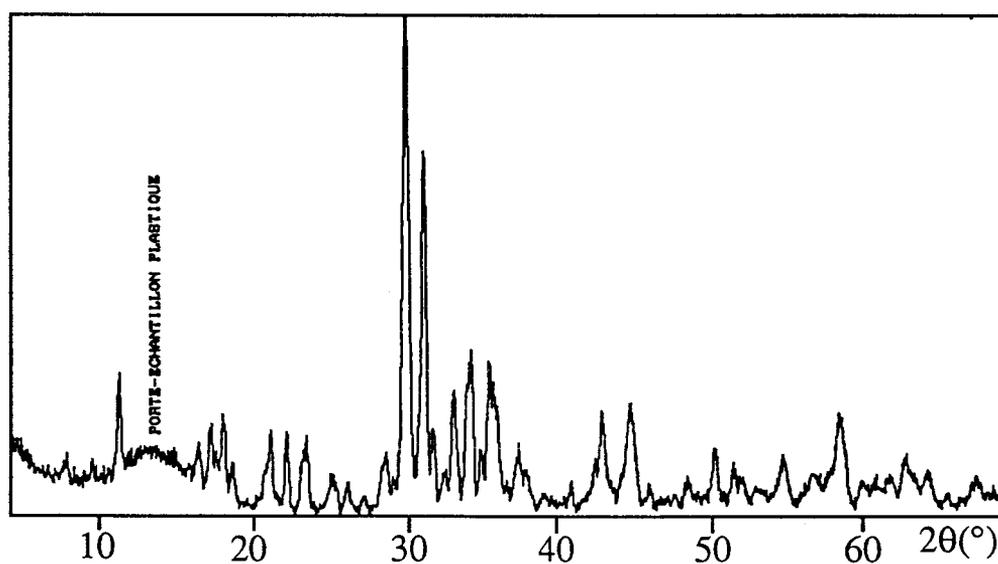


Figure III.10: Diffractogramme X du mélange coacervat de manganèse-sodium-NiO avec 30% NiO chauffé à 850°C durant 70 heures

### e/ discussion: évolution thermique du système CMnNa-NiO

En nous basant sur nos résultats expérimentaux, nous concluons que la réactivité du coacervat de manganèse-sodium avec NiO se produit en deux étapes:

- à basse température (inférieure à 400°C), les phosphates acides issus des réactions d'hydrolyse du coacervat réagissent avec NiO. Ces réactions sont caractérisées par la diminution des raies de NiO sur les diffractogrammes du mélange CMnNa-10%NiO dès 250°C (figure III.9.a), par l'apparition de pyrophosphates sur les spectres infra-rouge du mélange CMnNa-70% NiO dès 340°C (figure III.8.c), et par le pic de réaction exothermique entre 150 et 200°C sur le thermogramme du mélange CMnNa-70 NiO (figure III.6).

L'analyse thermogravimétrique du mélange CMnNa-10% NiO montre de plus que des déshydratations se produisent jusque 600°C (figure III.11). Il est donc probable que la réaction passe intermédiairement par la formation de pyrophosphates acides, selon les mécanismes suivants :

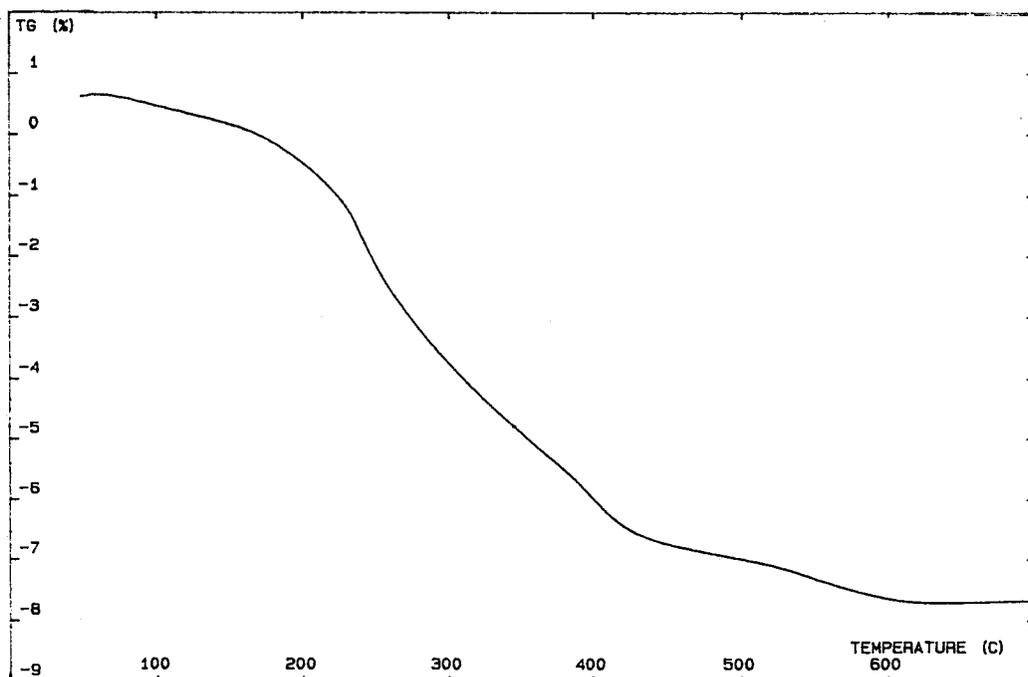
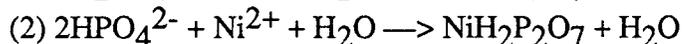
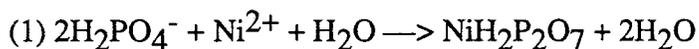
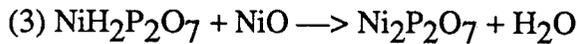


Figure III.11: Perte de masse du mélange coacervat de manganèse-sodium-NiO avec 10% NiO en fonction de la température

Ces phosphates acides conduisent, comme dans le cas du système alumine-coacervat, à un durcissement dû à une prise de type ciment, par réaction acide-base.

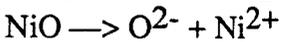
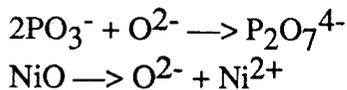
Ces pyrophosphates acides se déshydratent ensuite en formant soit des phosphates condensés (cas du mélange à 10% NiO) soit d'autres pyrophosphates en réagissant à nouveau avec NiO (cas du mélange à 70% NiO):



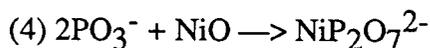
Cette dernière réaction est peut-être à l'origine du phénomène exothermique observé à 320°C en DSC dans le cas du mélange CMnNa-70% NiO (figure III.6.c).

- la deuxième étape fait intervenir les métaphosphates fondus. Elle concerne plus particulièrement les mélanges à 10 et 30% de NiO, car le mélange à 70% réagit à basse température et limite les recondensations.

La réaction est mise en évidence par la diminution de l'intensité des raies de diffraction du triméta-phosphate de manganèse-sodium (figure III.9.a,b) et des bandes de vibration du trimétaphosphate (figure III.8.b). Ces disparitions progressives du trimétaphosphate se produisent à partir de 560°C, température de fusion partielle de la solution solide de métaphosphate de sodium. Il se produit donc une réaction d'oxo-acidité qui aboutit à la formation de pyrophosphates caractérisés par spectroscopie infra-rouge. Le mécanisme réactionnel peut être schématisé de la manière suivante:



La réaction globale étant:



Le pyro-phosphate formé est un pyro-phosphate mixte de nickel, manganèse et sodium. Il s'agit probablement d'un mélange de pyro-phosphates doubles, ce qui rend l'indexation des diffractogrammes difficile, voire impossible compte tenu de l'absence de données bibliographiques à ce sujet.

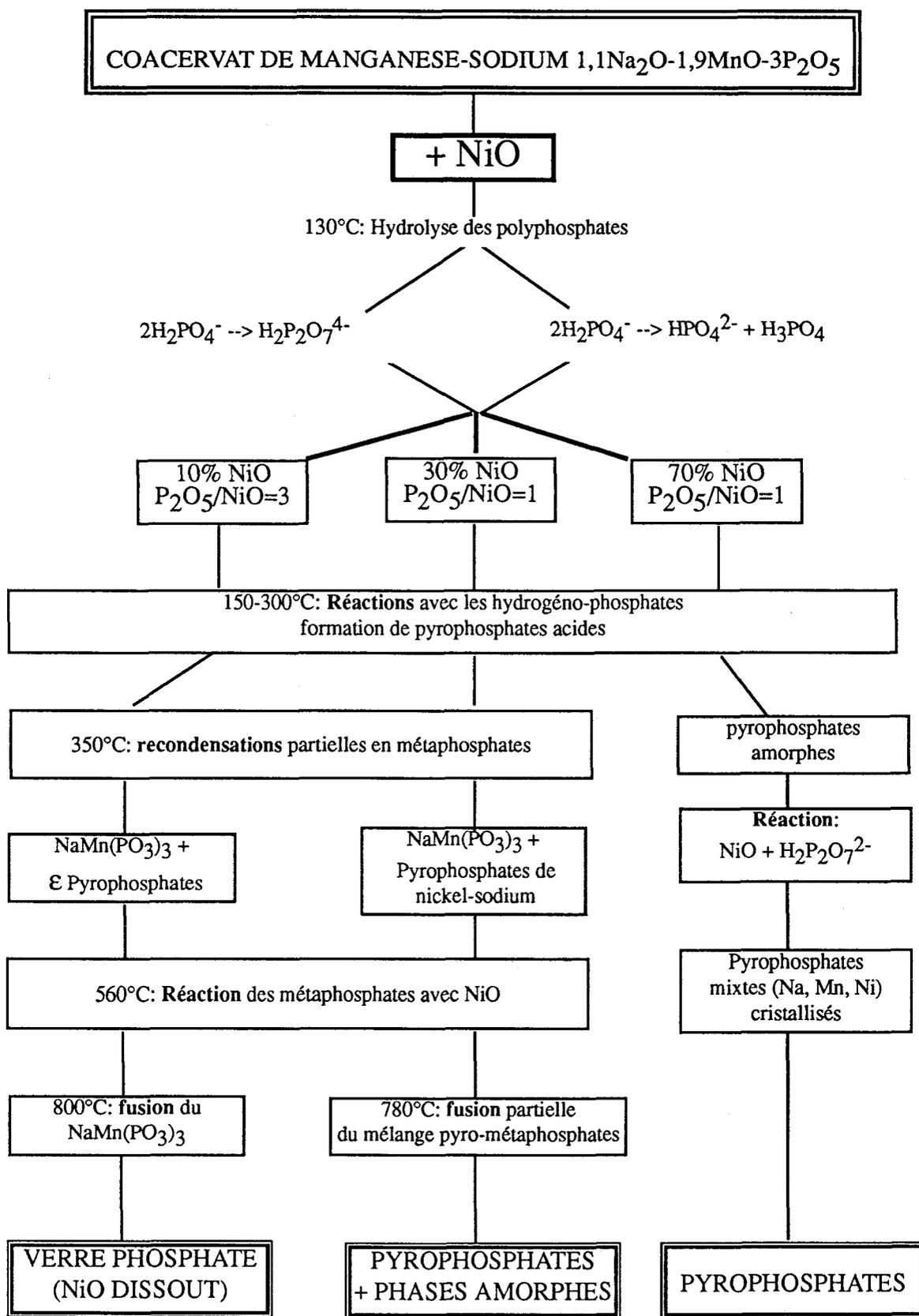


Tableau 2 : Evolution thermique du système coacervat de manganèse-sodium / NiO

La fusion de ces pyrophosphates mixtes est à l'origine du pic de fusion dédoublé observé sur le thermogramme du système CMnNa-10% NiO, ainsi que du pic endothermique à 780°C dans le système CMnNa-30% NiO (figure III.7.b et c).

Par contre, dans le cas du système à 70% de NiO, la formation de pyro-phosphates est importante, notamment par l'intermédiaire de la réaction (3). Les phénomènes thermiques observés en ATD sont alors très différents de ceux des autres systèmes pour lesquels des métaphosphates se recondensent intermédiairement.

Le phénomène exothermique à 750°C, observé sur le thermogramme du mélange contenant 70% de NiO, pourrait être attribué à la cristallisation tardive d'un pyrophosphates, ceci est confirmé par l'affinement des bandes de vibrations du spectre infra-rouge du produit chauffé à 780°C (figure III.8.c).

En résumé, les réactions du coacervat de manganèse-sodium conduisent à la formation de pyrophosphates mixtes de nickel, manganèse et sodium.

Dans le cas des mélanges à 10% et 30% de NiO, des recondensations de métaphosphates se produisent en parallèle. Ce dernières conduisent à des verres dopés en nickel dans le premier cas, et à un mélange de pyro-phosphates et de phases fondues dans le deuxième cas.

Le mélange à 70% de NiO conduit à des pyrophosphates seuls. L'évolution thermique de ces trois systèmes est résumée dans le tableau 2.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] -G. Charlot, B. Tremillon; "Les réactions chimiques dans les solvants et sels fondus", Ed. Gauthier-Villars (1963)  
-P. Pascal; "Traité de Chimie Minérale", Tome XVII
- [2] A.W. Kolsi; Rev. Chim. Miner., 16, 6, 593-6 (1979)
- [3] E.L. Krivovoyasov, L.L. Shutyi; Russ. J. Inorg. Chem., 18, 1, 108-9 (1973)
- [4] Z.A. Konstant; Russ. J. Inorg. Mater., 20, 6, 870-7 (1984)
- [5] D.E.C. Corbridge, "Topics in phosphorus Chemistry", Vol.6
- [6] J. Hanuza, B. Jezowska-Trzebiatowska; J. Mol. Struct., 13, 391-402 (1972)
- [7] O. Sarr, L. Diop; Spectrochim. Acta, 43A, 8, 999-1005 (1987)
- [8] I.V. Tananaev; "Atlas of Infra-red Spectra of Phosphates, Condensed Phosphates", Izv. Nauka, Moscow (1985)
- [9] B.C. Cornilsen, R.A. Condrate; J. Phys. Chem. Solids, 38, 1327-32 (1977)

Première partie

**CONCLUSION**

Cette première partie présente nos résultats concernant l'utilisation de liants à base de phosphates condensés pour la réalisation de céramiques.

Grâce au procédé de coacervation des polyphosphates, développé au laboratoire, nous avons pu formuler ces liants, ils se présentent sous la forme d'un liquide visqueux dans lequel est mélangée la poudre d'oxyde.

Nous avons sélectionné pour ce travail le **coacervat de manganèse-sodium**.

En effet, l'intérêt d'utiliser un coacervat est de pouvoir intervenir dans les trois étapes suivantes de l'élaboration d'une céramique :

i/ Le coacervat joue le rôle de **milieu dispersant** dans la mesure où lors de sa formation, il enrobe les particules d'oxyde dispersées préalablement dans la solution de polyphosphates de sodium (sel de Graham).

Nous avons montré, par des mesures de viscosité et par une approche originale en calorimétrie, que le coacervat possède un caractère Newtonien, lié à la conformation en "pelotes" des chaînes de polyphosphates en milieu concentré.

ii/ Au cours des réactions d'hydrolyse dues à l'eau contenue dans les coacervats, des hydrogénéo-phosphates se forment intermédiairement, et réagissent avec l'oxyde à fritter. Il s'ensuit un durcissement du système par une prise de type **ciment**.

iii/ Le traitement thermique du coacervat à une température supérieure à 300°C conduit à des recondensations en métaphosphates mixtes. Ces métaphosphates fondent entre 600 et 800°C, et réagissent de manière importante avec les oxydes par échanges d'ions  $O^{2-}$ .

Ainsi le traitement thermique, limité à 1000°C, conduit à une **densification importante** du système oxyde-phosphates, car les métaphosphates fondus provoquent un frittage en phase liquide. Ce phénomène a été confirmé par une étude en dilatométrie.

Cependant, l'étude physico-chimique des interactions du coacervat de manganèse-sodium avec des oxydes s'est heurtée à la difficulté d'identifier tous les produits de réaction. En effet, nous avons montré que les mécanismes réactionnels font intervenir le plus souvent plusieurs réactions en parallèle. Ces réactions se déroulant en phase solide la plupart du temps, le facteur cinétique est donc important et complique notablement l'étude de ces systèmes, pour lesquels les données bibliographiques sont encore peu abondantes.

Nos résultats nous ont conduits à utiliser ce rôle liant des phosphates condensés pour une application concrète :

la deuxième partie de ce mémoire décrit donc leur emploi dans l'élaboration de composites alumine-nickel.

**DEUXIEME PARTIE**

**APPLICATION A LA REALISATION  
DE COMPOSITES ALUMINE-NICKEL  
A LIANT FORMULE PAR LE PROCEDE  
DE COACERVATION DES POLYPHOSPHATES**

## INTRODUCTION

En cherchant à obtenir des matériaux utilisables à haute température, un intérêt particulier est donné depuis plusieurs décennies à la mise au point de matériaux polyphasés connus sous le nom de cermets, grâce auxquels il est possible d'utiliser conjointement les propriétés des céramiques et des métaux.

Les recherches étant orientées le plus souvent vers l'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux, beaucoup de travaux ont porté sur les systèmes faisant intervenir des liaisons fortes entre métal et céramique. C'est par exemple le cas de systèmes basés sur les nitrures et carbures.

Par contre pour les systèmes métal-oxyde, ces liaisons sont relativement faibles, et limitent les possibilités de frittage mixte lors de l'élaboration des cermets.

C'est pourquoi nous avons voulu appliquer notre procédé, utilisant les phosphates condensés comme agent liant, à la réalisation de cermets oxyde-métal. Mais, plutôt que de rechercher des applications de ces cermets dans le domaine des propriétés mécaniques à haute température, nous avons préféré y rechercher une nouvelle application dans le domaine du génie électrique.

En effet, une dispersion dans une matrice isolante, de particules possédant une bonne conductibilité électronique, présente des propriétés électriques intéressantes décrites par le phénomène de la **percolation**.

Ce modèle, général, décrit le comportement de milieux dispersés. Il concerne aussi bien le développement d'une population de bactéries que la formation d'un gel, des propriétés de transport comme la conductivité thermique ou l'effet Hall, ainsi que des propriétés élastiques et rhéologiques de matériaux. Le concept de percolation, introduit en 1957 par Broadbent et Hammersley [1], prévoit un comportement dit "critique" du système au voisinage d'une concentration de particules appelée seuil de percolation.

Pike, en 1978 [2], prévoit que la résistivité d'un milieu composé de particules conductrices dispersées au sein d'une matrice isolante obéit à une loi du type:

$$R=R_0(V-V_c)^\mu$$

$R_0$  étant la résistivité des particules conductrices,  $V$  la fraction volumique des particules conductrices,  $V_c$  la fraction volumique de particules conductrices en deçà de laquelle la résistivité augmente fortement,  $\mu$  est une constante appelée exposant critique.

Ainsi, pour une concentration en particules conductrices inférieure à la concentration critique  $V_c$ , la conductivité est très faible. Au voisinage de cette concentration apparaît la conductivité, qui augmente ensuite avec la concentration en particules conductrices. Ceci s'explique de manière phénoménologique par la formation d'agrégats de particules ayant des contacts entre eux de plus en plus nombreux. A partir de la concentration  $V_c$ , il se forme des chaînes continues, de forme plus ou moins complexe, traversant l'ensemble du solide, et permettant une conduction électronique de plus en plus importante à mesure que cette concentration augmente.

La plupart des travaux sur ce sujet concernent des matériaux à matrice organique [3], alors que les systèmes métal-céramique oxyde ne sont que peu abordés, compte tenu sans doute des difficultés inhérentes au frittage de ces derniers. C'est pourquoi la plupart des applications électriques du phénomène de percolation concernent le domaine des températures peu élevées [4].

Nous nous sommes proposés d'exploiter ce phénomène de percolation pour réaliser des matériaux composites pour éléments chauffants alliant à la fois une résistivité électrique relativement élevée, et un pouvoir dissipatif élevé de l'énergie thermique grâce à la matrice céramique. Par ailleurs, il est concevable que ce procédé doit nous permettre, en jouant sur le gradient de concentration en poudre métallique, d'obtenir des éléments chauffants à résistivité variable et ayant, par exemple, des extrémités suffisamment conductrices pour réaliser simplement des connexions froides.

En effet, les matériaux non métalliques utilisés comme éléments chauffants par effet Joule sont essentiellement des céramiques ou des cermets comme le carbure de silicium [5], le bisiliciure de molybdène [6] ou les chromites de lanthane [7]. Ils sont généralement destinés à des utilisations à haute température, dans la gamme 1000 à 1800°C, et sont obtenus par frittage de poudres. Dans la gamme des températures inférieures à 1200°C, les résistances métalliques sont par contre universellement employées car elles possèdent des qualités intéressantes: longévité, prix modéré et faible fluage [8].

Cependant, ces deux groupes de résistances présentent quelques limites: les résistances haute température sont fragiles et ont un coût élevé lié à une technologie céramique complexe (mise en forme et frittage de poudres). Les résistances métalliques ont quant à elles une résistivité très faible, de l'ordre de 100  $\mu\Omega.cm$ , ce qui nécessite l'utilisation d'intensités élevées, impliquant des installations électriques coûteuses (transformateurs et câblerie à forte section), d'où l'intérêt de matériaux à plus forte résistivité qu'un métal.

Nous présentons ici nos résultats concernant la réalisation de cermets par dispersion de poudre de nickel dans une matrice en alumine, obtenus grâce à l'emploi de phosphates condensés comme liants.

L'alumine a été choisie pour sa bonne conductibilité thermique, en étant pourtant un bon isolant électrique. Le nickel quant à lui possède une faible résistivité, et son prix est modéré.

Comme nous le verrons dans le chapitre III, les conditions de percolation sont réunies pour une concentration volumique de particules de nickel comprise entre 7,5 et 8,5%. Pour simplifier ce mémoire, nous n'y présenterons que nos résultats concernant les composites contenant ces concentrations de nickel.

Par ailleurs, les connexions froides sur des éléments chauffants non métalliques se font généralement en augmentant le diamètre de sortie afin d'en diminuer la résistance. Une métallisation à l'aluminium permet ensuite d'obtenir un bon contact électrique avec les pinces et les tresses de connexion.

Notre procédé nous permet, en jouant sur la concentration en poudre métallique au sein des cermets, d'obtenir des éléments chauffants à gradient de résistivité pouvant conduire à des extrémités suffisamment conductrices pour réaliser des connexions froides.

Nous avons montré de plus que les cermets à forte concentration en nickel peuvent être brasés directement à des conducteurs en cuivre.

La deuxième partie de ce mémoire présente donc l'étude d'un matériau composite alumine-nickel à liant formulé par le procédé de coacervation des polyphosphates, destiné à la réalisation des éléments chauffants.

La modélisation physico-chimique de la réactivité du coacervat avec l'alumine et l'oxyde de nickel, présentée dans la première partie, a été transposée à l'élaboration de ce matériau à phase dispersée (**chapitre I**).

Nous avons également appliqué cette modélisation à l'étude des phénomènes interfaciaux pouvant se produire entre les différents composants du cermet (**chapitre II**).

Enfin, quelques caractéristiques d'un prototype d'un élément chauffant, en relation avec la microstructure de ces composites céramique-métal seront exposées dans le **chapitre III**, dans le but de montrer la possibilité d'obtenir à partir de ce nouveau procédé d'élaboration de matériau, des éléments chauffants industriels.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] S.R.Broadbent, J.M.Hammersley; Proc. Camb. Phil. Soc., 53, 629 (1957)
- [2] G.E.Pike; AIP Conf. Proc., 40, 366-371 (1978)
- [3] F.Carmona; Ann. Chim. Fr., 13, 395-443 (1988)
- [4] R.H.Hulett; Info. Chimie, 283, 113-116 (mai1987)
- [5] M. Orfeuil, "Electrothermie industrielle" Ed. Dunod (1981)
- [6] V.Bizzarri, B.Linder, N.Lindskog; Ceram. Bull., 68, 10, 1834-1835 (1989)
- [7] V.G. Gordon, A.I.Romanov, E.G.Spiridonov, G.P.Teleguin, M.M.Furciekov; Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract. Fr., 16, 225-231 (1979)
- [8] J.Heurtin, J.L.Mazoyer; Tech. de L'ingénieur, D 824, 1-25

## Chapitre I

### ELABORATION DES COMPOSITES

### ALUMINE-NICKEL A LIANT PHOSPHATE

*Nous présentons dans ce chapitre le procédé d'élaboration des composites alumine-nickel, à liant phosphaté formulé par le procédé de coacervation des polyphosphates. Ces matériaux sont réalisés par une dispersion de particules de nickel dans une matrice d'alumine, et sont destinés à l'obtention d'éléments chauffants par effet Joule*

*Ce procédé a été optimisé et adapté en fonction des résultats de la modélisation physico-chimique présentée dans la première partie de ce mémoire.*

*L'utilisation de phosphates condensés, comme liant, nous permet d'obtenir une matrice d'alumine dense par un traitement thermique à une température aussi modérée que 1000°C. Une matrice compacte est en effet indispensable pour obtenir des propriétés électriques reproductibles.*

*Des connexions froides ont été obtenues en réalisant un gradient de concentration de particules de nickel aux extrémités des éprouvettes. Ici encore, l'utilisation de phosphates condensés permet un retrait important, qui compense les différences de coefficients de dilatation thermique.*

# I. ELABORATION DES COMPOSITES ALUMINE-NICKEL A LIANT PHOSPHATE

## I.1 procédé d'élaboration

Le schéma du procédé d'élaboration des composites alumine-nickel est résumé sur la figure I.1.

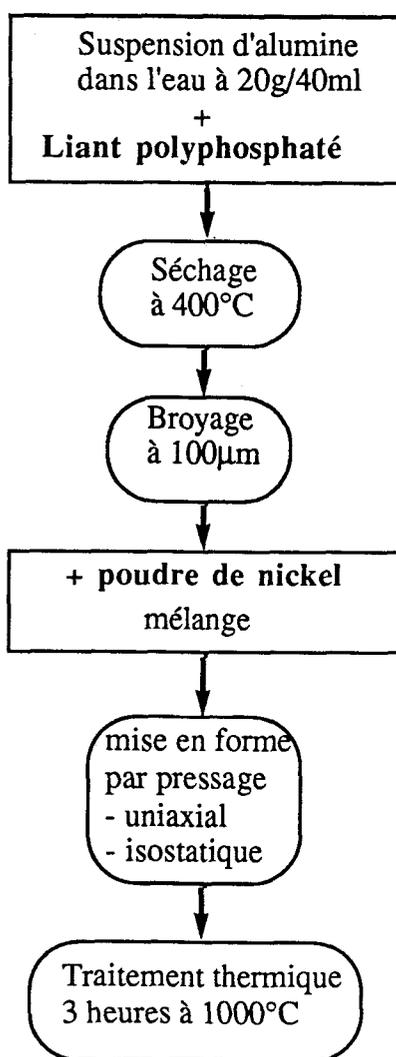


Figure I.1: Schéma du procédé d'élaboration des composites alumine-nickel à liant phosphaté

#### a/ mélange coacervat-alumine

Le coacervat de manganèse-sodium est préparé, selon la procédure décrite au premier chapitre, à partir d'une solution 3M (en unités  $\text{PO}_3$ ) de sel de Graham, et d'une solution 2M de chlorure de manganèse.

L'alumine est une alumine  $\alpha$  calcinée (Prolabo) de granulométrie moyenne de 75  $\mu\text{m}$ .

Le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$  que nous avons sélectionné est de 4. Un rapport plus faible entraîne en effet une réactivité très importante entre les phosphates et l'alumine, notamment à des températures inférieures à 400°C. Il en résulte alors une porosité résiduelle importante dans les matériaux, due à l'élimination de l'eau des phosphates acides et des hydrates.

Au contraire, un rapport alumine sur phosphates trop important conduit à un taux de phases amorphes plus faible, d'où une densification du matériau plus difficile, et une porosité élevée.

Le mélange alumine-coacervat est réalisé de la manière suivante:

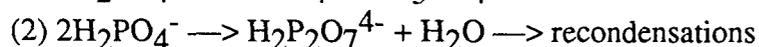
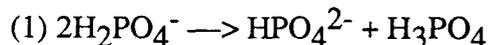
Dans un premier temps, l'alumine est ajoutée à la solution de sel de Graham. Les polyphosphates ont à ce stade un rôle de dispersant. En effet, Oumaloul et al. [1] ont montré que l'ajout de métaphosphate de sodium à une suspension d'alumine conduit à l'inversion du potentiel Zéta et à la diminution du point isoélectrique de la suspension. Ceci montre que les métaphosphates sont chimisorbés à la surface des particules d'alumine. Les répulsions électrostatiques stabilisent alors la suspension et limitent la floculation.

La solution de chlorure de manganèse est ensuite ajoutée à cette suspension d'alumine dans la solution de sel de Graham. Le coacervat se forme instantanément et enrobe la totalité de l'alumine. La viscosité importante du coacervat empêche toute décantation ou ségrégation de l'alumine.

#### b/ séchage

Le mélange alumine-coacervat contient près de 30% (en masse) d'eau. Pour le sécher, il est placé dans un four à 400°C durant 6 heures. On obtient une masse blanche très dure.

Le chauffage du coacervat produit en effet des phosphates acides au cours des réactions d'hydrolyses inter et intramoléculaires. Nous avons vu précédemment que deux mécanismes se déroulent en parallèle:



Une cinétique de séchage rapide à 400°C favorise la réaction (1) avec production d'acide phosphorique [2]. Celui-ci réagit avec l'alumine pour former des phosphates d'aluminium, lesquels jouent le rôle de ciment des grains d'alumine et provoquent le durcissement au cours du séchage.

#### c/ broyage

La masse obtenue après le séchage à 400°C est broyée dans un broyeur à mortier. La poudre est ensuite tamisée à 100 µm.

#### d/ mélange du nickel

Le nickel utilisé ( Merck, pureté de 99,7%) a une granulométrie moyenne de 7 µm. Le mélange avec la poudre du système alumine-phosphate est effectué dans le broyeur.

Cette opération de mélange est la plus délicate du procédé, car elle consiste à mélanger deux poudres de granulométries très différentes, et de densités également très différentes (2,7 pour le mélange alumine-phosphates, 8,9 pour le nickel).

Il aurait été intéressant de mélanger le nickel avec l'alumine dans le coacervat afin d'éviter cette étape de mélange de poudres. Cependant, nous avons montré, lors de l'étude de l'évolution thermique du coacervat de manganèse-sodium, que de l'acide phosphorique est formé intermédiairement. Même en imposant un séchage lent pour limiter la formation d'acide, le nickel serait corrodé partiellement, et les propriétés électriques du composite en seraient alors affectées.

#### e/ mise en forme

La mise en forme des éprouvettes est effectuée par pressage uniaxial dans un moule horizontal, sous une pression de 200 kgf/cm<sup>2</sup>, ou par pressage isostatique à 2000 kgf/cm<sup>2</sup>.

La présence d'hydrates résiduels dans le mélange alumine-phosphates donne au cru une bonne tenue mécanique. Ils ont été mis en évidence par analyse thermogravimétrique au chapitre II de la première partie de ce mémoire. Ces hydrates jouent donc le rôle de liant du cru, de sorte que aucun autre additif n'est nécessaire au procédé d'élaboration. Nous évitons ainsi les problèmes liés à l'élimination des additifs organiques.

#### f/ traitement thermique

Le retrait d'une éprouvette crue contenant 8,72 vol.% de nickel débute dès 700°C, comme le montre sa courbe de dilatométrie (figure I.2).

Le traitement thermique des éprouvettes est effectué de 20 à 1000°C avec une vitesse de chauffe de 5°/mn. Le palier à 1000°C est maintenu trois heures. Pour éviter l'oxydation du nickel, le chauffage se fait sous atmosphère d'argon.

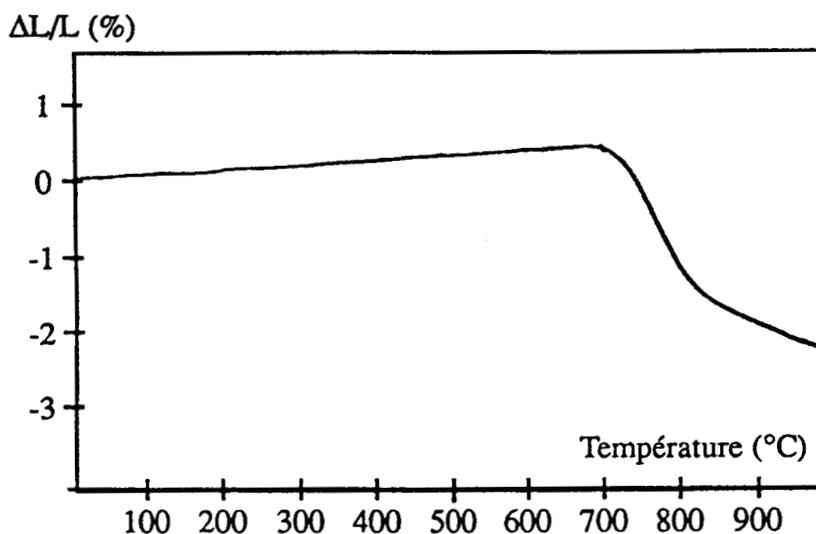
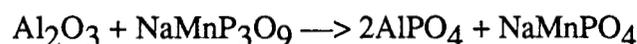


Figure I.2: Courbe de dilatométrie d'une éprouvette crue de composite alumine-nickel à liant phosphaté contenant 8,72 vol.% de nickel

La modélisation de la réactivité de l'alumine avec le coacervat de manganèse-sodium, présentée dans les sections précédentes, nous a permis de comprendre le mécanisme de formation du liant phosphaté au cours du traitement thermique de la matrice. On peut le résumer schématiquement par la réaction principale:



Cependant, nous avons montré que le mécanisme est beaucoup plus complexe, il conduit à la formation de phases amorphes. Lors de la fusion de ces phases amorphes, la densification se fait selon un mécanisme de frittage avec une phase liquide. Les particules d'alumines sont alors soudées entre elles.

C'est pourquoi le traitement thermique peut être limité à 1000°C, alors que le frittage de composites alumine-nickel s'effectue habituellement à une température proche de la fusion du nickel, soit 1300°C [3-4]. Nous voyons donc l'intérêt de ce procédé utilisant des phosphates condensés comme liant.

Une bonne densification peut ainsi être obtenue, le matériau cuit ne contient que 3% de porosité. Cette valeur est très faible comparée aux réfractaires à liants phosphatés à base de phosphate d'aluminium, qui ont en moyenne une porosité de 15% [5-6]. La répartition de la porosité présentée sur la figure I.3 a été mesurée à l'aide d'un porosimètre à mercure.

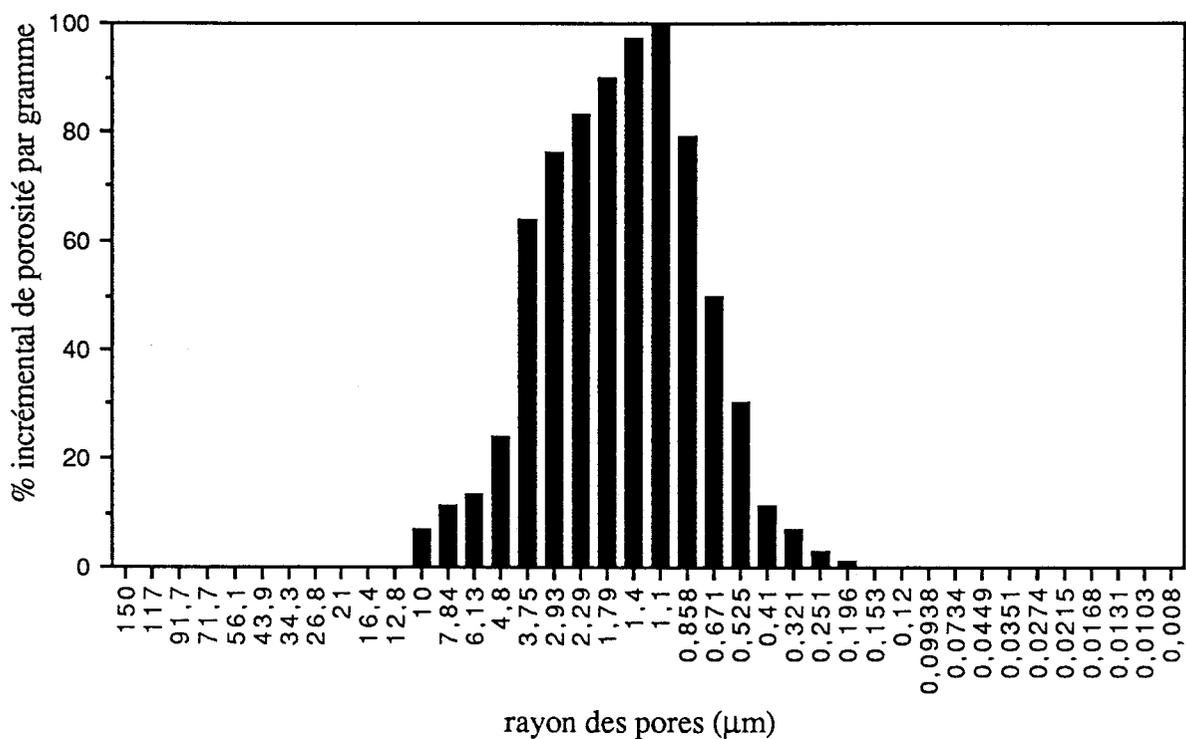


Figure I.3: Courbe de distribution de la porosité d'une éprouvette du mélange CMnNa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=4, chauffé 3 heures à 1000°C

La photo 1 a été réalisée par microscopie électronique à balayage sur un échantillon fracturé du système CMnNa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=4, ayant subi un traitement thermique de trois heures à 1000°C. Elle montre que la texture de la matrice est homogène, et que les grains d'alumine sont effectivement soudés entre eux.

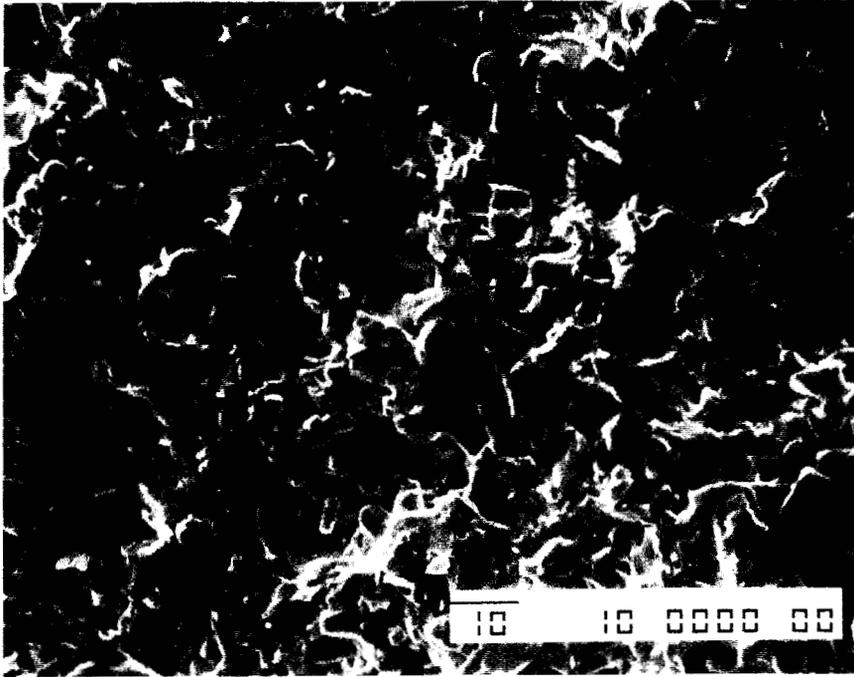


Photo 1: Micrographie MEB d'une éprouvette d'alumine à liant phosphaté chauffée 3 heures à 1000°C. (x 1000,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5=4$ )

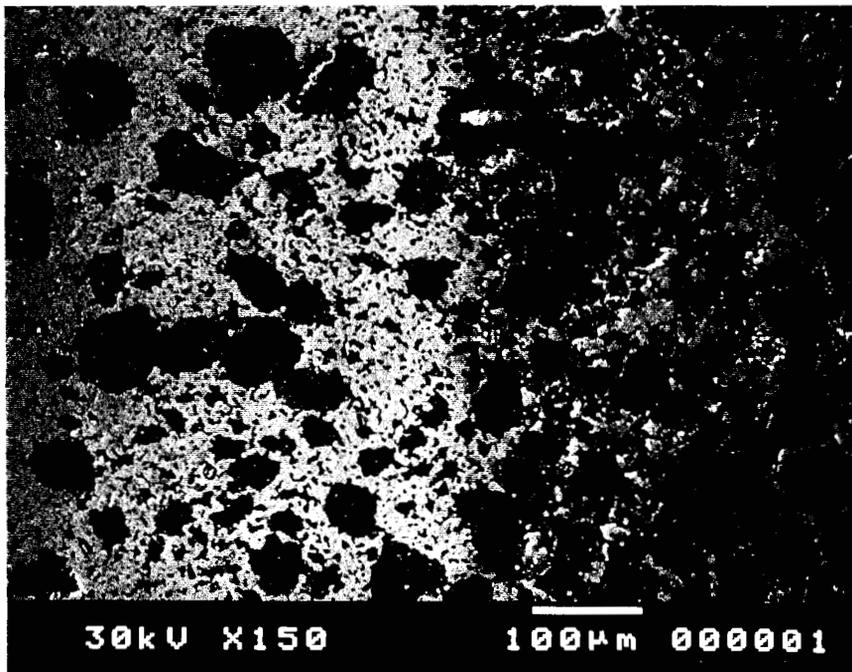


Photo 2: Micrographie MEB d'un composite alumine-nickel au niveau de la jonction entre la zone à 8,72% de nickel et la zone à 41,4% de nickel

## I.2 réalisation des connexions froides

Une résistivité faible aux extrêmités des éléments chauffants peut être obtenue par notre procédé en augmentant la concentration des particules de nickel dans ces extrêmités. La concentration volumique de nickel y atteint 73,2%.

Mais, afin de compenser la différence de coefficient de dilatation thermique, une zone à concentration de nickel intermédiaire (41,4%) doit être intercalée entre la zone à 73,2% de nickel et la zone chauffante, qui contient 8,7% de nickel, comme le décrit la figure I.4.

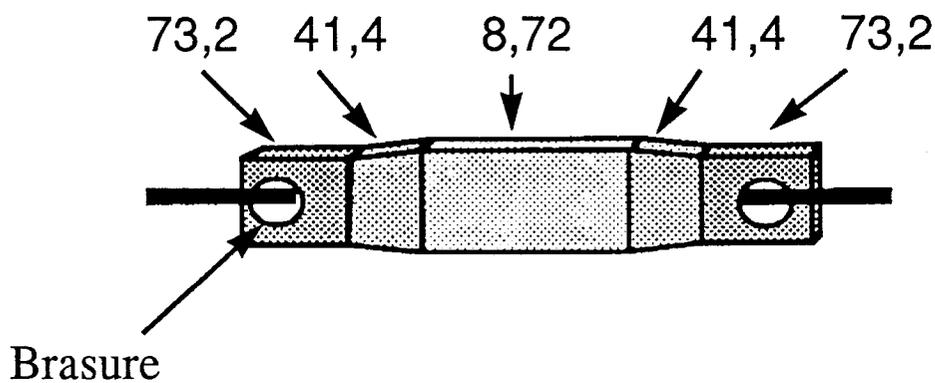


Figure I.4: Schéma d'une éprouvette montrant la répartition du nickel utilisée pour réaliser les connexions froides

Nous avons reporté sur la figure I.5 les coefficients de dilatation thermique des composites alumine-nickel à liant phosphaté en fonction de leur teneur en nickel. Ces coefficients de dilatation ont été mesurés sur des éprouvettes pressées uniaxialement à  $200\text{kgf/cm}^2$ , et chauffées trois heures à  $1000^\circ\text{C}$  sous argon.

Les coefficients de dilatation varient de  $8,9 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$  pour une teneur nulle en nickel (matrice seule) à  $16,4 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$  pour le nickel pur fritté. On constate sur la figure I.5 que le coefficient de dilatation thermique de l'extrémité des éprouvettes, contenant 73,2% de nickel, est de  $14 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1} (\pm 0,5 \cdot 10^{-6})$ , alors que celui de la zone résistive (8,3% de nickel) n'est que de  $10 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1} (\pm 0,5 \cdot 10^{-6})$ . Par contre, celui de la zone intermédiaire (41,4% de nickel) est de  $12 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1} (\pm 0,5 \cdot 10^{-6})$ , il compense donc bien la différence de retrait entre la zone résistive et les connexions froides.

Coef. de dil. therm. Moyens ( $\times 10^6$ ) entre 20 et  $800^\circ\text{C}$

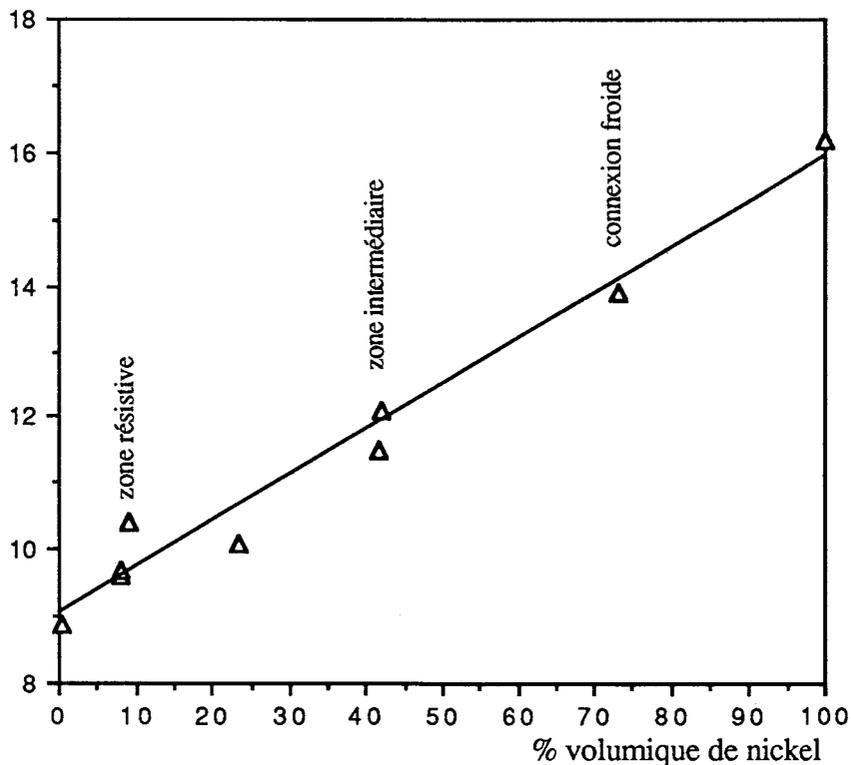


Figure I.5: Coefficients de dilatation thermique des composites alumine-nickel à liant phosphaté en fonction de la fraction volumique de nickel

L'assemblage des connexions froides est obtenu par l'interpénétration des zones à concentration en nickel variable. Celle-ci est réalisable grâce à la présence du liant polyphosphaté, qui provoque le retrait du matériau.

La photo 2, réalisée par microscopie électronique à balayage, montre la jonction entre la zone chauffante (fraction volumique de 8,72% de nickel) et la zone intermédiaire contenant 41,4% de nickel.

La dispersion du nickel (zones claires) est excellente, et aucune fissure n'est visible à la jonction. Aucune fissure n'est jamais apparue aux jonctions lors du chauffage des éléments chauffants.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Oumaloul, J. Jarrige, J. Mexmain; Proc. 11th Riso Int. Symp. Met. and Mater. Sc., Ed. Riso Nat. Lab., 09 (1990)
- [2] V.V. Pechkovski, G.I. Salonets, E.D. Dzyuba, A.V. Chubarov; Russ. J. Inorg. Chem., 2 (1980)
- [3] E. Breval, G. Dodds, C.G. Pantano; Mat. Res. Bull., 20, 1191-1205 (1985)
- [4] H. Kimura, A. Kato; Denki Kagaku, 54, 7 (1986)
- [5] K.A. Baab, J.M. Blackwood; Cer. Bull., 50, 7, 607-10 (1971)
- [6] M. Palfreyman; Cer. Bull., 49, 7, 638-42 (1970)

## Chapitre II

### INTERACTIONS DANS LE SYSTEME TERNAIRE

#### ALUMINE / LIANT PHOSPHATE / NICKEL

*Dans la première partie de ce mémoire, nous avons décrit les réactions entre le coacervat de manganèse-sodium et l'alumine d'une part, et entre le coacervat de manganèse-sodium et l'oxyde de nickel d'autre part. Au delà de l'étude du rôle liant des phosphates condensés vis-à-vis de deux oxydes à caractères basiques différents, cette étude était guidée par le besoin de connaître les réactions entre le coacervat et les constituants des composites alumine-nickel.*

*Dans ce chapitre II, nous présentons une étude des interactions physico-chimiques du système ternaire alumine / liant phosphaté / nickel :*

- elle commence par l'étude de la réactivité dans ce système ternaire. L'alumine réagit, bien que faiblement, avec le nickel au delà de 900°C, pour former des spinelles.*
- la microstructure des composites a été étudiée par EDS. Elle montre qu'une relation étroite existe entre la microstructure et la réactivité du système ternaire.*
- enfin, nous avons modélisé les réactions pouvant se produire entre le liant et le nickel par XPS et Microsonde de Castaing. Ces deux études complémentaires montrent que l'interface métaphosphates-nickel est créée par des réactions d'oxoacidité, mais aussi d'oxydo-réduction.*

## II. INTERACTIONS DANS LE SYSTEME TERNAIRE ALUMINE / LIANT PHOSPHATE / NICKEL

### II.1 Réactivité du système alumine-liant phosphaté avec le nickel

#### a/ analyse thermique

Une éprouvette crue d'un composite alumine-nickel à liant phosphaté, contenant 50% en masse de nickel, a été analysée par analyse thermique différentielle entre 20 et 1200°C. Le creuset est en platine, la vitesse de chauffage est de 10°/mn, l'atmosphère d'analyse est l'argon.

La figure II.1 montre le thermogramme obtenu. Il est identique à celui de la matrice alumine-phosphates présenté dans la première partie de ce mémoire; seul un faible phénomène endothermique supplémentaire est détecté à 890°C.

La réactivité du nickel avec la matrice se produisant par l'intermédiaire de la couche d'oxyde en surface des particules de métal, le phénomène thermique associé à une éventuelle réaction sera donc faible.

C'est pourquoi, dans le but de modéliser la réaction entre le nickel et la matrice, un mélange d'alumine-phosphates avec de l'oxyde de nickel a été préparé, à raison de 50% en masse de NiO. Ce mélange a été analysé par analyse thermique différentielle (figure II.2).

Un fort phénomène endothermique est cette fois détecté à 890°C. Ce phénomène n'étant pas observé sur le thermogramme du système alumine-phosphates, il est donc dû à une réaction de la matrice avec l'oxyde de nickel.

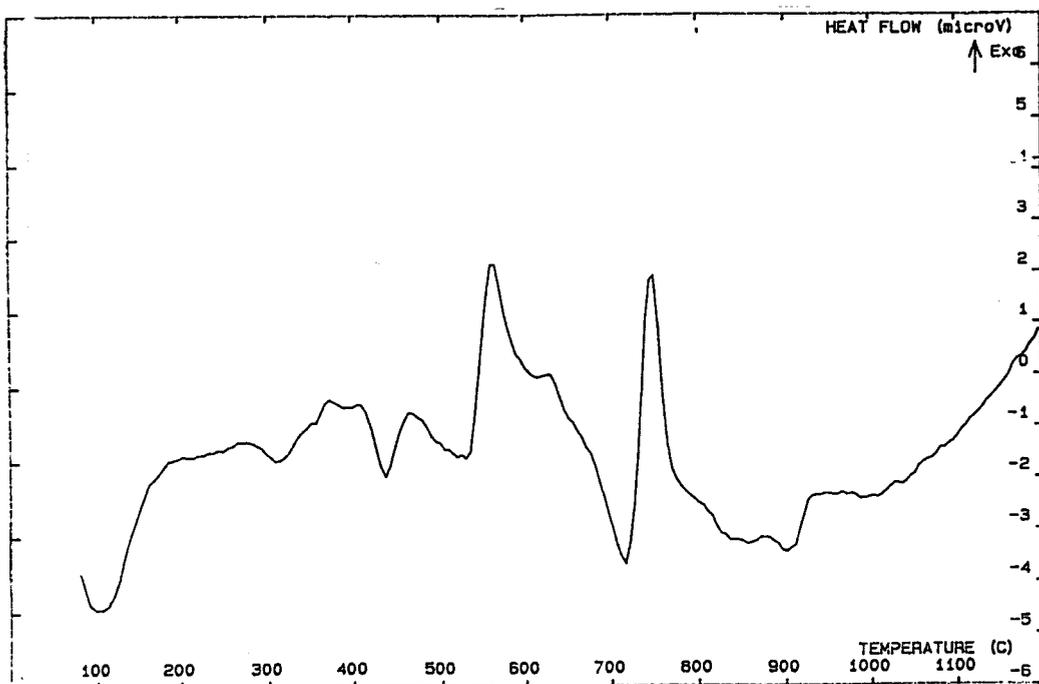


Figure II.1: Analyse thermique différentielle d'un mélange alumine (à liant phosphaté) -nickel contenant 50% en masse de nickel

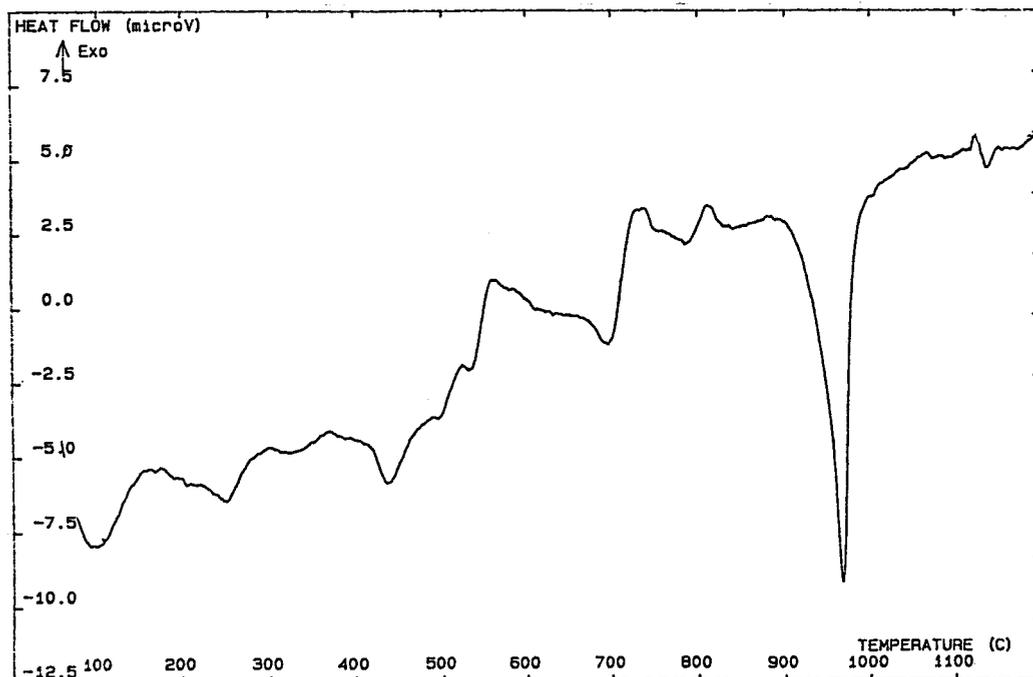


Figure II.2: Analyse thermique différentielle d'un mélange alumine (à liant phosphaté) -NiO contenant 50% en masse de NiO

b/ diffraction X

Les produits des réactions entre l'oxyde de nickel et la matrice, après un traitement thermique de cinq heures à 950°C sous argon, ont été analysés par diffraction X. Comme ils se sont révélés faiblement cristallisés, le mélange a été à nouveau chauffé jusque 1200°C, puis analysé par diffraction X (figure II.3).

De l'orthophosphate d'aluminium, sous la forme tridymite, est caractérisé. Il provient des réactions entre les phosphates et l'alumine.

Le produit de réaction entre la matrice et l'alumine à 890°C est une spinelle  $\text{NiAlO}_4$  [ASTM 10-339]. Ce composé se forme en effet lors de réaction du nickel avec l'alumine à 900°C [1,2].

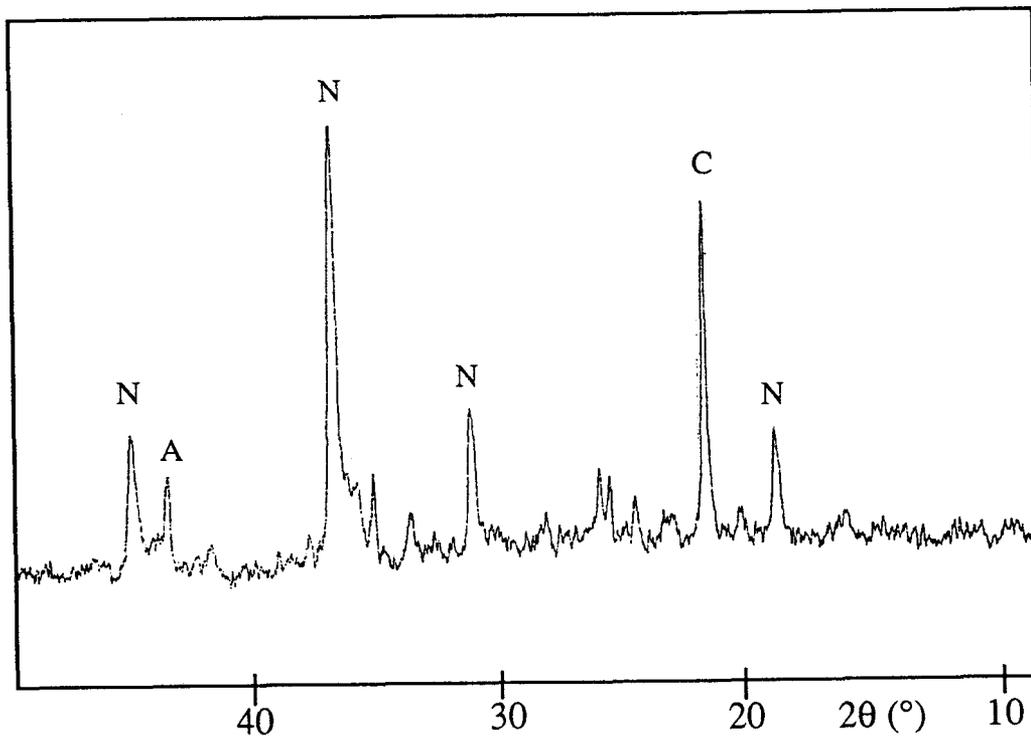


Figure II.3: Diffractogramme X d'un mélange alumine (à liant phosphaté)- NiO, contenant 50% en masse de NiO chauffé 5 heures à 1200°C.

N:  $\text{NiAlO}_4$ , A:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , C:  $\text{AlPO}_4$  cristobalite

c/ discussion

Nous n'avons donc pas détecté de réaction entre les phosphates et le nickel à des températures inférieures à 1200°C. Par contre, l'alumine réagit avec l'oxyde de nickel dès 900°C pour former des spinelles.

Bien que les métaphosphates réagissent à la fois avec l'alumine et l'oxyde de nickel, il est probable que, lors du traitement thermique de densification, les phosphates réagissent préférentiellement avec l'alumine avec laquelle ils sont en contact intime. Le nickel reste inaltéré par les phosphates, mais il peut réagir avec l'alumine. Il semble toutefois que cette réaction, qui se produit en surface des grains de nickel, n'ait qu'une faible conséquence sur les propriétés électriques des composites.

## II.2 Microstructure des composites alumine-nickel à liant phosphaté\*

*\*Nous remercions Monsieur le Professeur Dauphin, du Laboratoire de Mécanique et Matériaux de l'IDN, pour les mesures en microsonde électronique.*

Cette étude de la microstructure des composites a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (S2500 d'Hitachi) couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS KeveX). L'analyse a été menée tout d'abord à un grossissement relativement faible (x100 à x1000) pour mettre en évidence les différentes zones d'intérêt du matériau. Puis une analyse plus ponctuelle a été effectuée à un grossissement plus important (x5000).

L'échantillon analysé est un composite alumine-nickel à liant phosphaté contenant une proportion volumique de nickel de 8,72%. Ce composite a subi un traitement thermique de trois heures à 1000°C sous argon. Il a ensuite été découpé à l'aide d'une scie diamantée et enrobé dans une résine. L'échantillon a été poli pour limiter les effets de relief et faciliter l'analyse EDS. Il a ensuite été soumis à un nettoyage aux ultrasons dans un bain d'alcool, pour éliminer les débris de découpe et de polissage.

a/ analyse de la texture générale du matériau

Les photos 1 et 2 montrent l'aspect du matériau à deux grossissements. Les électrons rétrodiffusés ont été utilisés car le nickel apparaît plus contrasté (zones claires).

Ces photos montrent que l'échantillon est homogène, le nickel constitue les zones blanches, la matrice les zones plus foncées.

Les grains d'alumine initiaux ne se distinguent plus dans le composite. Ils ont donc été déformés et soudés les uns aux autres par le liant phosphaté. La dispersion du nickel est bonne, mais des amas sont présents.

On note la présence d'une porosité relativement faible, mais ni fissure ni défaut ne sont visibles.

Les photos 1 et 2 montrent également que les particules de nickel ont des contours arrondis, contrairement aux particules de nickel initiales qui sont formées d'agrégats de 0,5µm. Le nickel est en effet un métal ductile, le pressage et le traitement thermique provoquent le frittage des particules élémentaires en grains de forme arrondie.

Les particules de nickel paraissent peu jointives dans le plan de la photo, la conduction électrique dans le matériau se fait donc par des chemins tridimensionnels, conformément aux modèles de percolation pour ce type de matériaux composites [3-5].

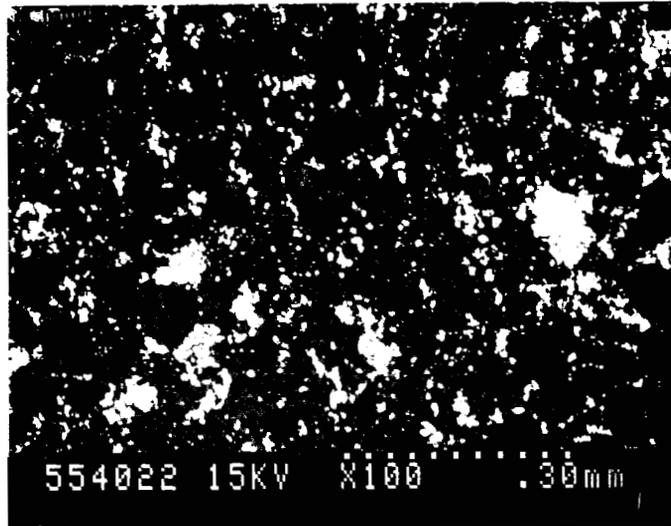


Photo 1: Micrographie MEB d'un composite alumine-nickel à 8,72 vol.% de nickel ( x 100 électrons rétrodiffusés)



Photo 2: Micrographie MEB d'un composite alumine-nickel à 8,72 vol.% de nickel ( x 1000 électrons rétrodiffusés)

La photo à plus fort grossissement (x1000) montre la présence de trois zones dans le matériau: la zone de couleur blanche est constituée par le nickel, les deux autres zones constituent la matrice: l'une est gris foncé, l'autre gris plus clair.

L'analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie confirme que la zone blanche est constituée de nickel (figure II.4).

La figure II.5 montre que la zone gris foncé est de l'alumine.

La figure II.6 montre la présence dans la zone gris clair de phosphore, d'oxygène, de manganèse, de sodium, et d'un peu d'aluminium. Il s'agit donc du liant phosphaté puisqu'on y retrouve les éléments de base du coacervat de manganèse-sodium.

Dans un deuxième temps, nous avons analysé plus en détail ces deux zones grises constituant la matrice du composite.

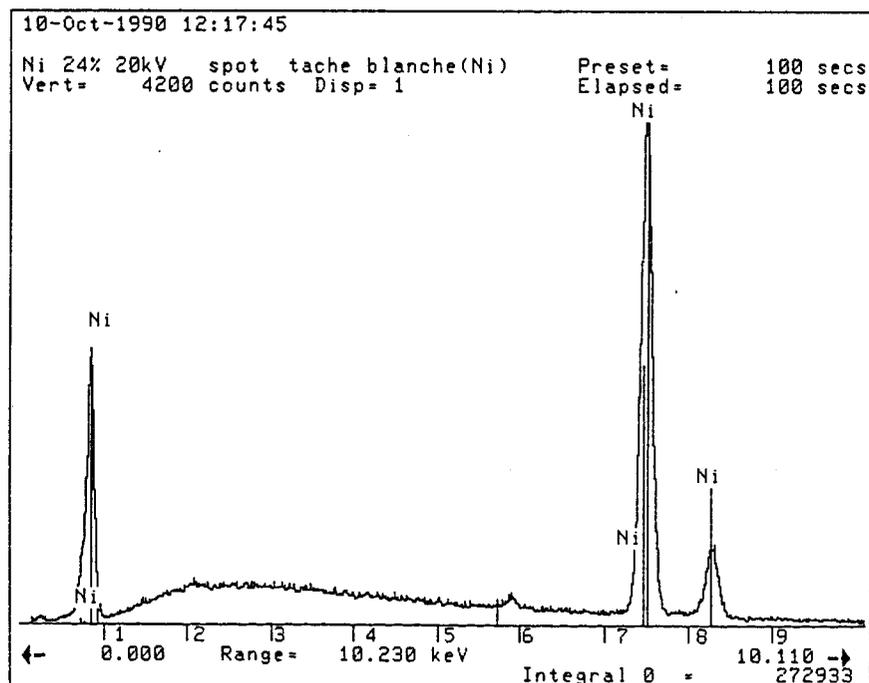


Figure II.4: microanalyse d'un composite alumine-nickel contenant 8,72 vol.% de nickel: zone blanche

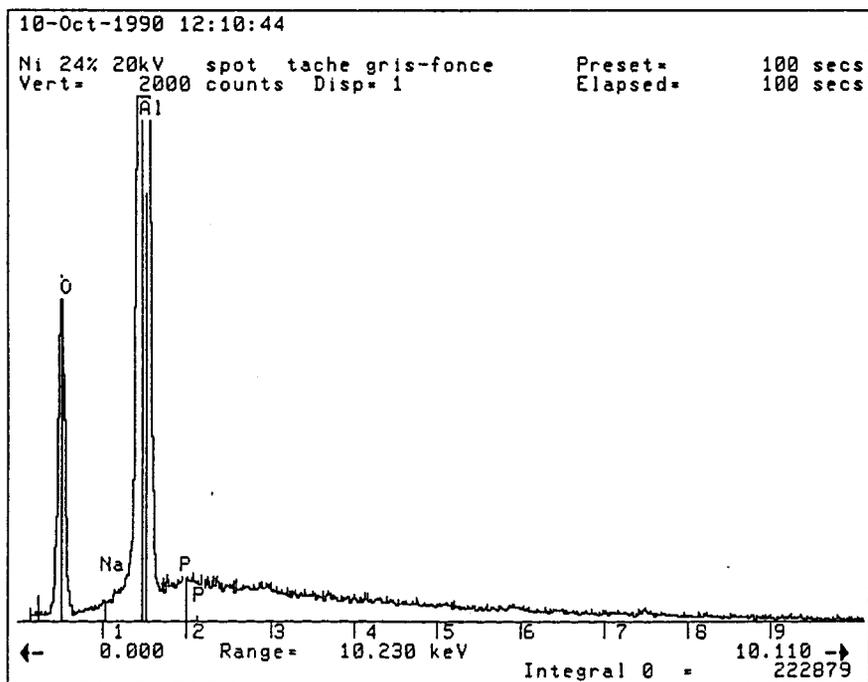


Figure II.5: microanalyse d'un composite alumine-nickel  
 contenant 8,72 vol.% de nickel: zone gris foncé

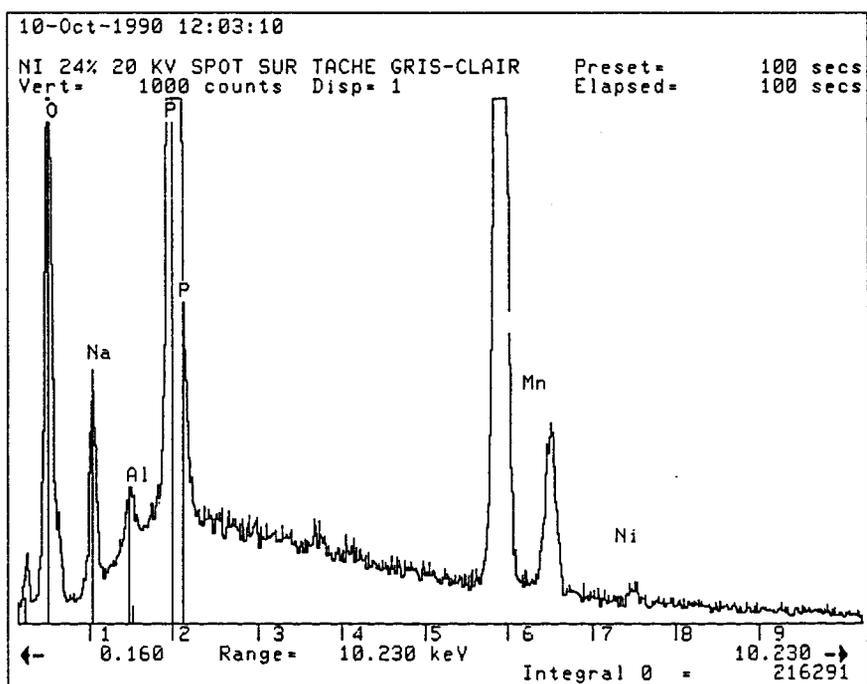


Figure II.6: microanalyse d'un composite alumine-nickel  
 contenant 8,72 vol.% de nickel: zone gris clair

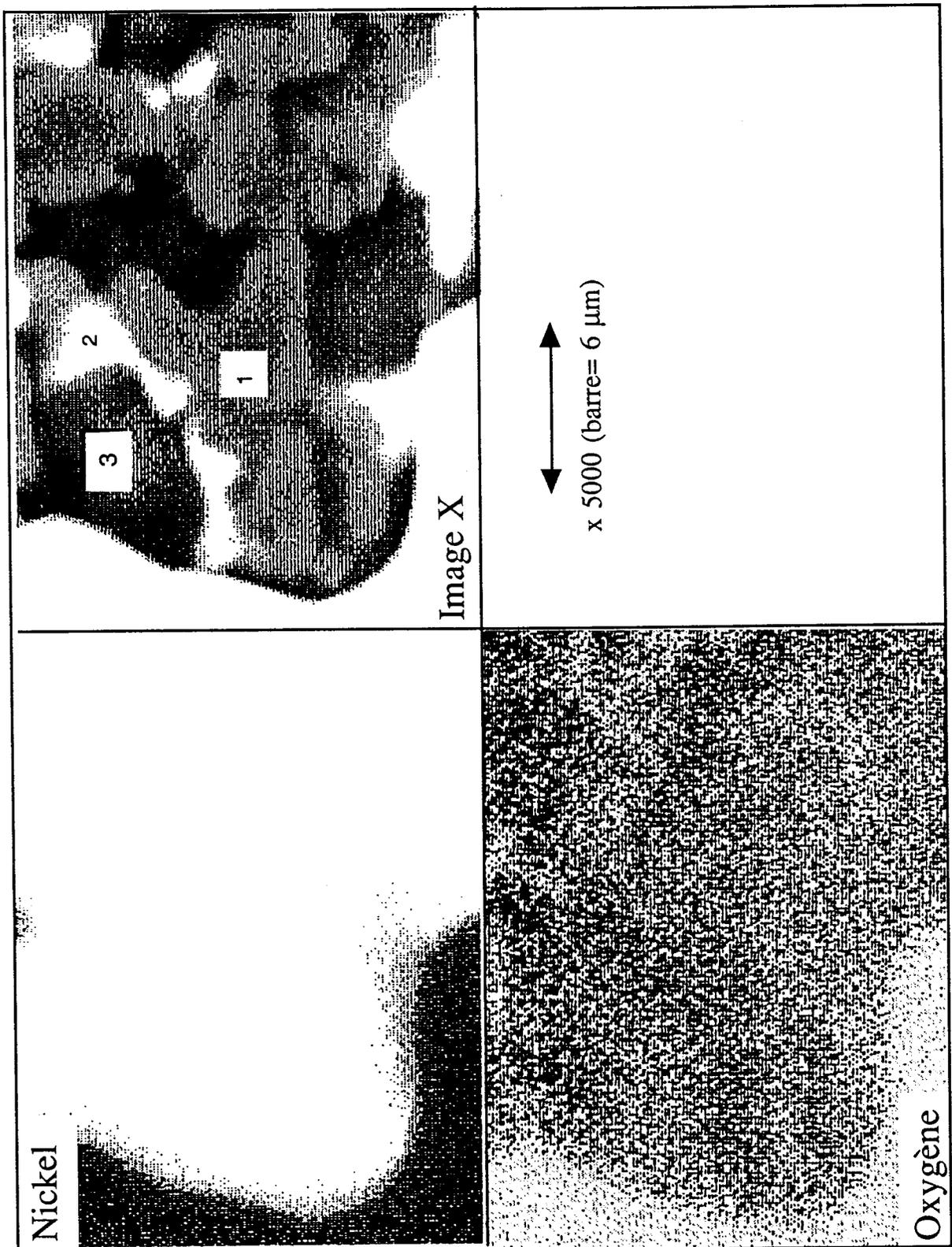


Figure II.7-a: microanalyse d'un composite alumine-nickel contenant 8,72 vol.% de nickel; cartographie générale et cartographies par élément

## b/ analyse de la matrice

L'analyse a été effectuée à plus fort grossissement (x5000), la figure II.7-a montre une image générale du matériau à cette échelle.

La zone d'analyse est située à proximité d'un grain de nickel, qui constitue la grande plage blanche à l'extrémité gauche de la photo.

Les cartographies par élément de cette zone d'analyse sont représentées sur les figures II.7a-b. L'intensité des niveaux de gris est proportionnelle à la concentration de l'élément.

Ces cartographies montrent que le sodium et le manganèse sont présents dans les mêmes zones, ils sont donc associés dans le liant. La répartition du phosphore est à peu près homogène, il entoure des zones blanches. Ces zones blanches sont constituées principalement d'aluminium, comme le montre sa carte (figure II.7-b). L'aluminium est réparti dans toute la matrice, sa concentration est évidemment très importante dans les zones représentant l'alumine, mais nous remarquons qu'il est également présent dans des zones à forte concentration en phosphore.

Les cartographies font donc apparaître trois zones:

- une zone très riche en aluminium,
- une zone contenant le sodium et le manganèse, associés à du phosphore
- une zone ne contenant que du phosphore et de l'aluminium.

Ces trois zones ont été analysées ponctuellement en focalisant la sonde, elles sont numérotées sur la figure II.7-a par les points 1,2 et 3.

L'analyse du point 1 (figure II.8) montre la présence d'aluminium et d'oxygène, il s'agit donc des grains d'alumine.

Le point 2 (figure II.9-a) contient du phosphore, du manganèse, de l'oxygène, du sodium et de l'aluminium. Il s'agit donc du liant phosphaté qui entoure les grains d'alumine. La présence d'aluminium est due à une diffusion, mais aussi à un possible chevauchement des zones d'analyses, la résolution étant dans les conditions d'analyse utilisées proche de  $3\mu\text{m}^2$ .

Le point 3 (figure II.9-b) ne contient que du phosphore, de l'aluminium et de l'oxygène. Il s'agit donc d'une zone de réaction entre l'alumine et les métaphosphates. Nous avons vu en effet dans la première partie de ce travail que la réaction de l'alumine avec les métaphosphates conduit principalement à la formation d'orthophosphate d'aluminium  $\text{AlPO}_4$ .

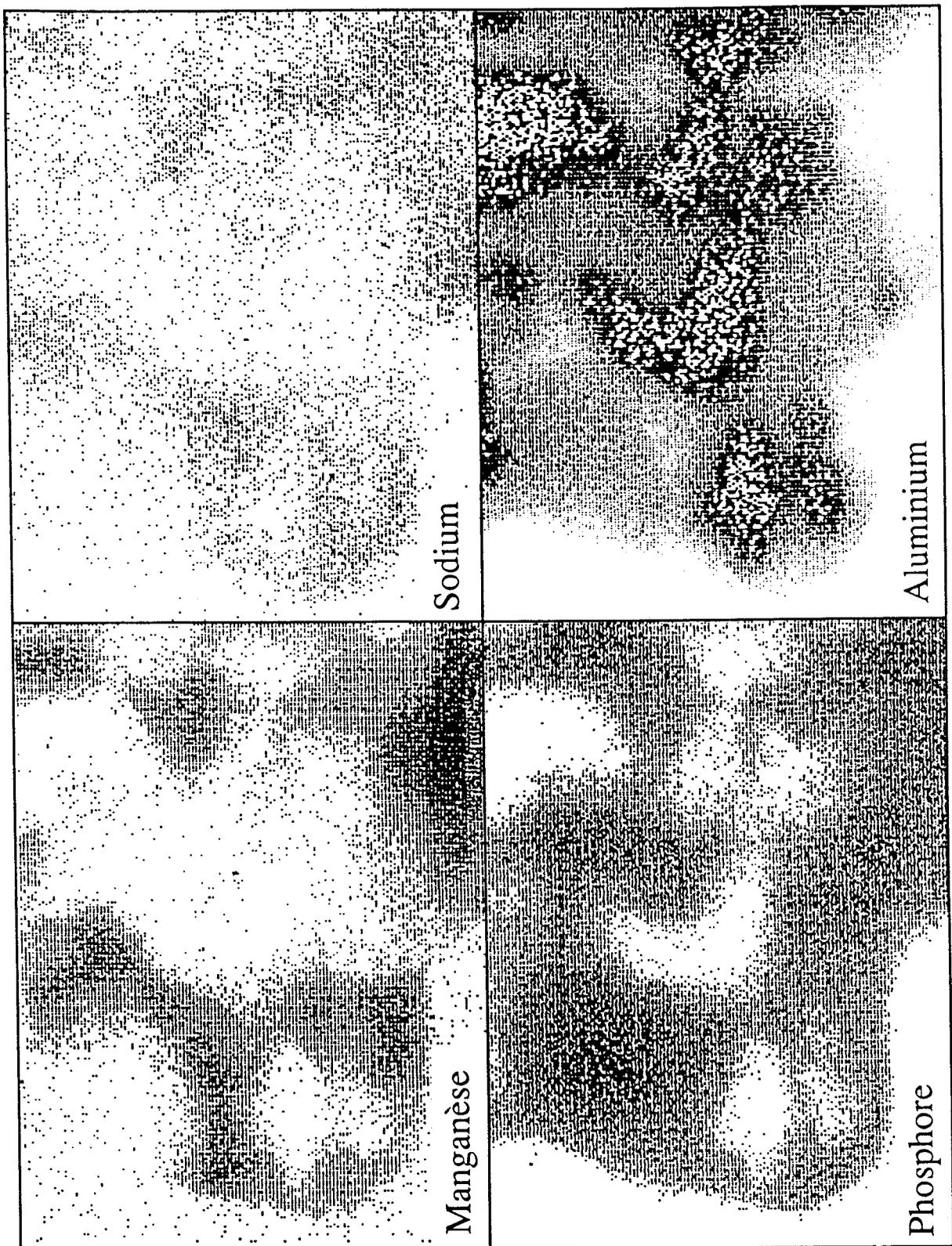


Figure II.7-b : microanalyse d'un composite alumine-nickel contenant 8,72% de nickel ; cartographies par éléments

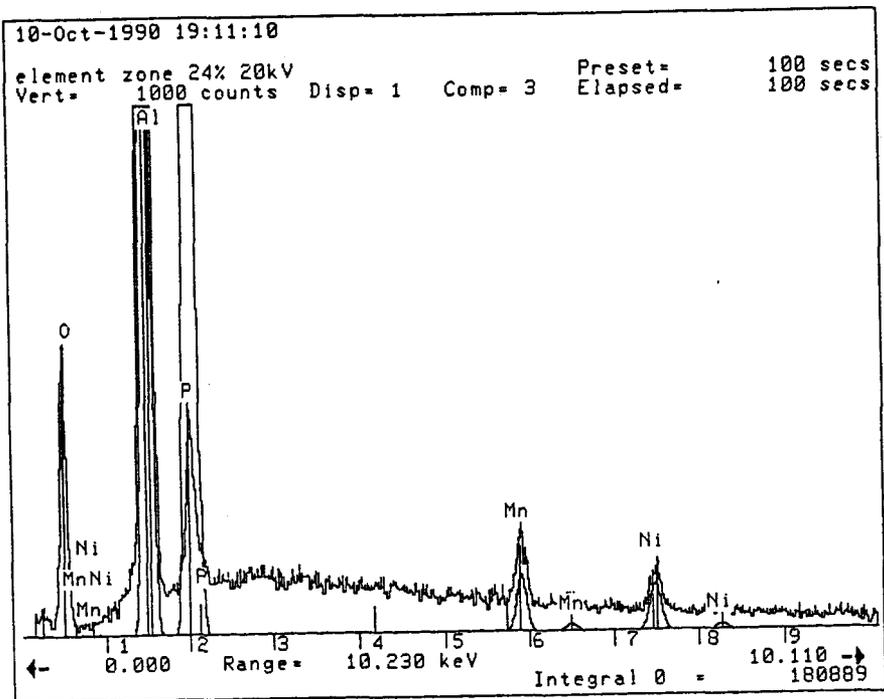


Figure II.8: Microanalyse du point 1

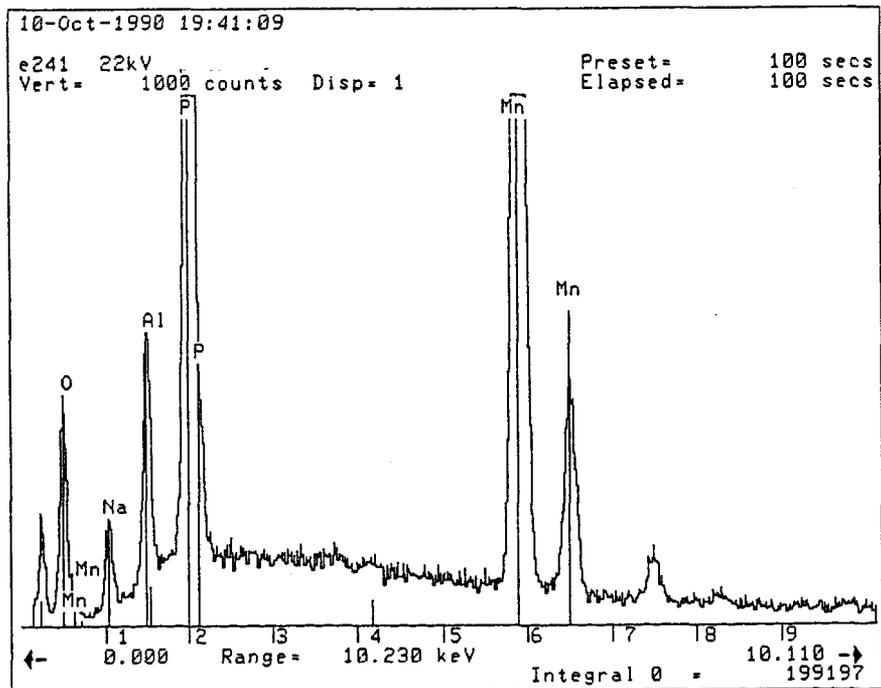


Figure II.9-a : Microanalyse du point 2

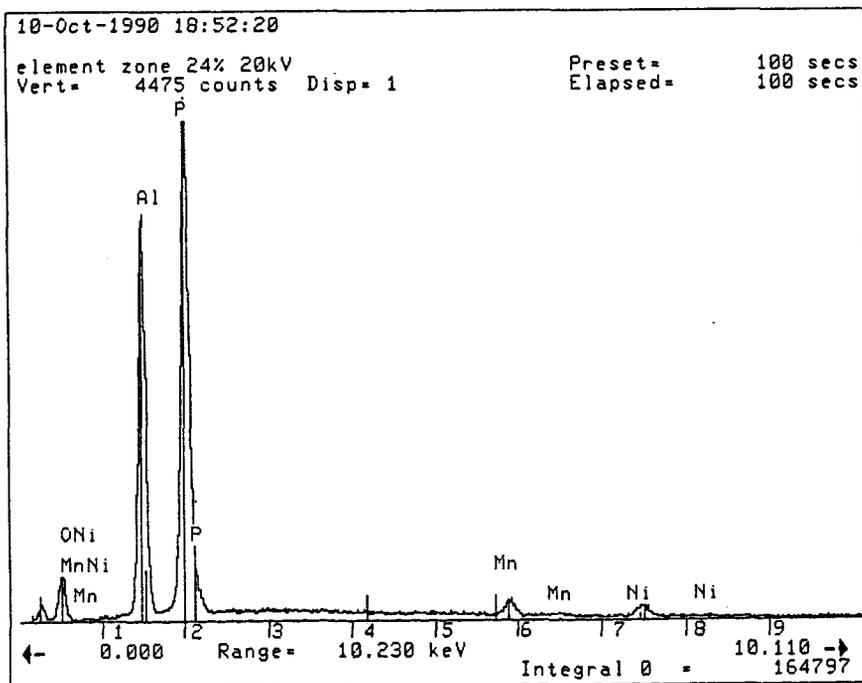


Figure II.9-b: Microanalyse du point 3

c/ conclusion

L'analyse de la microstructure du composite alumine-nickel à liant phosphaté montre que le matériau est homogène.

Le liant phosphaté est réparti autour des particules d'alumine, et les soude entre elles.

Les réactions alumine-phosphates sont détectées par la présence de grains d' $\text{AlPO}_4$  entre les grains d'alumine qui n'ont pas réagi.

Nous voyons donc l'intérêt des métaphosphates pour réaliser une matrice dense par soudure des grains d'alumine. Nous pouvons obtenir de cette manière une excellente cohésion de la matrice. Les propriétés électriques du composite étant basées sur la dispersion du nickel, la cohésion de la matrice est une propriété indispensable pour obtenir des caractéristiques électriques reproductibles.

## II.3 L'INTERFACE METAPHOSPHATES-NICKEL

Compte tenu de la réactivité importante du coacervat avec l'oxyde de nickel, que nous avons détaillée dans la première partie de ce travail, on conçoit aisément que la résistivité du composite dépend fortement de la corrosion éventuelle du nickel par le liant phosphaté.

Ces interactions ayant lieu à la surface des particules de nickel métallique entre l'oxyde de nickel et les métaphosphates, nous les avons étudiées par XPS (X-ray Photo-electron Spectroscopy) et microsonde de Castaing.

Il est toutefois très difficile d'étudier la surface de particules irrégulières et de faible diamètre. C'est pourquoi nous avons modélisé cette interface métaphosphates-nickel en réalisant des revêtements de métaphosphate de manganèse-sodium sur des plaquettes de nickel. Ces revêtements sont préparés par vitrification du coacervat de manganèse-sodium.

L'approche XPS de l'interface polyphosphates-nickel a été complétée dans un deuxième temps par une analyse par microsonde électronique de Castaing. Le but est de déterminer les compositions des phases présentes à l'interface, et d'observer les diffusions qui se produisent lors de la création de la liaison métaphosphates-nickel.

### II.3.1 Etude par X.P.S\*

*\*Nous remercions Monsieur le Professeur R. ERRE, du Centre de Recherche sur les Solides à Organisation Cristalline Imparfaites (CNRS - Orléans) pour cette étude XPS .*

#### a/ procédure expérimentale

Les métaphosphates formulés par le procédé de coacervation n'ayant jamais été étudiés par XPS, des échantillons témoins ont tout d'abord été analysés. Ceci dans le but de comparer nos résultats avec ceux de la littérature, et de pouvoir discerner les contributions dues aux phosphates initiaux de celles dues à d'éventuelles réactions chimiques au niveau de l'interface polyphosphates-nickel.

Les témoins sont:

- le substrat nickel: plaque de nickel et poudre de nickel commerciale
- le coacervat de manganèse-sodium ayant servi à préparer les revêtements
- le verre obtenu par fusion du coacervat à 900°C puis trempé.

Les revêtements de polyphosphates sur nickel ont été réalisés par simple application au pinceau de coacervat de manganèse-sodium sur une plaquette de nickel de 1 cm<sup>2</sup> préalablement sablée et dégraissée. Le traitement thermique a été effectué par chauffage à 900°C sous argon pendant 1 heure, avec une montée en température de 10°/mn. Le revêtement obtenu est vitreux, homogène et ne présente pas de dévitrification.

La surface d'un revêtement épais a tout d'abord été analysée pour vérifier si elle a la même composition que le verre de référence.

L'interface entre les métaphosphates et le nickel a été mise à nue en arrachant le revêtement vitreux sous une atmosphère d'azote pour limiter la contamination. Les deux parties ont été immédiatement transférées dans le sas de l'appareil, et placées sous vide. L'analyse a été effectuée du côté du verre, puis du côté du métal.

Les mesures XPS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre ESCALAB MKII de VG Instruments. La pression dans la chambre d'analyse est de 10<sup>-9</sup> mbar. Les déconvolutions en courbes gaussiennes des enveloppes spectrales non résolues ont été effectuées à l'aide d'un micro-ordinateur Olivetti M24SP.

## **b/ bibliographie - déconvolution des pics X.P.S**

*Toutes les énergies citées dans ce travail sont référencées par rapport au carbone de contamination situé à 284,6eV. Ce décalage d'énergie par rapport au carbone est indiqué sur les figures. Les données de la littérature ont été également corrigées par rapport à cette référence.*

Les déconvolutions et attributions des pics X.P.S ont été effectuées d'après les diverses données bibliographiques. Nous les présentons ici pour chacun des éléments analysés: nickel, manganèse, phosphore, sodium et oxygène.

Pour ne pas surcharger ce mémoire, nous avons reporté en annexe la plupart des tableaux et figures de cette étude XPS.

### **- Nickel**

Le niveau 2p<sub>3/2</sub> du nickel permet de différencier précisément ses différents degrés d'oxydation. Le tableau 1 en annexe résume quelques données de la littérature. NiO est caractérisé par ses satellites shake-up. Le premier est situé à 1,8eV du pic 2p<sub>3/2</sub> et l'autre, large est situé à 6,6 eV du pic principal [23-26].

Le niveau 2p du nickel est difficile à déconvoluer à cause des satellites qui augmentent le nombre de paramètres de déconvolution. Le nickel métallique est toutefois facilement discernable de son oxyde dans les matériaux étudiés. Il est par contre difficile de distinguer les différents environnements de l'ion Ni<sup>2+</sup>, dans l'oxyde de nickel NiO, dans l'hydroxyde de nickel Ni(OH)<sub>2</sub>, ou dans les verres de métaphosphates.

## - Manganèse

La distinction entre les différents degrés d'oxydation du manganèse n'est pas aisée car ils ne sont que faiblement séparés en énergie (tableau 2). Le degré II se distingue cependant par la présence d'un satellite Shake-up à 5eV du pic Mn 2p<sub>3/2</sub> [17,32-34].

Comme le nickel, le niveau 2p du manganèse est difficile à déconvoluer. Le niveau 2p<sub>3/2</sub> du manganèse est dans notre cas situé vers 642,6eV. Il possède un satellite shake-up à 5eV. Le niveau 2p<sub>1/2</sub> est distant de 11,7eV du pic 2p<sub>3/2</sub>.

## - Phosphore

Les phosphates minéraux ont été largement étudiés par X.P.S, notamment dans le cas de la phosphatation des aciers [7,8,39]. L'intérêt croissant des phosphates dans le domaine des catalyseurs hétérogènes commence à susciter de nombreux travaux [9,10]. Les énergies de liaison (tableau 3) varient entre 129eV (phosphures) et 135 eV (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Il n'est cependant pas possible de caractériser par X.P.S. les différentes espèces phosphatées dans un mélange, car les différences d'énergies sont faibles.

On peut cependant dégager deux tendances (tableau 3):

- plus le degré de condensation est important, plus la densité électronique sur le noyau phosphore est faible, ce qui conduit à une énergie de liaison  $E_b$  plus élevée [11-13].
- les énergies de liaison augmentent lorsque l'acidité du phosphate augmente, car la protonation a pour effet de diminuer la densité électronique sur le noyau phosphore [12,14,15].

L'estimation quantitative des énergies de liaison est toutefois possible: des calculs itératifs d'orbitales de Hückel ont permis à Pelavin [16] de prévoir les énergies de liaison de quelques 54 composés phosphorés. Flück et Weber [14] ont amélioré ce modèle en introduisant des liaisons  $p\pi-d\pi$  entre les fonctions OH et P=O.

Le pic du phosphore 2p est composé d'un doublet dû aux contributions 3/2 et 1/2, l'écartement est de 1eV, le rapport d'amplitude est de 1/2. D'après les données de la littérature, nous avons attribué le pic basse énergie à 132,5eV aux phosphates de types "ortho" ou "bouts de chaînes". Le pic à 133,5eV est attribué aux "milieux de chaînes", que nous appellerons "méta". Cette distinction nous permet ainsi de déterminer approximativement le degré de condensation des phosphates.

Le pic du phosphore 2s contient les mêmes contributions que le phosphore 2p. Comme il n'apporte pas d'information supplémentaire, nous ne l'avons pas exploité.

## - Sodium

Le pic du sodium 1s est centré à 1072eV, ceci quelle que soit l'espèce phosphatée à laquelle il est associé [12,17]. Le niveau 1s du sodium aurait pu dans ces conditions nous servir de référence d'énergie. La largeur de ce pic est très importante, elle peut être due à l'énergie élevée du niveau 1s du sodium, qui est perturbé par les électrons secondaires qui s'échappent du matériau. De plus, l'ion sodium est très mobile dans des environnements amorphes, ce qui contribue à augmenter la distribution énergétique des niveaux électroniques du sodium [21,31].

## - Oxygène

Brückner [18], Gresh [11] et Zhuravlev [13] ont démontré que le niveau 1s de l'oxygène permet de distinguer, dans le cadre des verres phosphatés, les oxygènes pontants (formateurs de réseau), des oxygènes non pontants (modificateurs de réseau). Kaneko [19,20] a montré qu'il n'est cependant pas possible de séparer les oxygènes doublement liés au phosphore de ceux liés par une liaison simple. Ces auteurs calculent à partir du rapport oxygènes pontants/oxygènes non pontants l'effet des cations modificateurs sur le taux de condensation des verres de phosphates alcalins.

Le tableau 4 résume les données de la bibliographie concernant les énergies de liaison de l'oxygène dans les phosphates, et dans les oxydes qui nous concernent.

## - Calculs quantitatifs

Par intégration des pics, selon le modèle de Seah, il est possible de connaître la composition des matériaux étudiés. Comme l'intensité du signal X.P.S dépend de facteurs comme les effets de matrice qui induisent des diffusions inélastiques et des pertes d'énergies, seuls les rapports relatifs sont facilement accessibles en X.P.S.. De plus, rappelons que les résultats concernent la surface des matériaux, sur quelques couches moléculaires. La composition de surface peut en effet différer nettement de celle au sein du matériau.

De ce fait, les mesures semi-quantitatives que nous présentons sont affectées d'une erreur relative de 10%.

## **c/ résultats et discussion**

### - nickel en poudre et plaque de nickel

Le niveau 2p du nickel de la plaquette de nickel montre comme prévu le nickel métallique, caractérisé par son niveau  $2p_{3/2}$  à 851,7eV (figure II.10-a). Il est recouvert d'une fine couche d'oxyde NiO, caractérisé par son niveau  $2p_{3/2}$  à 854,5eV et son satellite shake-up à 860eV.

Par contre, dans le cas de la poudre de nickel, le nickel métallique est nettement moins abondant par rapport à NiO. Il est dominé par un fort pic à 855,6eV, qui est situé à trop haute énergie pour être de l'oxyde de nickel. Il s'agit en fait d'hydroxyde de nickel Ni(OH)<sub>2</sub>. Le nickel que nous utilisons étant préparé par réduction hydrométallurgique de l'hydroxyde de nickel, la présence d'hydroxyde en surface est possible.

Le niveau 1s de l'oxygène contient une composante à 529,3eV dans les deux cas, elle est attribuée aux oxygènes de l'oxyde NiO. La composante à 531,2eV est attribuée à l'oxygène de contamination adsorbé ainsi qu'à l'oxygène des groupements hydroxyles, la composante à 533,2 est attribuée à l'oxygène de molécules d'eau adsorbées sur le métal.

#### - Coacervat de manganèse-sodium et verre obtenu par fusion du coacervat

Les éléments analysés: sodium 1s, phosphore 2p, oxygène 1s, et manganèse 2p, présentent les mêmes spectres dans le coacervat (figure II.11) et dans le verre (figure II.12) :

Le niveau 1s du sodium est un pic large de 2,2eV, centré à 1071,7eV.

Le niveau 2p du phosphore contient deux contributions: celle à basse énergie (132,5eV) est celle des groupements phosphates de bouts de chaînes, celle à plus haute énergie (134eV) est caractéristique des groupements phosphates dans les longues chaînes de métaphosphates.

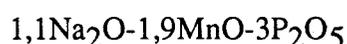
La déconvolution du niveau 1s de l'oxygène n'est pas aisée, car elle comprend généralement plusieurs contributions, dont les contaminations par l'oxygène adsorbé, l'eau ou le CO<sub>2</sub>. Ce pic ne peut donc pas être pris en compte lors des calculs quantitatifs.

Nous y distinguons trois pics principaux:

- 529,5eV oxygènes d'oxydes
- 531,5eV oxygènes des phosphates non pontants, oxygènes type OH
- 533eV oxygènes des phosphates pontants et eau adsorbée.

Le niveau 2p du manganèse est le même dans le coacervat et dans le verre. Il est caractéristique du degré d'oxydation +II de manganèse: niveau 2p<sub>3/2</sub> à 642,6eV, satellite shake-up à 647,2eV, et niveau 2p<sub>1/2</sub> à 654,3eV. On ne distingue pas le degré III du manganèse qui est pourtant responsable de la coloration violette du verre. En effet, un verre dopé avec un réducteur, du soufre, reste transparent. Il est possible que la coloration violette soit due à des centres colorés trop peu nombreux pour être détectés.

Les rapports relatifs Na/P et Mn/P sont reportés dans le tableau 5. Ils sont identiques dans le coacervat et dans le verre. On note cependant un excès de sodium par rapport à la formulation du coacervat établie par les dosages:



Cet excès de sodium est relativement surprenant car il aurait plutôt tendance à migrer sous l'impact du faisceau X. Il est possible que l'ultra-vidé crée des lacunes de surfaces dans le verre de métaphosphate, notamment en arrachant des groupements hydroxyles. Ces lacunes créent un potentiel de surface qui peut attirer les ions sodiums, très mobiles dans ces milieux continus et amorphes [21,31].

Le rapport des phosphates “milieux de chaînes” sur “bouts de chaînes” (ou “meta” sur “ortho”) (tableau 5) est moins élevé dans le verre que dans le coacervat, indiquant une plus faible condensation dans le verre. On peut envisager une conformation des chaînes phosphatées telle que les bouts de chaînes seraient préférentiellement dirigés vers la surface du verre, mais cette hypothèse serait en contradiction avec les travaux de Brückner [42] qui a montré par des études de corrosion de verres phosphatés en milieu aqueux que les chaînes phosphatées sont plutôt orientées parallèlement à la surface du verre. Il est en fait probable que la plus faible condensation des chaînes phosphatées dans le verre soit due à la trempe dans l’eau effectuée lors de la préparation du verre. Il s’est produit alors une hydrolyse en surface du verre.

	Na1s/P2p	Mn2p/P2p	rapport "meta/ortho"
CMnNa	0,6	0,3	9
verre méta (Mn,Na)	0,7	0,3	5,5
revêtement sur nickel	0,8	0,2	5
interface côté métal	0,5	0,2	4
interface côté verre	0,5	0,2	12

Tableau 5

- revêtement de verre de métaphosphate de manganèse-sodium sur plaque de nickel

Ce revêtement mesurait 2mm d’épaisseur, épaisseur infinie à l’échelle de l’X.P.S.. C’est pourquoi nous nous attendions à retrouver les mêmes résultats que pour le verre. L’objectif de cette analyse était de vérifier s’il se produit une diffusion de nickel jusqu’en surface du verre.

Les allures des pics (figure II.13) sont effectivement identiques à celles du verre de référence, ainsi que le rapport phosphates “méta”/”ortho”. Mais nous avons constaté un fort enrichissement en sodium et une légère déficience en manganèse non expliqués.

Le nickel n’est pas visible en surface du revêtement, bien que la diffusion de nickel dans le revêtement soit décelable par la coloration jaune-verte que prend le verre.

- interface polyphosphates-nickel: analyse coté métal

Nous avons observé lors de l'analyse de l'interface verre métal du côté du métal un dédoublement de chacun des niveaux d'énergie des éléments analysés. Ce dédoublement est nettement visible sur le niveau 1s du carbone de contamination (figure II.14). Un tel phénomène n'a jamais été mentionné dans la bibliographie.

Nous attribuons ce dédoublement à une différence de conduction électronique du milieu: la composante à plus haute énergie est en effet caractéristique d'éléments présents dans un matériau isolant, les électrons s'extraient alors plus difficilement, d'où une énergie de liaison plus élevée. A l'inverse, la composante basse énergie caractérise un matériau conducteur. Le pic conducteur peut donc être attribué aux éléments au contact du nickel, le pic isolant est quant à lui attribué aux éléments situés dans le revêtement isolant. Ce dédoublement est nettement visible dans le cas du carbone, du sodium, du phosphore et de l'oxygène (figure II.15). Il l'est moins dans le cas du nickel et du manganèse, probablement à cause de la complexité de leurs pics.

```
1119AL          C1S
PLAQ NI INTERF.CMNA 900 ARG. P=1E-0MB
C1S, O1S, C1S.
      X.P.S.          03/03/88

2 pics gaussiens de même FWHM
min : 10771 Max : 16000
Canal : 67 a 180 Mult : 1
SDEU : 286.24
Convergence

4222.74  285.26eV   2.14eV   56.50%
3251.71  289.31eV   2.14eV   43.50%

pente :      0.88  Intcpt : 10277.10

 $\Delta E_1=0,6eV$    $\Delta E_2=4,7eV$ 
```

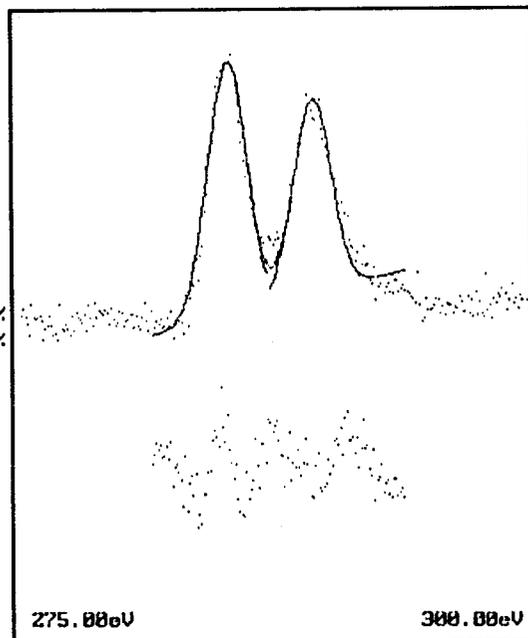


Figure II.14: niveau 1s du carbone à l'interface métaphosphates  
-nickel du côté du métal

La proportion des contributions conductrices, c'est-à-dire au contact du métal est plus faible que celle des contributions des éléments présents dans une matrice isolante. La complexité des massifs dédoublés a rendu leur déconvolution difficile.

La première contribution du niveau 1s du carbone de contamination est située à 0,6eV de décalage par rapport au niveau d'énergie de référence (284,6eV), la deuxième est décalée de 4,7eV (figure II.14).

Le niveau 1s du sodium est également dédoublé (figure II.15). Les deux pics, corrigés par rapport à leur carbone de contamination respectifs, sont situés à 1072,5eV.

Le niveau 1s de l'oxygène est particulièrement complexe, la tentative de déconvolution n'a pas eu de succès, une forte déviation est observée entre l'enveloppe expérimentale et la courbe simulée. Le grand nombre de types d'oxygènes présents dans le milieu (contaminations, oxygènes des phosphates pontants et non pontants, oxygènes liés au manganèse, au nickel) rend impossible l'attribution précise des composantes de ce massif.

Seul le niveau à haute énergie a été déconvolué dans le cas du manganèse. Cependant, la contribution à basse énergie, décalée de 4eV, est visible sous forme d'un épaulement au pied du niveau 2p<sub>3/2</sub> du manganèse. Il n'a pas été possible de l'intégrer dans la déconvolution du massif.

Le niveau 2p du phosphore contient quatre composantes. Pour plus de clarté, le niveau 2p du phosphore est détaillé sur la figure II.16.

La contribution la plus importante, située à 134,5eV est attribuée au phosphore des phosphates condensés. Le décalage d'énergie important par rapport au carbone de référence, 4,3eV, indique qu'il s'agit de phosphates dans un environnement isolant. Ce sont donc les métaphosphates du verre. De même, la contribution suivante à plus basse énergie (132eV) est caractéristique de phosphates non condensés, leur décalage d'énergie indique qu'ils sont présents dans une matrice isolante. Ils sont donc situés également dans le verre.

La troisième composante est située à 133,1eV et a un décalage d'énergie (0,4eV) caractéristique d'éléments au contact du métal. L'énergie de ce pic est celle de phosphates non condensés.

Enfin, la quatrième composante du niveau 2p du phosphore est située à 129,2eV. Cette faible valeur est caractéristique de phosphures. Le décalage d'énergie de 0,4eV indique que ces phosphures sont au contact du métal, juste à l'interface. L'intensité du pic des phosphures, bien que surestimé par la déconvolution, représente près de 5% de l'intensité totale du massif (l'intensité de ce pic a été corrigée par soustraction des satellites dûs aux émissions  $K_{\alpha 3}$  et  $K_{\beta}$  de la source).

Les rapports sodium et manganèse sur phosphore sont identiques à ceux du verre de référence (tableau 5). Le rapport des phosphates "meta/ortho" est plus faible que dans le verre témoin.

Le niveau 2p du nickel est trop complexe pour être déconvolué. Le spectre obtenu est représenté sur la figure II.17, il est comparé à celui du niveau 2p du nickel situé sur l'autre face (côté verre de l'interface).

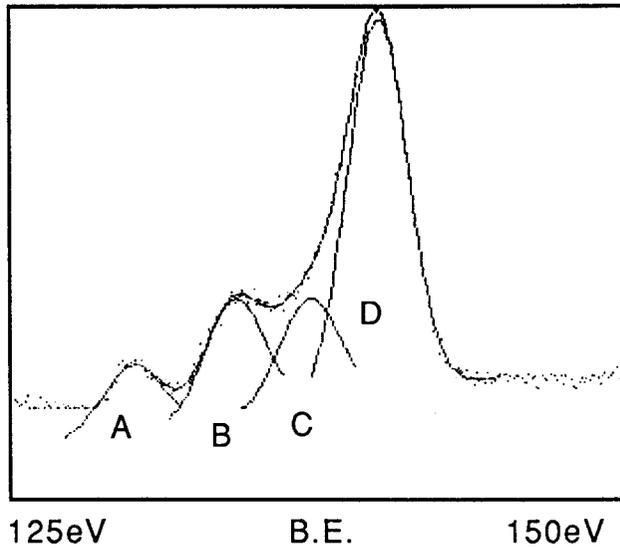


Figure II.16: Analyse XPS de l'interface métaphosphates - nickel : niveau 2p du phosphore  
 A: Phosphures sur le nickel  
 B: Orthophosphates sur le nickel  
 C: Orthophosphates sur le verre  
 D: Metaphosphates sur le verre

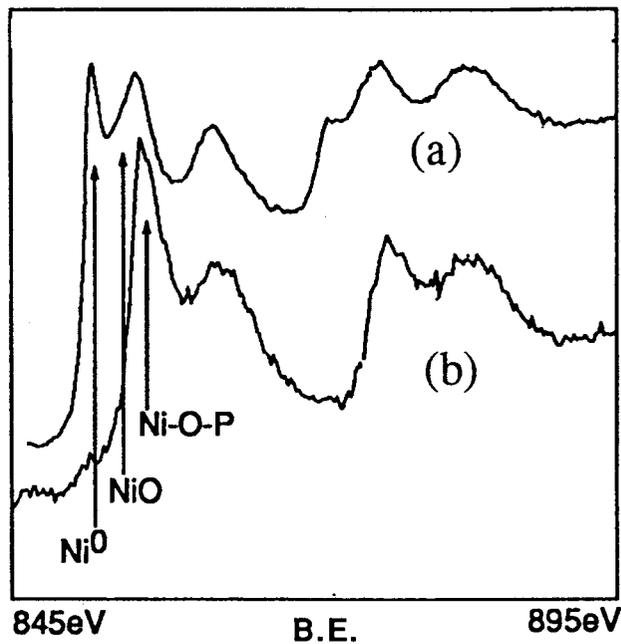


Figure II.17: Analyse XPS de l'interface métaphosphates-nickel: niveau 2p du nickel  
 (a): côté métal  
 (b): côté verre

Le nickel métallique est caractérisé par sa contribution étroite à 852,6eV. Un épaulement situé à 854,6eV montre la présence d'oxyde de nickel NiO, dont les satellites shake-up sont décelables à 856,8eV (épaulement) et 861,8eV. Une importante contribution est située à 855,9eV, elle est accompagnée d'un satellite shake-up à 863,2eV. Nous attribuons cette contribution à des ions nickel 2+ présents dans un environnement de phosphates, que nous schématiserons par le terme: liaisons "Ni-O-P".

Ce type de déplacement dû à un environnement phosphate a été mentionné par Shuetzle [8] et Koudelka [6] dans le cas de phosphates de fer. Ils ont mesuré un déplacement de 2eV entre l'oxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et l'orthophosphate FePO<sub>4</sub>. Toutes les contributions du niveau 2p<sub>3/2</sub> du nickel ont leur homologue dans le niveau 2p<sub>1/2</sub>, elles sont séparées par 17,4eV dans le cas du nickel métallique, 18eV dans le cas de NiO, et 18,5eV dans le cas des ions nickel des liaisons Ni-O-P.

Le tableau 6 regroupe toutes les contributions relevées dans ce niveau 2p du nickel, ainsi que leur attribution.

N°	Energie de liaison (eV)	Attribution
1	852,3	2p <sub>3/2</sub> Ni°
2	855,9	2p <sub>3/2</sub> Ni-O-P
3	854,6	2p <sub>3/2</sub> NiO
4	856,8	sat S.U NiO
5	861,8	sat S.U NiO
6	863,2	sat S.U Ni-O-P
7	870	2p <sub>1/2</sub> Ni°
8	872,6	2p <sub>1/2</sub> NiO
9	874,4	sat S.U NiO
10	879,4	sat S.U NiO

Tableau 6 : Energies de liaison et attributions des contributions du niveau 2p du nickel à l'interface métaphosphates-nickel

#### - interface polyphosphates-nickel: analyse du coté du revêtement

Nous n'avons observé aucun dédoublement de pic, la fracture a donc dû se faire au niveau de l'interface sans arracher de métal ou d'espèces au contact du métal. Ceci donne donc une information sur la tenue mécanique du revêtement: la faiblesse se situe principalement entre la zone interfaciale et le revêtement, et non entre le métal et la zone interfaciale, ce qui confirme la présence de réactions entre NiO et les métaphosphates.

Les spectres du phosphore, sodium, manganèse et de l'oxygène sont identiques à ceux du verre témoin (figure II.18). Le rapport phosphates "meta/ortho" indique cependant une condensation importante au niveau du verre, plus importante que dans le verre de référence. Ceci est compatible avec le fait que le revêtement n'a pas subi de trempe à l'eau comme le verre de référence. Le taux de sodium et de manganèse est le même que dans le verre.

Le niveau Ni  $2p_{3/2}$  indique la présence de nickel lié aux phosphates (Ni-O-P) à 856,8eV. De plus, le niveau 1s de l'oxygène montre très peu d'oxygène de type "oxydes" (NiO). Les niveaux  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$  sont distants de 18,9eV, valeur comparable à celle mesurée dans le cas de l'interface côté métal pour les liaisons Ni-O-P.

#### **d/ conclusion**

Cette étude XPS a apporté des éléments supplémentaires à la connaissance de l'interface phosphates-nickel.

Si l'X.P.S ne nous a pas permis de déterminer avec précision la nature des phosphates présents à l'interface, elle a confirmé qu'une réaction y a bien lieu, conduisant à des phosphates peu condensés et à la création de liaisons Ni-O-P par un mécanisme d'échange d'anions  $O^{2-}$ .

Nous avons mis également en évidence l'existence de réactions d'oxydo-réduction qui se produisent à l'interface. Ces réactions conduisent à la formation de phosphures; elles montrent que l'atmosphère de traitement thermique joue un rôle important pour obtenir un accrochage de bonne qualité entre les phosphates et le nickel.

Nous voyons donc que la réaction des phosphates avec le nickel est importante. Elle sera par conséquent à prendre en compte dans le vieillissement des composites.

### II.3.1 étude de l'interface métaphosphates-nickel par microsonde de Castaing\*

*\*Nous remercions Monsieur le Professeur Leroy, directeur du Laboratoire de Physico-Chimie de Solide à l'ENSCL, et Monsieur Le Maguer pour sa collaboration technique.*

#### a/ procédure expérimentale

Les échantillons analysés sont réalisés de la même manière que ceux utilisés pour l'étude XPS: une goutte de coacervat de manganèse-sodium est déposée sur une plaquette de nickel de 1 cm<sup>2</sup>. Le traitement thermique à 900°C, sous air, conduit à un revêtement vitreux.

Les échantillons sont ensuite enrobés dans une résine puis polis au micron (poli optique). Une couche conductrice de carbone est déposée sur les échantillons.

L'appareil est une microsonde Camebax de Cameca. Les raies K $\alpha$  du phosphore, du nickel, du manganèse et du phosphore sont analysées par dispersion de longueur d'onde sur des monocristaux de LiF et TAP.

L'analyse est faite selon un balayage linéaire, perpendiculaire à l'interface verre-métal, avec un pas de mesure de 4  $\mu$ m.

#### b/ résultats

La figure II.19 montre les répartitions atomiques mesurées sur une coupe transversale de l'interface.

On observe que la diffusion du nickel dans le verre est très importante, et qu'il diffuse dans la totalité du verre. Comme il n'y a pas de gradient de concentration en nickel dans l'épaisseur du verre, il est probable que le verre soit saturé en nickel.

Le rapport Ni/P est compris entre 0,1 et 0,08. Les concentrations atomiques du phosphore et du manganèse mesurées correspondent à la formulation théorique du verre (Mn/P=0,33). La concentration en sodium n'a pas pu être mesurée avec précision dans les conditions de balayage, car les atomes de sodium migrent très rapidement sous l'impact prolongé du faisceau d'électrons. Des mesures ponctuelles de courtes durées ont par contre été effectuées, le rapport Na/P dans le verre est alors effectivement proche de 0,33.

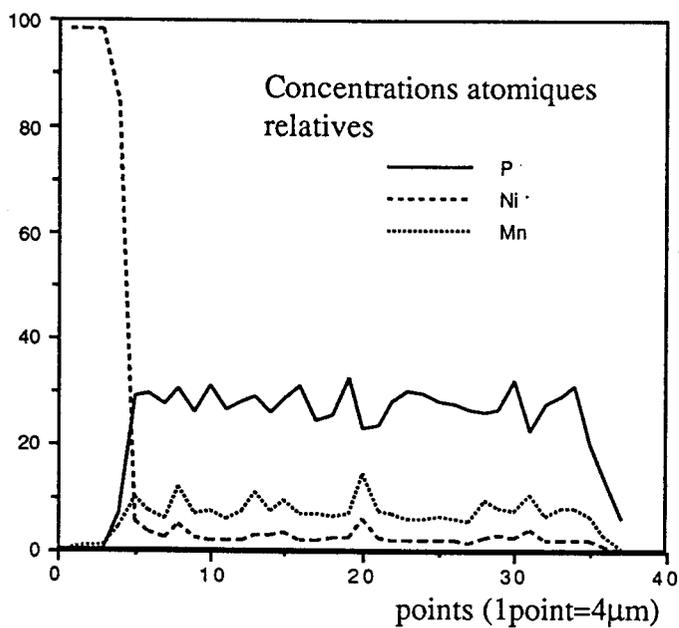
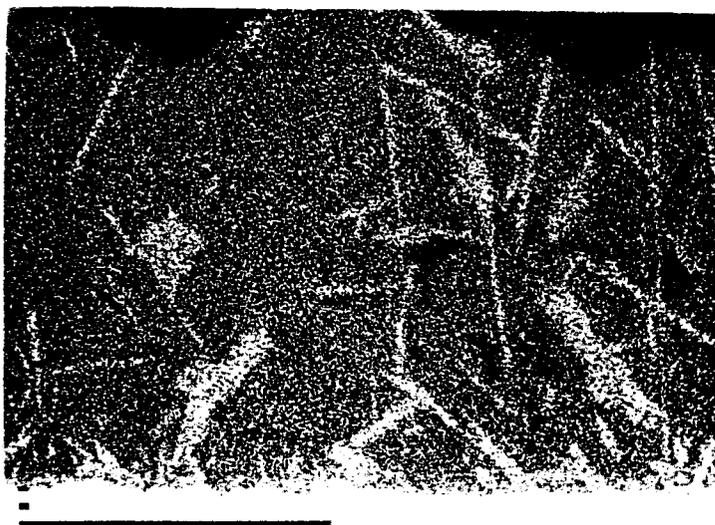


Figure II.19: répartitions atomiques mesurées sur une coupe transversale du revêtement de métaphosphates sur nickel

Figure II.20:  
cartographie de la  
répartition du nickel  
à l'interface  
métaphosphates-nickel  
(barre = 10 μm)



La figure II.20 montre la cartographie de la répartition du nickel dans la coupe du revêtement. Les zones claires sont riches en nickel, la plaque de nickel se trouve au bas de l'image. Cette carte confirme que le nickel diffuse dans la totalité du verre, mais il se produit des ségrégations correspondant à des zones plus riches en nickel.

Ces zones correspondent aux irrégularités de composition observées sur la figure II.19 (au point 20 par exemple). La figure II.19 montre de plus que ces zones sont riches en manganèse et appauvries en phosphore. Il est donc probable que ces zones correspondent à des dévitrifications d'espèces phosphatées riches en nickel et manganèse.

#### c/ discussion

Le calcul des concentrations atomiques sur une mesure effectuée juste à l'interface entre le nickel et le verre ne se boucle pas à 100% par rapport au modèle de calcul, basé sur des métaphosphates. Ceci met en évidence la présence d'espèces différentes des phosphates dans le verre, ou une oxydation partielle du manganèse II en manganèse III. Cette dernière hypothèse confirmerait les réactions d'oxydo-réduction mises en évidence par XPS.

Le rapport oxygène sur phosphore (O/P) est de 3 dans le verre, ce qui est caractéristique des métaphosphates  $\text{PO}_3^-$  ; par contre, à l'interface, ce rapport O/P est de 4, ce qui montre la présence d'orthophosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Ces derniers sont les produits des réactions d'oxo-acidité également mises en évidence par XPS.

Les analyses de l'interface verre phosphaté-nickel par microsonde électronique confirment donc que l'adhésion a lieu via des liaisons chimiques créées par des réactions d'oxo-acidité et d'oxydo-réduction entre les métaphosphates et le nickel. Des ségrégations de nickel ont lieu dans le verre, elles correspondent à des composés mixtes nickel-manganèse. Ces composés pourraient être des pyrophosphates similaires à ceux mis en évidence lors de l'étude de la réactivité du coacervat de manganèse-sodium avec NiO.

Ces réactions et cristallisations conduisent à des gradients de compositions à l'interface qui peuvent induire des différences de coefficients de dilatation et diminuer la solidité de l'accrochage [43].

C'est pourquoi nous avons modélisé les compositions de verres susceptibles d'être présents à l'interface en dissolvant des quantités connues d'oxyde de nickel dans le verre issu du coacervat de manganèse-sodium.

Les coefficients de dilatation thermique de ces verres ont été mesurés et reportés sur la figure II.21. On constate que la dissolution d'oxyde nickel augmente le coefficient de dilatation du verre jusqu'à un rapport nickel sur phosphore de 0,043; l'oxyde de nickel a en effet un rôle de modificateur dans les verres phosphatés [44]. Pour un rapport atomique Ni/P supérieur à 0,043, les coefficients de dilatation diminuent, ce qui peut s'expliquer par la saturation du verre qui produit des micro-dévitrications, comme celles observées en microsonde électronique (figure II.20). Le coefficient de dilatation du nickel métallique utilisé comme substrat a été reporté sur la figure II.21.

Dans la zone de composition mesurée à l'interface par microsonde électronique, les coefficients de dilatation des verres chargés en oxyde de nickel sont compris entre 15,5 et 16  $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Le coefficient de dilatation du nickel étant de 16,4  $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , on peut donc en conclure que la dissolution d'oxyde de nickel n'affecte pas la qualité de l'accrochage du verre phosphaté.

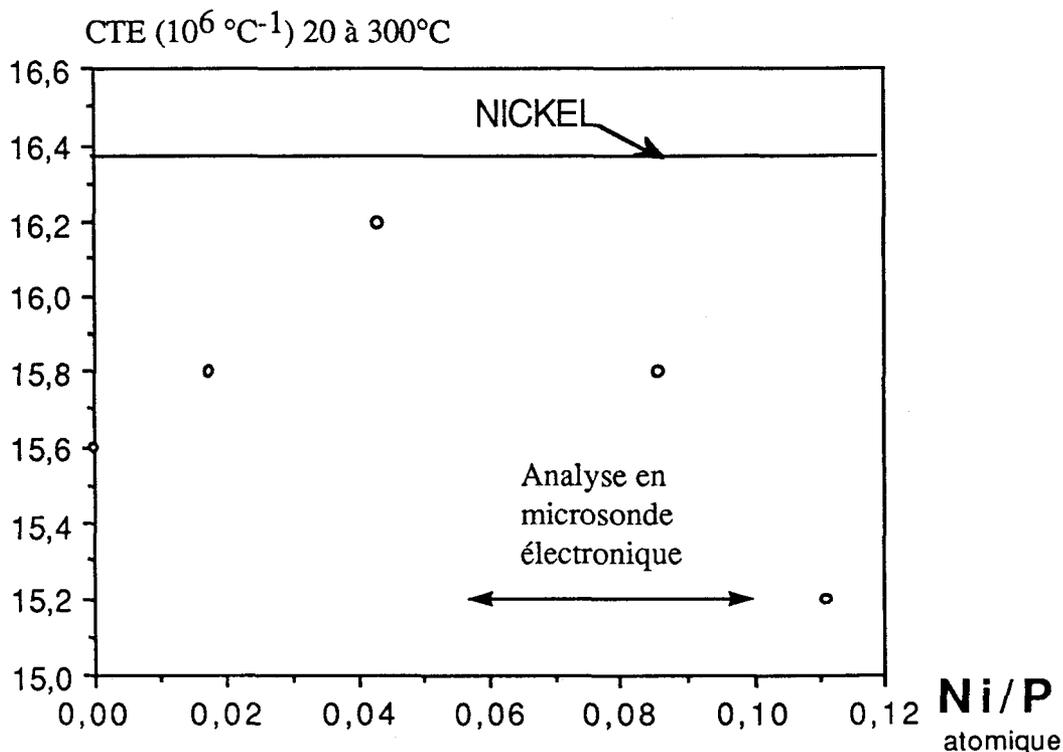


Figure II.21: Coefficients de dilatation thermique des verres de métaphosphate de manganèse-sodium en fonction de la quantité d'oxyde de nickel dissout.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] G.De Roos, J.M.Fluit, J.H.W.De Wit, J.W. Geus; Solid State Chem., Proc. Sec. Eur. Conf. Veldhoven, The Netherlands (1983)
- [2] K.Ando, M.Momoda, T.Azumi, S.Kitajima; J. Am. Cer. Soc., 70, 11, C309-311 (1987)
- [3] D.S.McLachlan, M. Blaszkiewicz, R.E.Newnham; J. Am. Ceram. Soc., 73, 8, 2187-2203 (1990)
- [4] B.W.Licznanski; Mater. Sci., 13, 3-4, 179-191 (1987)
- [5] M.Prudenziati; Electrocomponent Sci. and Technol., 10, 285-293 (1983)
- [6] M. Koudelka, J. Augustynski; Ann. Univ. Ferrara, Sez. 5, Supp. 7 (Vol.4 Eur. Symp. Corros. Inhibitors 5th) 1111-1123
- [7] F.Garbassi, M.Tescari, F.Falcone; Verniciatura Ind.,16,182,158 (1983)
- [8] D.Schuetzle et al; Applied Spectrosc., 40, 5 (1986)
- [9] N.Yamazoe, H.Norishige, Y.Teraoka; Stud. Surf. Sci. Catal.,44 ,15 (1989)
- [10] S.Szakacs et al.; Catal. today, 1, 1-2, 27 (1987)
- [11] R.Gresh, W.Müller-Warmuth; J. Non Crist. Solids 34,127 (1979)
- [12] E.Flück, D.Weber; Z. Naturforsch, 29b, 603 (1974)
- [13] Y.F.Zhuravlev, V.K.Slepukhin; Fiz. Khim. Stekla, 12, 4, 391 (1986)
- [14] E.Flück, D.Weber; Z. Naturforsch, 29b, 603 (1974)
- [15] E.N.Rizkalla; Inorg. Chim. Acta, 60, 53 (1982)
- [16] M.Pelavin, D.N.Hendrickson, J.M.Hollander, W.L.Jolly; J. Phys. Chem., 74, 5 (1970)
- [17] Handbook of X-ray Photoelectron spectroscopy, Perkin Elmer Corp.
- [18] R.Brückner et al.; J. Non-crystalline Solids, 42, 49 (1980)
- [19] Y.Kaneko, Y.Suginohara; Yogyo Kvokai-Shi, 89, 8, 497 (1981)
- [20] Y.Kaneko; Yogyo Kvokai-Shi, 88, 8, 442 (1980)
- [21] J.P. Coutures, R. Erre, D. Massiot, D. Landron, D. Billard, G. Peraudeau; Rad. Effects, 98, 83-91 (1986)
- [22] G.Palavit, P.Vast, L.Montagne: VIIth Int. Symposium on Ceramics, Bologne, Italie (1989)
- [23] C.Ping Li, A.Proctor, D.M.Hercules; Appl. Spectrosc., 38, 6 (1984)
- [24] N.S.McIntyre, T.E.Rummery, M.G.Cook, D.Owen; J. Electrochem. Soc., 123, 8 (1976)
- [25] N.S.McIntyre, M.G.Cook; Analytical Chemistry, 47,13, 2208 (1975)
- [26] K.S.Kim, R.E.Davis; J. Electron Spectrosc. Rel. Phen., 1, 251 (1972/73)
- [27] R.Erre, A. Messaoudi, F.Beghin; Synthetic metal, 23, 444 (1988)
- [28] Handbook of X-ray Photoelectron spectroscopy, Perkin Elmer Corp.
- [29] S.Evans, J.Pielaszek, J.M.Thomas; Surface Science, 56, 644 (1976)

- [30] R.Erre, F.Beghin, D.Guérard, S.Flandrois; Carbon'86 Baden-Baden
- [31] D. Landron, D. Massiot, J.P. Coutures, R. Erre; Rad. Effects, 98, 109-13 (1986)
- [32] J.S.Foord, R.B.Jackman, G.C.Allen; Phil. Mag. A, 49, 5, 657 (1984)
- [33] M.Borges-Soares et al.; C.R. Acad. Sc. Paris ser. II, 294, 549 (1982)
- [34] M.Oku, K.Hirokawa; J. Electron Spectrosc. Rel. Phen., 7, 465 (1975)
- [35] L.Z.Zhao, V.Young; J. Electron Spectrosc. Rel. Phen., 34, 45 (1984)
- [36] D.Briggs; Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron spectroscopy, Ed J.Wiley & Sons (1983)
- [37] W.E.Wayne, J.R.Van Wazer, W.J.Stec; J. Am. Cer. Soc., 95,3 (1973)
- [38] E.N. Rizkalla; Inorg. Chim. Acta, 60, 53-57 (1982)
- [39] A.Fukuhara et al.; Rev. Sci. Instr.; 38,1210 (1967)
- [40] M.Koudelka, J.Sanchez, J.Augustynski; J.Electrochem. Soc., 6, 1186 (1982)
- [41] H.Klingelhöfer, G.Lehman; J.Electron. Spectrosc., 16, 259 (1979)
- [42] J.C. Bruker, G.W. Arnold, J.A. Wilder; J. Non Crist. Solids, 64, 291-316 (1984)
- [43] J.Pask, A.Evans; "Surface and Interface in ceramic and ceramic-metal systems", Plenum Press Ed., New York (1981)
- [44] M.B.Wolf; "Mathematical approach to Glass", Glass Science and Technol., Vol.9, Elsevier

## Chapitre III

# CARACTERISTIQUES DES COMPOSITES ALUMINE-NICKEL A LIANT PHOSPHATE

*Nous présentons dans ce dernier chapitre quelques caractéristiques des composites alumine-nickel à liant phosphaté.*

*En mesurant la résistivité électrique des composites en fonction de la proportion volumique de particules de nickel, nous avons vérifié que le système obéit effectivement à une loi de percolation. Cette propriété nous a permis d'obtenir des éprouvettes dont la résistivité est de  $50 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ , valeur 500 fois plus élevée que celle des résistances métalliques classiques. De plus, cette résistivité élevée est associée à une puissance dissipable de l'ordre de  $15 \text{ W/cm}^2$  à  $800^\circ\text{C}$ .*

*Nous avons par ailleurs vérifié que l'évolution de la résistivité en fonction de la température n'est pas perturbée par un phénomène de conduction ionique lié à la présence d'ions sodium dans le liant phosphaté.*

### III. CARACTERISTIQUES DES COMPOSITES ALUMINE-NICKEL A LIANT PHOSPHATE

a/ loi de percolation dans les cermets alumine-nickel

Afin de vérifier si la résistivité de nos cermets obéit bien à une loi de percolation, nous avons mesuré l'évolution de la résistivité en fonction de la fraction volumique de particules de nickel.

La résistivité des éprouvettes est mesurée à l'aide d'un dispositif de mesure à quatre pointes. Nos résultats sont présentés figure III.1.

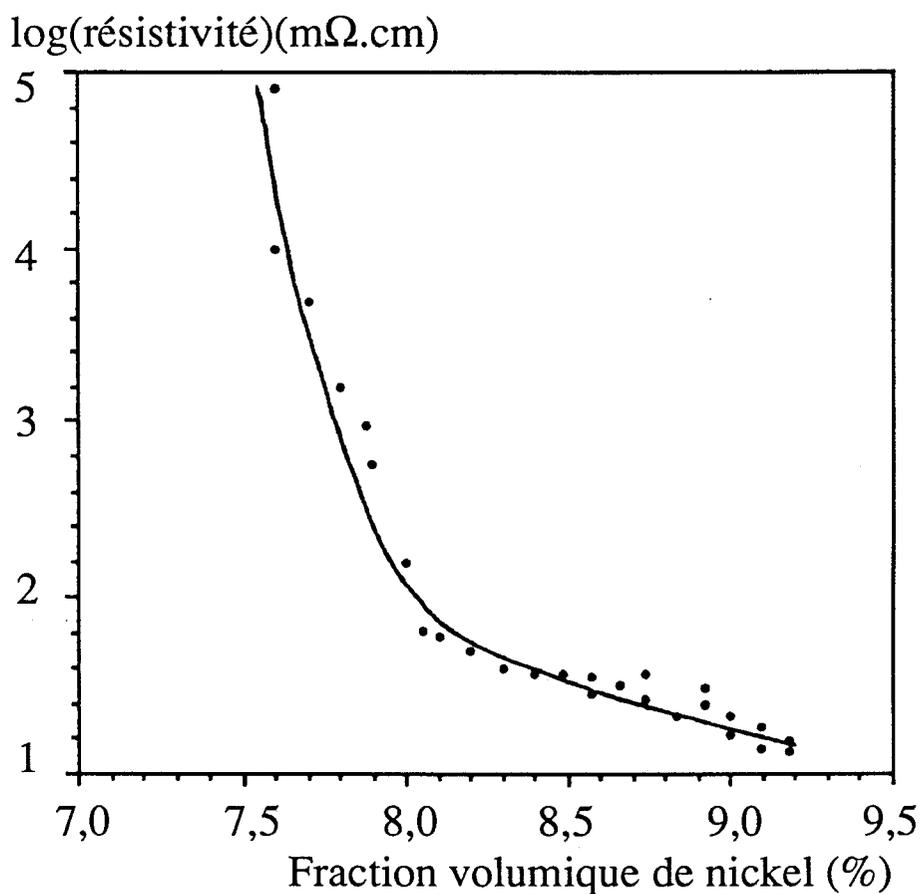


figure III.1: Résistivité des composites alumine-nickel à liant phosphaté en fonction de la concentration volumique de nickel

Nous retrouvons la courbe caractéristique du phénomène de percolation :

lorsque la fraction de particules de nickel est inférieure à 7,9%, la résistivité du matériau est élevée, de l'ordre de l'ohm.cm. Les particules de nickel présentent alors peu de contacts et ne peuvent donc pas assurer le passage du courant. Mais lorsque la fraction volumique de nickel atteint 8,1 %, la résistivité diminue brusquement jusque 50 mΩ.cm pour diminuer ensuite plus lentement.

Le seuil critique au-delà duquel apparaissent des amas infinis de particules de nickel est donc situé à une concentration proche de 8% de nickel.

L'évolution de la résistivité obéit donc bien à une loi de percolation. Elle est similaire au modèle proposé par Ewen et Robertson [1] pour décrire le comportement d'un système comprenant des petites particules conductrices dispersées dans une matrice isolante.

Toutefois, si de nombreuses théories [2-11] tentent de décrire le comportement électrique de milieux dispersés, le mécanisme de conduction réel est encore mal connu [12]. En effet, Smith et Anderson [13], en étudiant la dispersion de particules métalliques dans une matrice vitreuse, constatèrent la présence d'une fine couche de verre isolante autour des particules de métal, qui induit des micro-résistances de contact. Dans notre cas, l'étude de la microstructure de nos composites alumine-nickel a montré que les phosphates n'entourent pas les grains de nickel, ils n'affectent donc pas le mécanisme de conduction intergranulaire.

Cependant, les photos de microscopie électronique montrent que le frittage de ces particules de nickel conduit à des amas aux formes très irrégulières, ce qui facilite la conduction électronique dans le matériau. Cet arrangement est similaire à un enchevêtrement de petits "fils" conducteurs dont la section très fine augmente la résistivité du matériau.

Une résistivité de l'ordre de l'ohm.cm peut ainsi être obtenue pour nos cermets, ce qui est une valeur importante pour une conduction par des particules métalliques. Toutefois, une telle résistivité ne peut être envisagée à des fins de chauffage à haute température, car une résistivité importante implique un nombre de "conducteurs" - c'est-à-dire d'amas de particules de nickel- relativement faible, ce qui diminue la puissance dissipable dans le matériau. Par contre, une résistivité de 50 mΩ.cm, atteinte pour une teneur de 8,3% de nickel, permet pour ce type de composite de dissiper une puissance de 15W/cm<sup>2</sup>. Cette valeur a été mesurée à 780°C sous un flux d'argon de 1 litre/mn, dans un tube de 5 cm<sup>2</sup> de section.

Par ailleurs, en retenant pour la concentration en nickel des valeurs comprises entre 8,2 et 9,5%, nous obtenons une bonne reproductibilité de nos résultats, reproductibilité qui est bien sûr plus aléatoire au voisinage du seuil critique.

## b/ évolution de la résistivité avec la température

La figure III.2 montre l'évolution de la résistivité du matériau en fonction de la température, pour une fraction volumique de 8,72% de nickel.

Le coefficient de température de la résistivité est de  $0,007^{\circ}\text{C}^{-1}$  entre 20 et  $330^{\circ}\text{C}$ , puis  $0,0011^{\circ}\text{C}^{-1}$  entre 330 et  $800^{\circ}\text{C}$ . On observe, comme pour le nickel massif, une transition de Curie à  $330^{\circ}\text{C}$ .

Il est intéressant de constater que l'évolution de la conductivité avec la température est la même que celle du nickel massif.

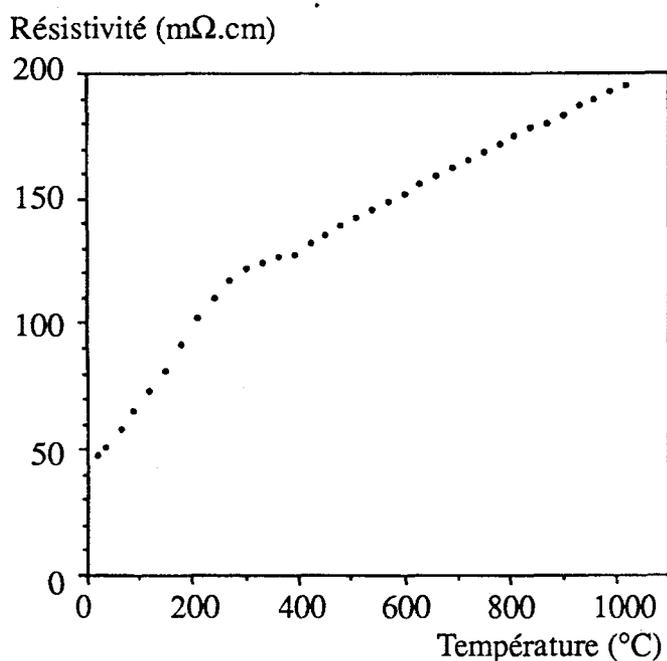


Figure III.2: évolution de la résistivité d'un composite contenant 8,72 vol.% de nickel en fonction de la température

## c/ conduction ionique\*

*\*Nous remercions Monsieur le Professeur G. Mairesse, du Laboratoire de Cristallographie et de Physico-chimie du Solide de l'USTL, pour les mesures effectuées par Spectroscopie d'Impédance.*

Comme le liant phosphaté contient des ions sodium très mobiles sous l'effet d'un champ électrique, nous avons voulu nous assurer qu'ils n'interviennent pas dans la conduction électrique à haute température. Nous avons donc mesuré la conductivité ionique de la matrice d'alumine à liant phosphaté entre l'ambiante et  $800^{\circ}\text{C}$ .

Certains matériaux phosphatés [14-24] présentent en effet une importante conductivité ionique à des températures relativement basses, de l'ordre de 300°C. Parmi ceux-ci, les plus connus sont les conducteurs au sodium à structure de type Nasicon :  $M_3M'_2P_3O_{12}$  ( $M=Na, Li, M'=Cr, Fe, \dots$ ) ou  $M_2M'P_2O_8$  ( $M=Na, Li, M'=Ti, Zr, \dots$ ).

Le phénomène de conductivité ionique est à la base des électrolytes solides dont les performances s'améliorent constamment. Ils trouvent des applications dans les domaines de l'énergétique (piles, batteries, électrolyseurs), de l'analytique (électrodes spécifiques, membranes sélectives) ou de la chimie douce (insertion d'hydrogène dans les bronzes de tungstène). Leurs avantages sont une faible corrosion et un rapport énergie/poids élevé. Les conducteurs ioniques sont de deux types : cationiques (ex.: conduction par  $Na^+$ : alumine  $\beta$ ) ou anioniques (ex: conduction par  $O^-$ : zircone stabilisée). La conduction ionique s'effectue grâce à la présence de défauts dans le réseau cristallin ou de solutions solides, les ions se déplaçant d'un site à l'autre sous l'influence d'un champ électrique.

Pour mesurer la conductivité ionique dans l'alumine à liant phosphaté, nous avons utilisé la Spectroscopie d'Impédance. Elle consiste à délivrer un courant alternatif à fréquence variable entre 0,01 et 1MHz et à représenter dans le plan complexe le diagramme d'impédance. La résistance de l'échantillon est relevée à l'intersection de la courbe d'impédance avec l'axe des abscisses.

L'échantillon est une petite pastille de mélange alumine-phosphates avec  $Al_2O_3/P_2O_5=4$ , chauffée à 1000°C durant trois heures. Elle est métallisée à l'or pour réaliser les contacts électriques.

L'ensemble est placé dans un four pour mesurer la conduction en fonction de la température. Un diagramme d'impédance est enregistré à chaque température.

La conductivité ionique s'exprime de manière théorique par :

$$C = Nse\mu \cdot \exp(-\Delta E/kT)$$

C : conductivité

N : nombre de sites cristallographiques disponibles pour les ions mobiles

s : nombre de porteurs

$\Delta E$  : énergie d'activation de la conduction

T : température en Kelvin

e : charge électronique du porteur

$\mu$  : mobilité du porteur

Nous avons donc porté le logarithme de la conductivité en fonction de  $1/T$ , ce qui donne la droite reportée sur la figure III.3.

Les diagrammes d'impédances se sont fortement déformés à partir de  $700^{\circ}\text{C}$ , devenant parfois inexploitable. Ce phénomène est attribuable à un polymorphisme du matériau, ou à une fusion partielle, révélé lors de l'étude physico-chimique du système alumine-coacervat de manganèse-sodium.

La pente de la droite donne une énergie d'activation de  $1,03\text{eV}$ , ce qui est une valeur typique d'un conducteur au sodium.

Mais la principale information de cette étude en spectroscopie d'impédance est que la conduction ionique reste négligeable à  $800^{\circ}\text{C}$ , elle est inférieure à  $0,01 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Nous pouvons donc en conclure que la présence d'ions sodium dans le liant n'interfère pas de manière sensible avec la conductivité électronique des particules de nickel dans le cermet.

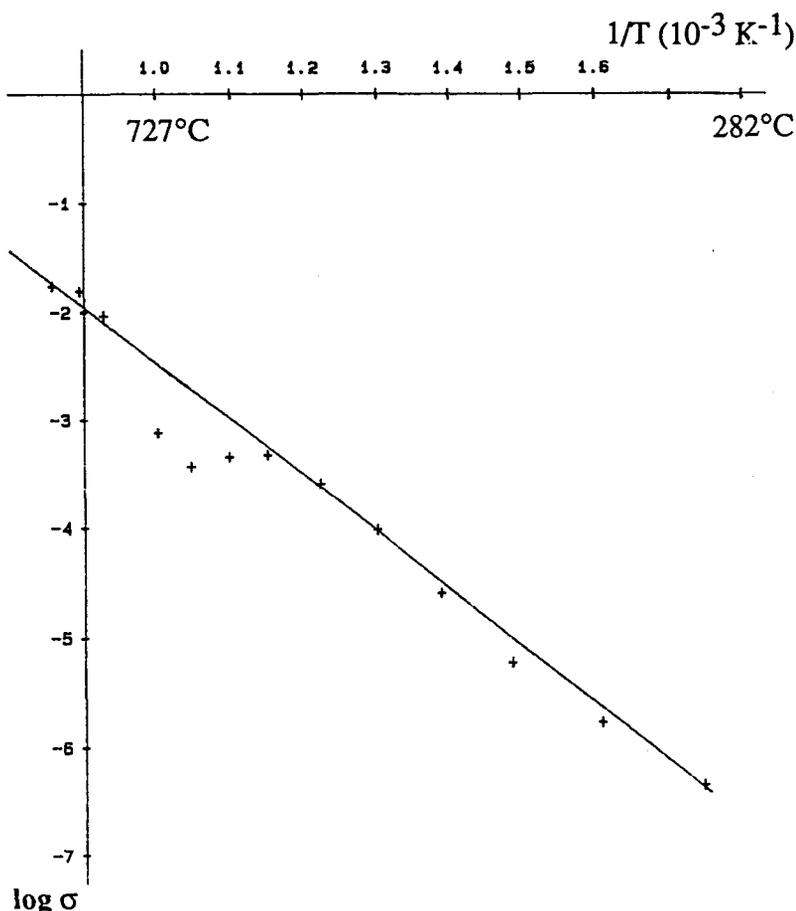


figure III.3 : logarithme de la conductivité ionique ( en  $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) en fonction de  $1/T$  de la matrice d'alumine à liant phosphaté (chauffée 3 heures à  $1000^{\circ}\text{C}$ )

#### d/ propriétés mécaniques

L'association d'une céramique de faible densité et d'un métal dispersé conduit à un matériau composite dont la densité est de 3,15 pour une teneur volumique de nickel de 8,3%, valeur proche du seuil de percolation. Cette faible densité limite ainsi les risques de fluage de l'élément chauffant.

Dans le but d'évaluer les propriétés mécaniques des cermets, leur module élastique a été mesuré de l'ambiante à 800°C par analyse thermo-mécanique dynamique. Une contrainte oscillante est appliquée à une éprouvette placée dans un four, le déphasage de la réponse nous renseigne sur le comportement visco-élastique du matériau en fonction de la température.

Le tableau suivant résume les mesures effectuées sur les cermets. Elles sont comparées aux valeurs relevées pour des matériaux similaires.

Les cermets possèdent un module élastique élevé jusque 700°C. Au-delà, les phases amorphes du liant phosphaté se ramollissent, et le matériau perd ses propriétés mécaniques.

La température de fluage de la matrice a été mesurée par dilatométrie, dans la première partie de ce mémoire, à 800°C. Cet écart par rapport à la mesure en analyse thermomécanique dynamique est lié à la plus grande sensibilité de cette dernière technique aux relaxations intergranulaires dans les matériaux ayant un comportement visco-élastique.

	Log E'(MPa)	
Connexion froide (71,5vol.% nickel)	20°C	11,2
	800°C	10,6
Composite à 8,72 Vol% nickel	20°C	10,8
	600°C	10,0
	800°C	9,3
Nickel pur	20°C	11,3
Alumine frittée	20°C	11,6
Réfractaire à 85% d'alumine - à liant phosphaté - à liant mullite	20°C	10,7
	20°C	10,5

Le tableau suivant résume l'ensemble des caractéristiques d'un cermet contenant une proportion volumique de nickel de 8,3%.

densité:	3,15
module d'élasticité:	6,3 $10^{10}$ N.m <sup>-2</sup> à 20°C 0,31 $10^{10}$ N.m <sup>-2</sup> à 800°C
coefficient de dilatation linéaire:	10,4 $10^{-6}$ °C <sup>-1</sup> de 20 à 700°C
résistivité:	50 mΩ.cm
coefficient de température de la résistivité:	0,007°C <sup>-1</sup> de 20 à 300°C 0,0011°C <sup>-1</sup> de 300 à 800°C
température maximale d'utilisation:	500°C à l'air 900°C sous atmosphère inerte
charge maximale:	15 W/cm <sup>2</sup>

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] P.J.S.Ewen, J.M.Robertson; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **14**, 2253-2258 (1981)
- [2] R.Landauer, *Am. Ins. Phys. Proc.*, N°40, New York (1978)
- [3] D.P.H.Smith, J.C.Anderson; *Thin Solid Films*, **71**, 79-89 (1980)
- [4] R.B.Grekila, T.Y.Tien; *J.Am.Cer.Soc*, **48**, 22-5 (1965)
- [5] S.M.Aharoni; *J. Appl. Phys*, **43**, 2463-5 (1972)
- [6] R.M. Scarisbrick *J.Phys.D: Appl. Phys*, **6**, 2098-110 (1973)
- [7] A.Kusy; *Thin Solids Films*, **37**, 282-301 (1976)
- [8] R.Zallen; "The physics of solids" chap.4, Wiley, New York (1983)
- [9] D.Stauffer; "Introduction to percolation theory", Taylor and Francis, London, U.K. (1985)
- [10] G.Deutscher, A.Kapitulnik, M.Rappaport; "Percolation in metal-insulator systems",  
*Annals of the Israel Physical Society*, Vol.5, Jerusalem (1983)
- [11] D.S.McLachlan, M. Blaszkiewicz, R.E.Newnham; *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 8, 2187-2203 (1990)
- [12] M.Prudenziati; *Electrocomponent Sci. and Technol.*, **10**, 285-293 (1983)
- [13] D.P.H.Smith, J.C.Anderson; *Thin Solid Films*, **71**, 79-89 (1980)
- [14] Abello L. et al.; *J. Mat. Science*, **24**, 3380-3386 (1989)
- [15] H.Y.Hong; *Mater. Res. Bull.*, **11**, 173 (1976)
- [16] F. D'Yvoire et al.; *C.R.Acad.Sci.*, **290C**, 185 (1980)
- [17] C. Delmas et al., *Mater. Res. Bull.*, **16**, 285 (1981)
- [18] M. Barj et al; *Solid state ionics*, **11**, 157 (1983)
- [19] F. D'Yvoire et al.; *Solid state ionics*, **9/10**, 851 (1983)
- [20] M. de la Rochère et al.; *Solid state ionics*, **9/10**, 825 (1983)
- [21] G. Lucazeau et al.; *Solid state ionics*, **18/19**, 959 (1986)
- [22] M.Barj et al.; *Solid state ionics*, **11**, 157 (1983)
- [23] M.Barj et al.; *Solid state ionics*, **9/10**, 845 (1983)
- [24] H. Kohler, H. Schultz; *Solid state ionics*, **9/10**, 795 (1983)

Deuxième partie

**CONCLUSION**

Dans la deuxième partie de ce mémoire, nous avons montré que les phosphates condensés, formulés par le procédé de coacervation des polyphosphates, ont un rôle liant très important dans l'élaboration des cermets alumine-nickel. La coacervation des polyphosphates est un procédé simple à mettre en œuvre, et dont les matières premières sont très peu coûteuses.

Ainsi, nous pouvons obtenir avec ces liants une **matrice d'alumine dense par un traitement thermique limité à 1000°C**.

Le frittage du cru est, en effet, provoqué par la fusion des métaphosphates qui soudent les particules d'alumine entre elles, comme l'a confirmé l'étude de la microstructure des cermets.

De plus, une température de traitement thermique aussi basse est très intéressante du point de vue du coût énergétique d'élaboration des cermets alumine-nickel.

Enfin, la température de 1000°C est nettement en deçà de la température de fusion du nickel (1435°C), nous ne sommes donc pas exposés au problème de ségrégations lié à la mauvaise mouillabilité du nickel vis-à-vis de l'alumine lors d'un traitement thermique à plus haute température.

Néanmoins, il était nécessaire de maîtriser correctement l'importante réactivité des phosphates vis-à-vis des autres constituants de ce cermet.

C'est ce que nous avons pu faire en utilisant les résultats de la modélisation physico-chimique de la réactivité du coacervat, présentés dans la première partie de ce mémoire. Nous avons complété cette modélisation par une étude de la réactivité du système ternaire alumine-liant phosphaté-nickel, et de l'interface nickel-métaphosphates.

Ces cermets, basés sur la dispersion de nickel dans une matrice d'alumine, présentent des propriétés électriques obéissant à une loi de percolation. Ces propriétés ont été appliquées à la réalisation de nouveaux matériaux pour éléments chauffants pouvant être utilisés en génie électrique.

En modulant le taux de percolation, nous avons obtenu des cermets ayant une **résistivité proche de 50 mΩ.cm**. Cette valeur est 500 fois plus élevée que celle des résistances métalliques classiques, et 5000 fois plus élevée que la résistivité intrinsèque du nickel.

De plus, l'utilisation d'une matrice céramique permet de dissiper une **puissance allant jusque 15W/cm<sup>2</sup> à 800°C**.

Dans l'état actuel de notre travail, la température d'utilisation de l'élément chauffant à l'air est toutefois limitée à 500°C par l'oxydation du nickel divisé. Il serait cependant possible de protéger les éléments chauffants par un revêtement vitreux, similaire à ceux que nous avons réalisés pour l'étude de l'interface métaphosphates-nickel.

Les tests mécaniques ont montré que le fluage, dû à la fusion des métaphosphates, débute à 700°C. Si des températures d'utilisation plus élevées sont recherchées, la formulation du liant devra être adaptée. Il est en effet possible de limiter le taux de sodium en réalisant un échange d'ions, entre le sodium et du magnésium, au niveau du coacervat, selon un procédé développé au laboratoire [1]. Cette nouvelle formulation favoriserait la formation de tétramétaphosphate de manganèse-magnésium, connu pour avoir une tenue thermique plus élevée que celle du trimétaphosphate de manganèse-sodium utilisé pour notre étude [2]. Ce système, encore plus complexe, nécessiterait une autre approche physico-chimique.

[1] M. Draoui; Thèse USTL Lille (1985)

[2] M. Trojan, L. Benes; J. Mater. Sc., 24, 3745-9 (1989)

**ANNEXE**

**TABLEAUX ET FIGURES  
DE L'ETUDE PAR XPS DE L'INTERFACE  
METAPHOSPHATES-NICKEL**

Tous les pics sont référencés par rapport au niveau 1s du carbone à 284,6eV.  
S.U signifie satellite Shake-Up.

Tableau 1: niveau 2p du NICKEL

Etat	Eb(eV)	Attribution	Références
Ni <sup>0</sup>	852,5	2p <sub>3/2</sub>	23,24,25,26, 27,29,17
	858,2	S.U	
	869,9	2p <sub>1/2</sub>	
	875	S.U	
NiO	854	2p <sub>3/2</sub>	17,23,24 25
	855,8	S.U	
	872,4	2p <sub>1/2</sub>	
Ni(OH) <sub>2</sub>	855,6	2p <sub>3/2</sub>	24,25,27
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	855,9	2p <sub>3/2</sub>	26

Tableau 2: niveau 2p du manganèse

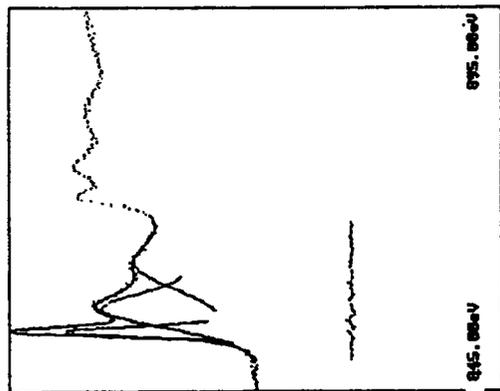
Etat	Eb(eV)	Attribution	Références
Mn <sup>0</sup>	638,5	2p <sub>3/2</sub>	17,29
MnO	641	2p <sub>3/2</sub>	17,32,33,34 34
	645,5	S.U	
	653	2p <sub>1/2</sub>	
MnO <sub>2</sub>	642	2p <sub>3/2</sub>	32,33,34,17 35
	652	S.U	
	664,8	2p <sub>1/2</sub>	
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	641,5	2p <sub>3/2</sub>	32,33,34
	663	2p <sub>1/2</sub>	
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	641,2	2p <sub>3/2</sub>	33,34
	662,8	2p <sub>1/2</sub>	
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	642	2p <sub>3/2</sub>	17

Etat	Eb(eV)	Références
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	132,5	16,17,12,37,40
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	133,3	11,14,16,38,37
Na(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	134	16
Na(PO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	134,1	12,14
Na(PO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	134,1	11,16,40
verres	134,1 à 135,3	selon le taux de Na <sub>2</sub> O
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	132,5	11,16,17,37
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	133,2	12,14,38
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	133,8	12,14,38
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	135	12,14
P rouge	130,1	16
HPO <sub>3</sub>	134,7	12
H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	135,1	12
Calgon	133,5	40
Fe <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	133,8	41
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	135,5	11,12,17
MnP	129,5	16

Tableau 3: niveau 2p  
du phosphore

Etat	Eb(eV)	Références
O adsorbé	531	27,36
H <sub>2</sub> O ads.	532,4	8,27
C-O	533,5	8
C-OH P-OH	532,5	8
NiO	529,6	24,25,26,27
MnO MnO <sub>2</sub>	529,6	33,34
Ni(OH) <sub>2</sub>	531,5	24,25,27,33
P-O non pontants	531,5	11,20,18
P-O pontants	533	11,20,18

Tableau 4 : niveau 1s  
de l'oxygène



NIZP  
 PLAQUE NI SABLE: PRES. AL. 817, CAT. NT. P-5-91  
 USCM, C18, 018, NIZP, NIZPALZP, NI29ALZB, CAZ  
 P. C18. X.P.S. 01/03/88.

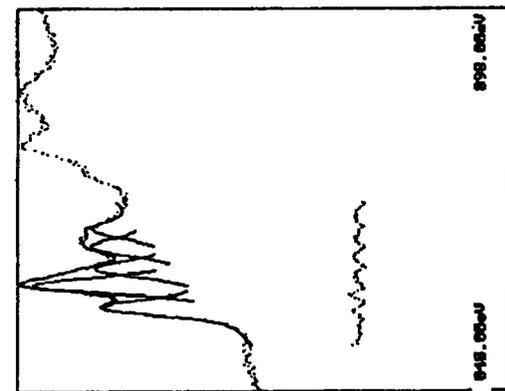
3 pics gaussiens de FWHM variables  
 min : 17543 Max : 25298  
 Canal : 22 a 118 Mult : 16  
 SDEV : 96.92  
 Convergence

86438.58	859.89eV	1.58eV	21.58%
85647.48	865.83eV	5.83eV	58.15%
27481.69	861.43eV	6.16eV	28.25%

penne : 543.58 Intcpt : 264882.48

$\Delta E = 1,3 \text{ eV}$

niveau 2p du nickel



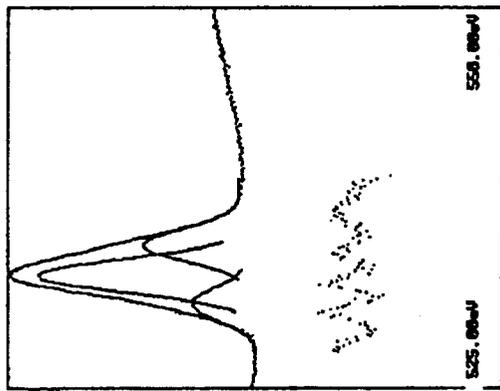
NIZP  
 POUSSIE NI POUR FINI. INITIALE. P-51-91B.  
 USCM, C18, 018, NIZP, NIZP, NI38, C18.  
 X.P.S. 02/03/88.

5 pics gaussiens de FWHM fixe  
 min : 19868 Max : 28878  
 Canal : 31 a 123 Mult : 8  
 SDEV : 176.04  
 Convergence

36323.84	859.22eV	2.38eV	23.58%
43494.74	862.89eV	2.38eV	39.81%
22614.27	864.13eV	2.38eV	17.68%
18333.23	866.96eV	2.38eV	14.38%
12787.96	869.16eV	2.38eV	18.72%

penne : 977.12 Intcpt : 149415.18

$\Delta E = 1,3 \text{ eV}$



NIZP  
 PLAQUE NI SABLE: PRES. AL. 817, CAT. NT. P-5-91  
 USCM, C18, 018, NIZP, NIZPALZP, NI29ALZB, CAZ  
 P. C18. X.P.S. 01/03/88.

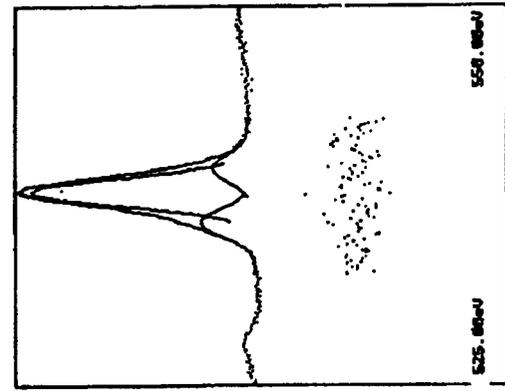
3 pics gaussiens de même FWHM  
 min : 8443 Max : 29111  
 Canal : 25 a 138 Mult : 2  
 SDEV : 239.91  
 Convergence

9638.81	538.59eV	2.51eV	15.88%
36474.48	532.45eV	2.51eV	54.65%
17885.87	534.98eV	2.51eV	27.47%

penne : 27.98 Intcpt : 15891.33

$\Delta E = 1,3 \text{ eV}$

niveau 1s de l'oxygène



NIZP  
 POUSSIE NI POUR FINI. INITIALE. P-51-91B.  
 USCM, C18, 018, NIZP, NIZP, NI38, C18.  
 X.P.S. 02/03/88.

3 pics gaussiens de même FWHM  
 min : 7888 Max : 26834  
 Canal : 75 a 176 Mult : 1  
 SDEV : 169.18  
 Convergence

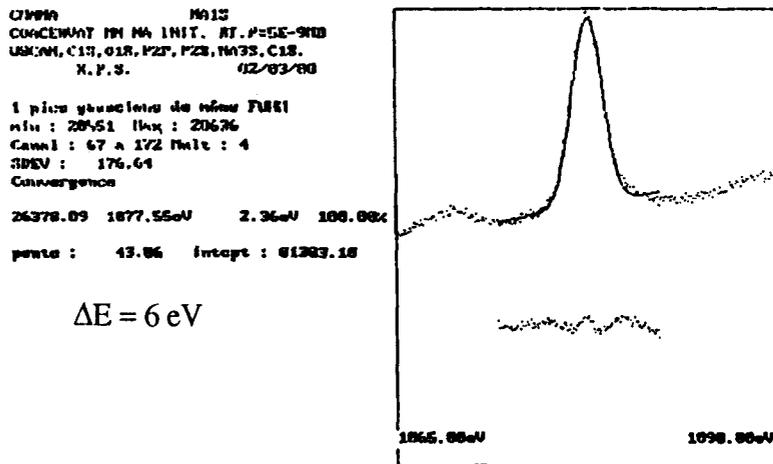
3983.66	536.79eV	2.88eV	16.92%
16726.19	537.77eV	2.88eV	71.02%
2848.47	539.23eV	2.88eV	12.06%

penne : 6.78 Intcpt : 7273.44

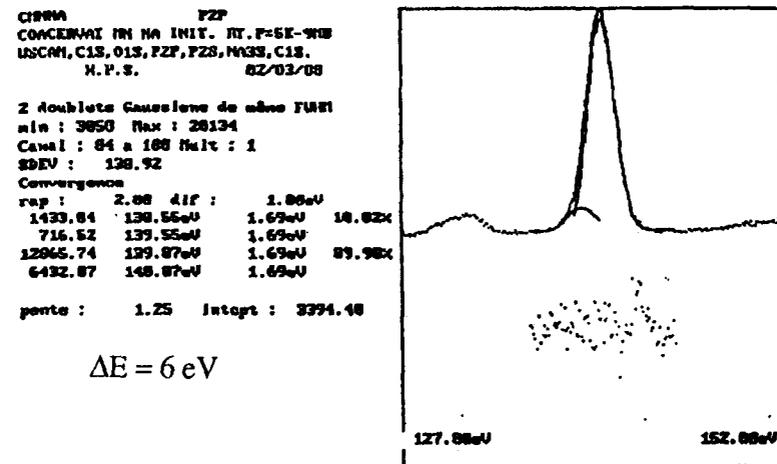
$\Delta E = 6,5 \text{ eV}$

Figure II.10: niveaux 2p du nickel et 1s de l'oxygène  
 a: plaque de nickel  
 b: poudre de nickel

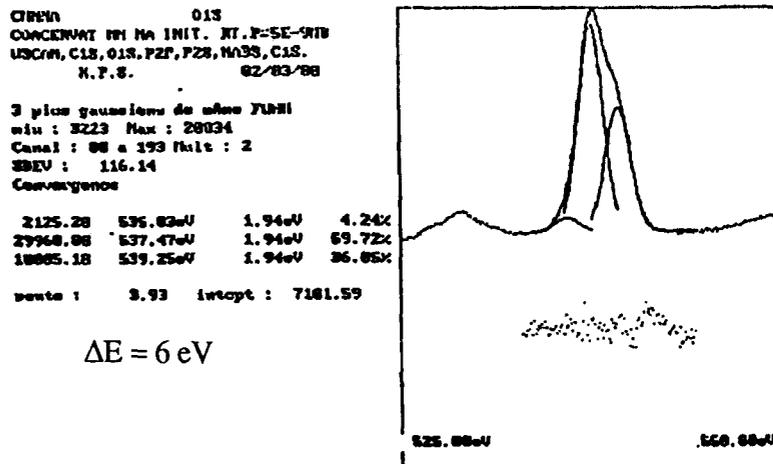
Figure II.11: étude XPS du coacervat de manganèse-sodium



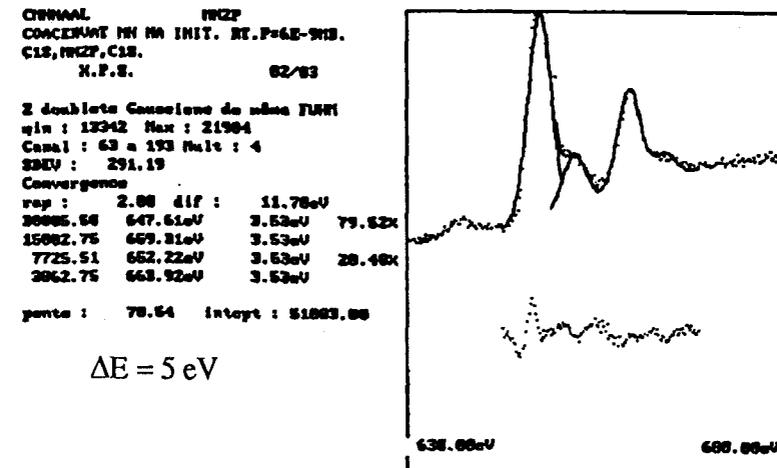
niveau 1s du sodium



niveau 2p du phosphore



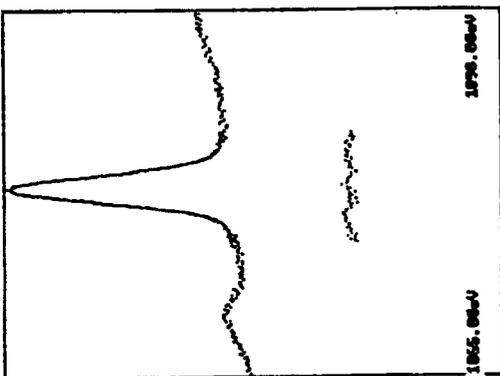
niveau 1s de l'oxygène



niveau 2p du manganèse

FVVV1 M11S  
 POLYH.MI VERRE THERM. BROYE. PRES. SI.  
 USCOM, C18, 01S, F27, F28, M11S, C18, F-SE-918  
 N.P.S. 02/03/88  
 1 pics gaussiens de même FWHM  
 min : 28140 Max : 28316  
 Canal : 92 à 168 Nalt : 4  
 SDU : 143.15  
 Convergence  
 31487.87 1877.96eV 2.11eV 100.00%  
 pente : 28.89 Intcpt : 82365.13

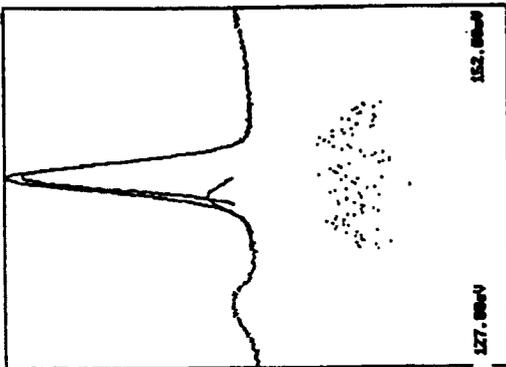
$\Delta E = 6 \text{ eV}$



niveau 1s du sodium

FVVV1 FZP  
 POLYH.MI VERRE THERM. BROYE. PRES. SI.  
 USCOM, C18, 01S, F27, F28, M11S, C18, F-SE-918  
 N.P.S. 02/03/88  
 2 doublets Gaussiens de même FWHM  
 min : 4880 Max : 28379  
 Canal : 04 à 184 Nalt : 1  
 SDU : 187.38  
 Convergence  
 rep : 2.88 dif : 1.80eV  
 3155.59 120.84eV 1.78eV 15.42%  
 1577.79 129.04eV 1.78eV 84.58%  
 17318.14 148.28eV 1.78eV 84.58%  
 8655.87 141.28eV 1.78eV  
 pente : 8.52 Intcpt : 5421.68

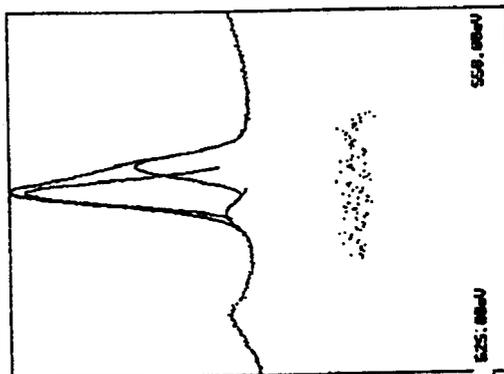
$\Delta E = 6 \text{ eV}$



niveau 2p du phosphore

FVVV1 01S  
 POLYH.MI VERRE THERM. BROYE. PRES. SI.  
 USCOM, C18, 01S, F27, F28, M11S, C18, F-SE-918  
 N.P.S. 02/03/88  
 3 pics gaussiens de même FWHM  
 min : 3252 Max : 19911  
 Canal : 88 à 108 Nalt : 2  
 SDU : 95.52  
 Convergence  
 3182.87 526.19eV 1.94eV 6.58%  
 29672.66 537.75eV 1.94eV 62.15%  
 14798.88 539.51eV 1.94eV 21.26%  
 pente : 5.48 Intcpt : 7489.28

$\Delta E = 6 \text{ eV}$



niveau 1s de l'oxygène

FVVV1A M12P  
 POLYH.MI VERRE THERM. BROYE. PRES. SI.  
 C18, M12P, C18, F-SE-918  
 N.P.S. 02/03/88  
 2 doublets Gaussiens de même FWHM  
 min : 12965 Max : 21827  
 Canal : 67 à 137 Nalt : 4  
 SDU : 283.42  
 Convergence  
 rep : 2.88 dif : 11.78eV  
 26279.28 648.86eV 3.55eV 79.90%  
 13119.64 648.25eV 3.55eV 20.10%  
 6626.48 653.28eV 3.55eV 28.16%  
 3313.24 664.98eV 3.55eV  
 pente : 62.14 Intcpt : 52986.57

$\Delta E = 6 \text{ eV}$



niveau 2p du manganèse

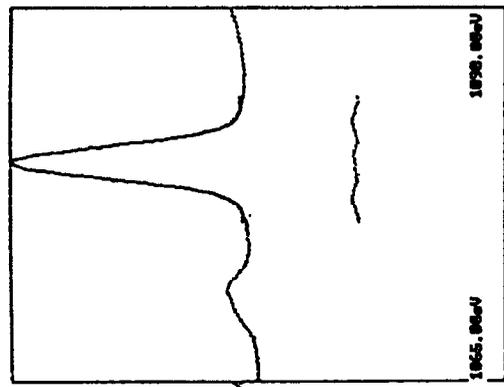
Figure II.12: étude XPS du verre issu du chauffage du coacervat de manganèse-sodium

P14 MALS  
 PLAG, NI-CYMA RECOUIT 800C SS ANG. EPAIS.  
 USCOM, C15, O15, F27, F28, M15, C15, M12P.  
 N.P.S. P-4E-1818. 03/03/88.

1 pics gaussiens de même FWHM  
 min : 7267 Max : 19612  
 Canal : 189 à 191 Nuits : 16  
 SNUV : 86,68  
 Convergence

174874,68 1079,83eV 2,27eV 108,08eV  
 pente : 24,35 intcpt : 125985,47

$\Delta E = 8,4 \text{ eV}$



niveau 1s du sodium

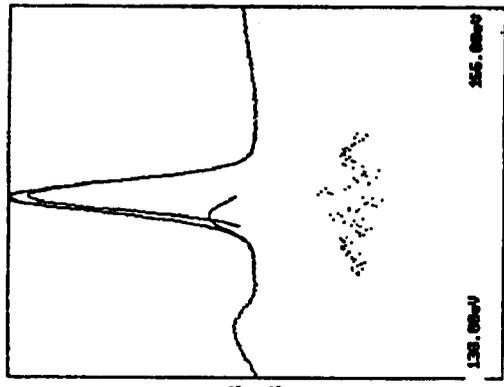
P14 PZP  
 PLAG, NI-CYMA RECOUIT 800C SS ANG. EPAIS.  
 USCOM, C15, O15, F27, F28, M15, C15, M12P.  
 N.P.S. P-4E-1818. 03/03/88.

2 doublets Gaussiens de même FWHM  
 min : 5133 Max : 31657  
 Canal : 71 à 165 Nuits : 2  
 SNUV : 175,89  
 Convergence

rap : 2,88 dif : 1,80eV  
 7692,75 148,73eV 1,85eV 16,70eV  
 3846,38 141,73eV 1,85eV  
 30190,88 142,85eV 1,85eV 83,29eV  
 19899,48 143,86eV 1,85eV

pente : 0,88 intcpt : 11827,64

$\Delta E = 8,4 \text{ eV}$



niveau 2p du phosphore

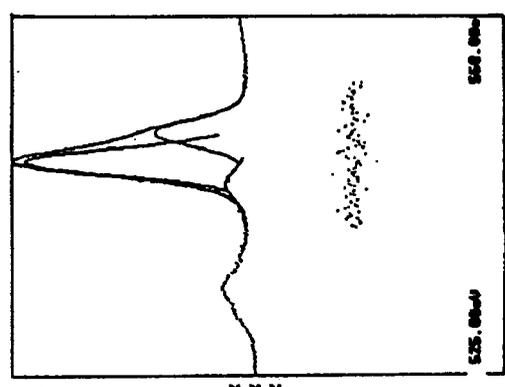
P14 O15  
 PLAG, NI-CYMA RECOUIT 800C SS ANG. EPAIS.  
 USCOM, C15, O15, F27, F28, M15, C15, M12P.  
 N.P.S. P-4E-1818. 03/03/88.

3 pics gaussiens de même FWHM  
 min : 3598 Max : 22342  
 Canal : 181 à 197 Nuits : 2  
 SNUV : 86,28  
 Convergence

2922,57 537,92eV 2,84eV 5,78eV  
 12868,88 539,51eV 2,84eV 66,91eV  
 13822,75 541,42eV 2,84eV 27,31eV

pente : 1,88 intcpt : 8757,43

$\Delta E = 8,4 \text{ eV}$



niveau 1s de l'oxygène

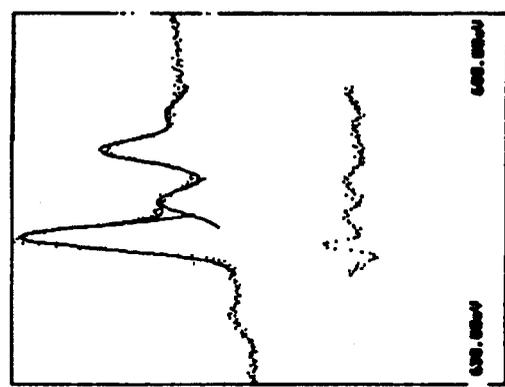
P14 MZP  
 PLAG, NI REV. CYMA EPAIS 900 ANG  
 C15, MZP, C15. P-4E-1818  
 N.P.S. 03/03/88.

2 doublets Gaussiens de même FWHM  
 min : 28499 Max : 30628  
 Canal : 76 à 281 Nuits : 4  
 SNUV : 239,17  
 Convergence

rap : 2,88 dif : 11,70eV  
 34888,98 658,87eV 3,66eV 78,16eV  
 17844,45 661,77eV 3,66eV  
 9521,31 654,86eV 3,66eV 21,84eV  
 4762,15 666,86eV 3,66eV

pente : 63,95 intcpt : 88641,63

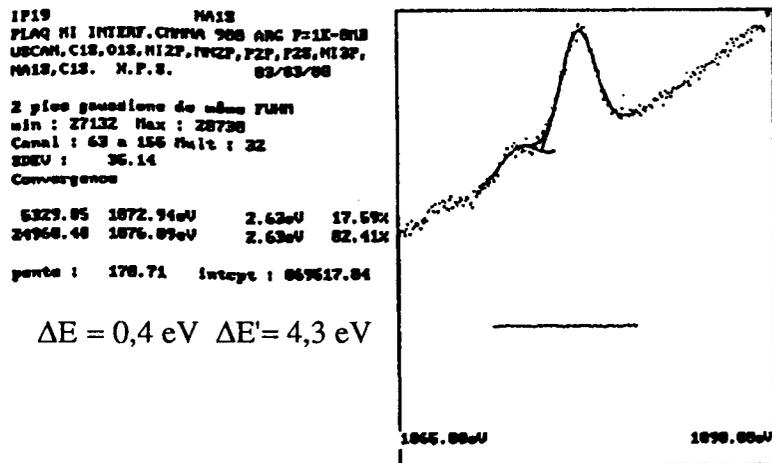
$\Delta E = 8,4 \text{ eV}$



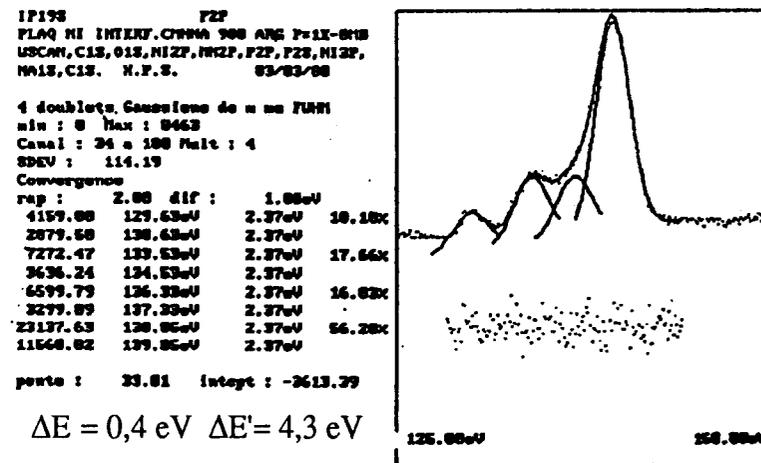
niveau 2p du manganèse

Figure II.13: étude XPS de la surface d'un revêtement de métaphosphates sur nickel

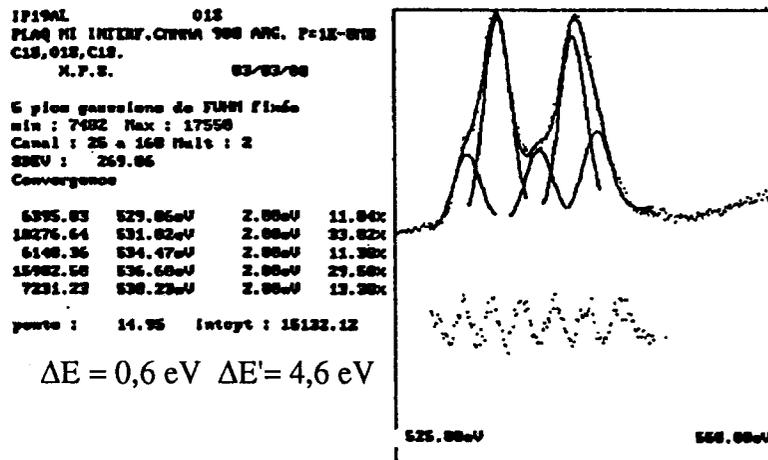
Figure II.13: étude XPS de la surface d'un revêtement de métaphosphates sur nickel



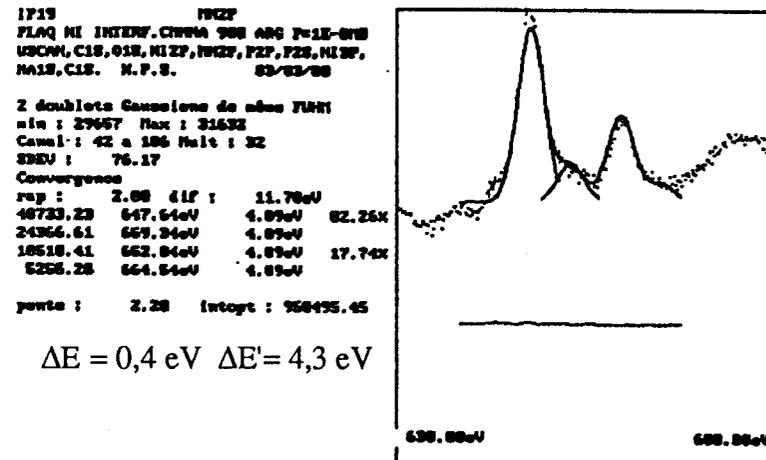
niveau 1s du sodium



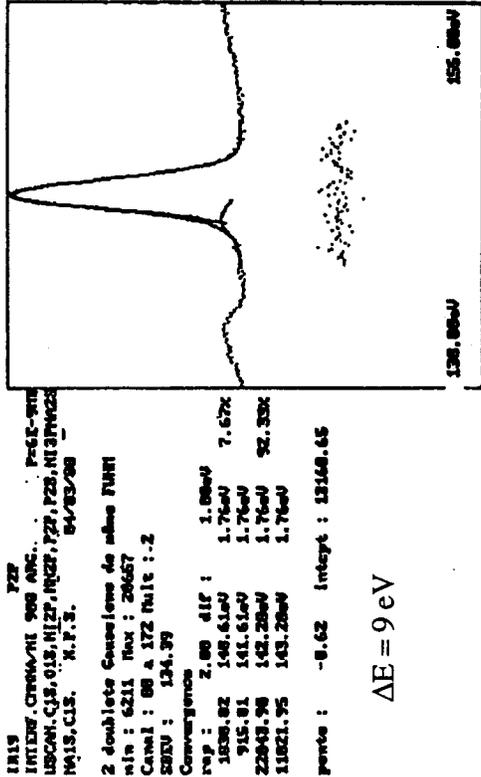
niveau 2p du phosphore



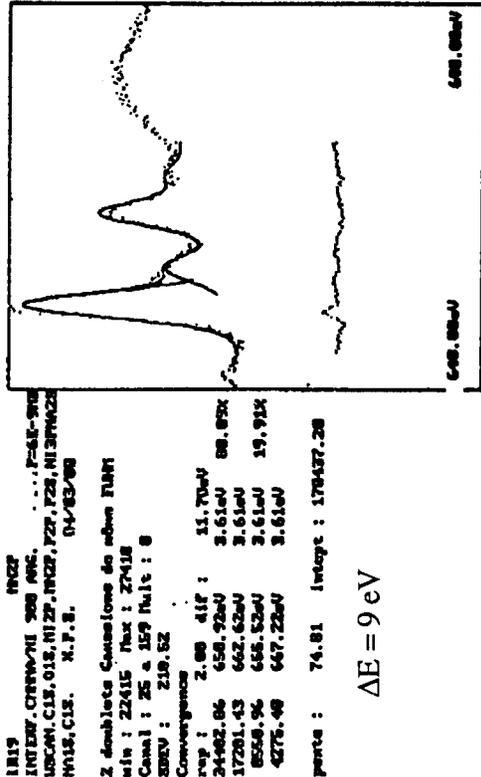
niveau 1s de l'oxygène



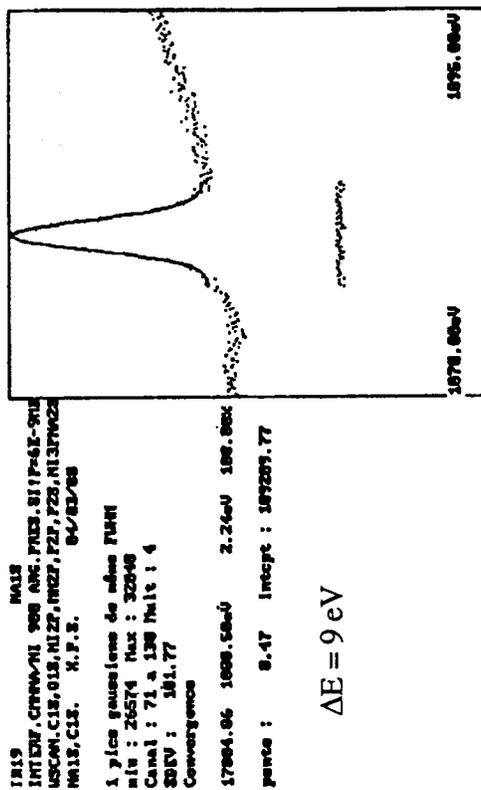
niveau 2p du manganèse



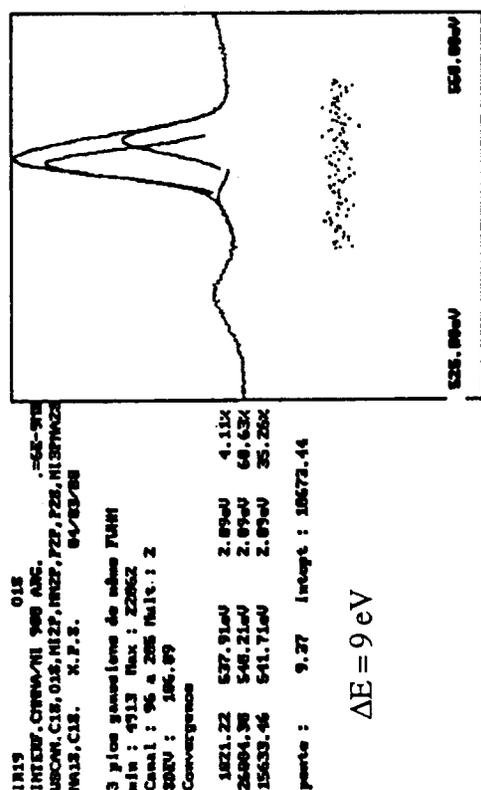
niveau 2p du phosphore



niveau 2p du manganèse



niveau 1s du sodium



niveau 1s de l'oxygène

Figure II.18: étude XPS de l'interface métaphosphates-nickel: interface côté verre

## ABSTRACT

We present a study of the use of condensed phosphates as binder for two oxides : alumina and nickel oxide.

The 1,1 Na<sub>2</sub>O - 1,9 MnO - 3 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formulation of the binder is obtained by the polyphosphate coacervation process.

The coacervate is an inorganic polyelectrolyte. So we studied the relation between conformation and temperature, of the polyphosphate chains, by rheology and calorimetry.

The physico-chemical investigation of the coacervate thermal evolution showed that it can react both via Brönsted acidity and via oxo-acidity.

The reaction mechanisms, leading to the binder formation, are detailed in the case of the manganese-sodium coacervate / alumina system and manganese-sodium coacervate / nickel-oxide system.

The modelization of the coacervate-oxide reactivity has been applied to the realization of alumina-nickel composites with phosphate binders. These composites are destined to the fabrication of heating elements.

Nickel particles dispersed in the alumina matrix exhibit percolation phenomenon, which we exploited to obtain a high resistivity. An important power dissipation is also related to the use of a ceramic matrix.

Condensed phosphate binders allow an important densification of the matrix at a temperature as low as 1000°C. Optimum electrical properties are conditioned by the control of the reactivity of the matrix with nickel particles, and of the metaphosphate-nickel interface.

### Key words :

- metaphosphates
- coacervate
- binder
- ceramic-metal composites
- interface
- percolation
- heating elements

## RESUME

Nous présentons une étude du rôle liant de phosphates condensés vis-à-vis de deux oxydes : l'alumine et l'oxyde de nickel.

La formulation 1,1 Na<sub>2</sub>O - 1,9 MnO - 3 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> du métaphosphate a été obtenue, en milieu aqueux, par le procédé de coacervation des polyphosphates.

Le coacervat est un polyélectrolyte inorganique. Nous en avons étudié la relation conformation des chaînes de polyphosphates - température par rhéologie et calorimétrie.

La réactivité du coacervat de manganèse-sodium intervient à la fois par des réactions par acidité de Brønsted, et par des réactions d'oxo-acidité.

Le mécanisme réactionnel, conduisant à la formation du liant, a été détaillé dans le cas des systèmes coacervat de manganèse-sodium/alumine et coacervat de manganèse-sodium/oxyde de nickel.

La modélisation de la réactivité coacervat-oxyde a ensuite été appliquée à la réalisation de composites alumine-nickel à liant phosphaté. Ces composites sont destinés à la fabrication d'éléments chauffants par effet Joule.

Par le phénomène de percolation que présentent des particules de nickel dispersées dans une matrice en alumine, une résistivité élevée a été obtenue pour ces matériaux. Un important pouvoir dissipatif de l'énergie est lié à l'utilisation d'une matrice céramique.

Le liant à base de phosphates condensés permet une densification importante de la matrice à une température aussi modérée que 1000°C. Les propriétés électriques requises n'ont pu être obtenues que par un contrôle de la réactivité de la matrice avec les particules de nickel, ainsi que par la connaissance de l'interface métaphosphates-nickel;

### Mots Clefs :

- métaphosphates
- coacervat
- liant
- composites céramique-métal
- interfaces
- percolation
- éléments chauffants

