

N° d'ordre : 1003

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

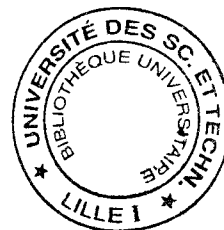
en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR

Spécialité : **SPECTROCHIMIE**

par

Isabelle BORGES



**CONTRIBUTION A LA MISE AU POINT D'UNE CERAMIQUE A MATRICE
PHOSPHATE POUR L'ISOLATION ELECTRIQUE DES MOTEURS
UTILISABLES A HAUTE TEMPERATURE**

Soutenue le 16 novembre 1992 devant la Commission d'Examen

Membres de Jury :	MM. J.P. WIGNACOURT	Président
	A. NONAT	Rapporteur
	B. THIERRY	Rapporteur
	C. CAZE	Examineur
	H. POMMELET	Examineur
	R. VILLEMAGNE	Examineur
	Mme A. LORRIAUX	Examineur

A ma Mère

A mon Père

A mes Frères et soeurs

A mes amis

En témoignage de mon affection

Cette étude a été effectuée à la demande de la société Jeumont-Schneider Industrie localisée dans le Nord à Jeumont(59).

J'adresse mes sincères remerciements à Messieurs J.M. Canini et R. Villemagne pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, je leur exprime ma plus vive reconnaissance.

Que tous les membres du laboratoire de la société J.S.I., soient assurés de ma profonde reconnaissance, pour la sollicitude dont ils ont su faire preuve à mon égard. En particulier, je tiens à remercier Mme M.C. Dupont pour l'aide fructueuse et amicale qu'elle m'a apportée.

Le travail présenté a été réalisé grâce à une collaboration entre le Laboratoire de Cristallogénie et Physicochimie du Solide (U.R.A. C.N.R.S. 452, Université de Lille I), le Centre de Recherche d'Innovation et de Transfert Technologique (C.R.I.T.T. de Maubeuge) et le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire (U.R.A. C.N.R.S. 351, Université de Lille I). J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur J.C. Boivin, Directeur du laboratoire de Cristallogénie et physicochimie du solide et Monsieur le Professeur B. Thierry, Directeur du C.R.I.T.T. de Maubeuge, pour m'avoir accueillie dans leurs laboratoires. Je les remercie de leurs précieux conseils et de l'aide apportée à la réalisation de ce travail.

Je remercie également Monsieur le Professeur C. Cazé du laboratoire de chimie macromoléculaire, pour les encouragements et les précieux conseils qu'il m'a prodigués.

Je remercie sincèrement Mr le Professeur J.P. Wignacourt pour son soutien, son expérience et ses conseils dont il m'a fait bénéficier en toutes circonstances, en dirigeant ce travail.

Mr A. Nonat, chargé de recherche au laboratoire de Recherches sur la réactivité des solides (U.R.A. C.N.R.S. 23, Université de Bourgogne), 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. Qu'il me permette de lui faire part de mon admiration pour sa grande compétence et son aide fructueuse lors de la compréhension des mécanismes réactionnels.

Je remercie Mr le Professeur B. Thierry, Directeur du C.R.I.T.T. de Maubeuge pour avoir accepté de juger ce travail. Qu'il soit assuré de ma respectueuse considération.

J'adresse mes remerciements à Madame A. Lorriaux du laboratoire d'analyse spectroscopique Infra-Rouge et Raman (L.A.S.I.R. Lille I), pour m'avoir apporté toute sa compétence lors de l'étude en Raman présentée dans ce mémoire. Qu'elle soit assurée de ma plus vive reconnaissance.

Il m'est bien agréable d'associer dans ces remerciements toutes les personnes du Laboratoire du C.R.I.T.T. de Maubeuge et du Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide qui m'ont apporté leur aide et leur amitié, en particulier M. Descamps, G. Moreau, M. Mascart et R.N. Vannier.

Je ne saurais oublier Mme T. Poisson et Mme L. Burylo, qui se sont chargées de l'impression de ce mémoire.

Je les remercie très vivement pour la qualité et la dextérité avec laquelle elles ont réalisé cette tâche.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION1

**I PREPARATION ET CARACTERISATION A L'ETAT SOLIDE DES PHASES DU
SYSTEME MgO-Al₂O₃-P₂O₅**

I.1 Introduction4

I.2 Généralités.....6

I.2.1 Céramiques pour isolation électrique

I.2.2 Matières réfractaires

I.2.3 Les liants phosphates

I.3 Etude du système MgO-Al₂O₃-P₂O₅ à 1000° C.....9

I.3.1 Phases stables à 1000° C

I.3.2 Etude des lignes AlPO₄-Mg₃(PO₄)₂, AlPO₄-Mg₂P₂O₇,

AlPO₄-Mg(PO₃)₂, AlPO₄-MgAl₂O₄ à 1000° C

I.3.3 Etude de la ligne AlPO₄-MgAl₂O₄ à 1200° C

I.3.4 Recherche de composés ternaires type " Cordiérite "
ou type "Sapphirine"

II SYNTHÈSE ET CARACTERISATION PAR VOIE HUMIDE

II.1 Introduction.....17

II.2 Etude bibliographique.....17

II.2.1 Les liaisons de type phosphate, étude des réactions
entre phosphates et oxydes ou ciments

II.2.2 Le monoaluminium phosphate : agent liant d'oxydes

II.2.3 Réactivité du monoaluminium phosphate avec l'alumine

II.2.4 Réactivité du monoaluminium phosphate avec la magnésie

**II.3 Application à la réalisation de céramique alumine/magnésie
à liant phosphate**

II.3.1 Elaboration de la céramique.....49

II.3.1.1 Recherche d'une composition durcissable

II.3.1.2 Contraintes de viscosité et de prise de masse

II.3.2 Caractérisation de la céramique.....79

II.3.2.1 Etude de l'évolution thermique

II.3.2.2 Etude de la microstructure

II.3.2.3 Caractéristiques électriques et thermiques

II.3.2.4 Tentatives d'amélioration de la rigidité diélectrique

III ETUDE DES MECANISMES REACTIONNELS

III.1 Etude de la nature des solutions aqueuses de phosphate d'aluminium..106

III.1.1 Dosages de Al_2O_3 et de P_2O_5

III.1.2 Propriétés thermiques

III.1.3 Spectroscopie vibrationnelle (Raman ,Infra-Rouge, RMN)

III.2 Etude des mécanismes réactionnels en solution diluée.....122

III.2.1 Etude microcalorimétrique (vitesse de la réaction globale)

**III.2.2 Etude conductimétrique et pH-métrique (mise en évidence des
différentes réactions et relations entre leurs vitesses)**

III.2.3 Caractérisation du filtrat et du résidu solide

III.3 Caractérisation de la céramique.....151

III.3.1 Diffraction X, Infra-Rouge, Raman, RMN ³¹P, ²⁷Al

III.3.2 Evolution thermique par diffraction X, ATG et DSC

III.3.3 Conclusion

CONCLUSION.....161

BIBLIOGRAPHIE.....164

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Cette étude a été réalisée à la demande des établissements Jeumont Schneider Industrie localisés à Jeumont (59).

Dans une étape préliminaire à ce travail, une collaboration entre la société Jeumont-Schneider Industries (J.S.I.), l'Université de Lille I (Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, URA CNRS 351), et l'E.N.S.C.L (Laboratoire de Cristallogénie et Physicochimie du solide, URA CNRS 452) a permis la mise au point d'une première génération d'isolations électriques utilisables à haute température (450°C).

Ce système d'isolation est basé sur une combinaison de poudre de mica très finement divisé et de résine silicone réticulable. Ce mélange subit un traitement thermique approprié destiné à obtenir en fin de cycle un matériau isolant de type minéral.

Les caractéristiques physiques du mélange résine silicone/mica ont permis de mettre en oeuvre la technique d'imprégnation globale utilisée à J.S.I., ce qui a facilité la transposition du procédé au stade industriel.

Cette collaboration a conduit à un dépôt de brevet (n°8908911).

Ce procédé à base d'un composite résine-mica présente un temps de mise en oeuvre assez long.

L'isolation électrique des moteurs actuellement commercialisés ne permet pas de fonctionner au delà d'une température de 450°C environ, dans certaines conditions d'environnement (nucléaire en particulier), il serait souhaitable de pouvoir élever cette température jusque 600°C.

Afin de minimiser ces contraintes, une isolation d'origine minérale a été étudiée, sachant que le matériau précurseur de l'isolation doit se présenter sous forme liquide et posséder la propriété de prendre en masse à température ambiante, afin de

permettre sa mise en place par les techniques d'imprégnation disponibles sur la chaîne de fabrication J.S.I..

Sur ces critères, la recherche bibliographique a montré la possibilité d'obtenir des céramiques à matrice phosphate à partir d'une suspension d'un mélange de poudre d'oxydes dans de l'acide phosphorique.

Le cahier des charges a été défini initialement sur les critères suivants:

- caractéristiques électriques et mécaniques satisfaisantes à une température d'utilisation en continu de 600°C
- conductivité thermique égale ou supérieure à $0.4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Ce mémoire rend compte des étapes successives du plan de travail.

Dans un premier temps, nous avons examiné le rôle liant des phosphates dans l'élaboration des céramiques, et abordé l'étude du système ternaire $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ afin de connaître les phases stables présentes dans les conditions de réaction à l'état solide.

Ensuite, nous décrivons la mise au point d'une composition durcissable par :

1) le choix des réactifs appropriés et leur sélection à partir de critères de réactivité (granulométrie, état physique...):

- la magnésie (MgO)
- l'alumine (Al_2O_3), α , γ ou hydratée
- le MAP ou tridihydrogénophosphate d'aluminium disponible commercialement en solution aqueuse à 50% poids

2) l'étude de la viscosité des mélanges

Ce paramètre physico-chimique joue un rôle important lors de la mise en oeuvre industrielle du procédé.

- viscosité < 400 cpoises pour faciliter l'imprégnation de bobinages
- durée de stabilité physico-chimique (4 heures)

3) quelques caractéristiques thermiques et électriques du matériau obtenu.

Enfin, dans une troisième partie, nous avons cherché à élucider les mécanismes réactionnels intervenant lors de la formation de la céramique.

CHAPITRE I

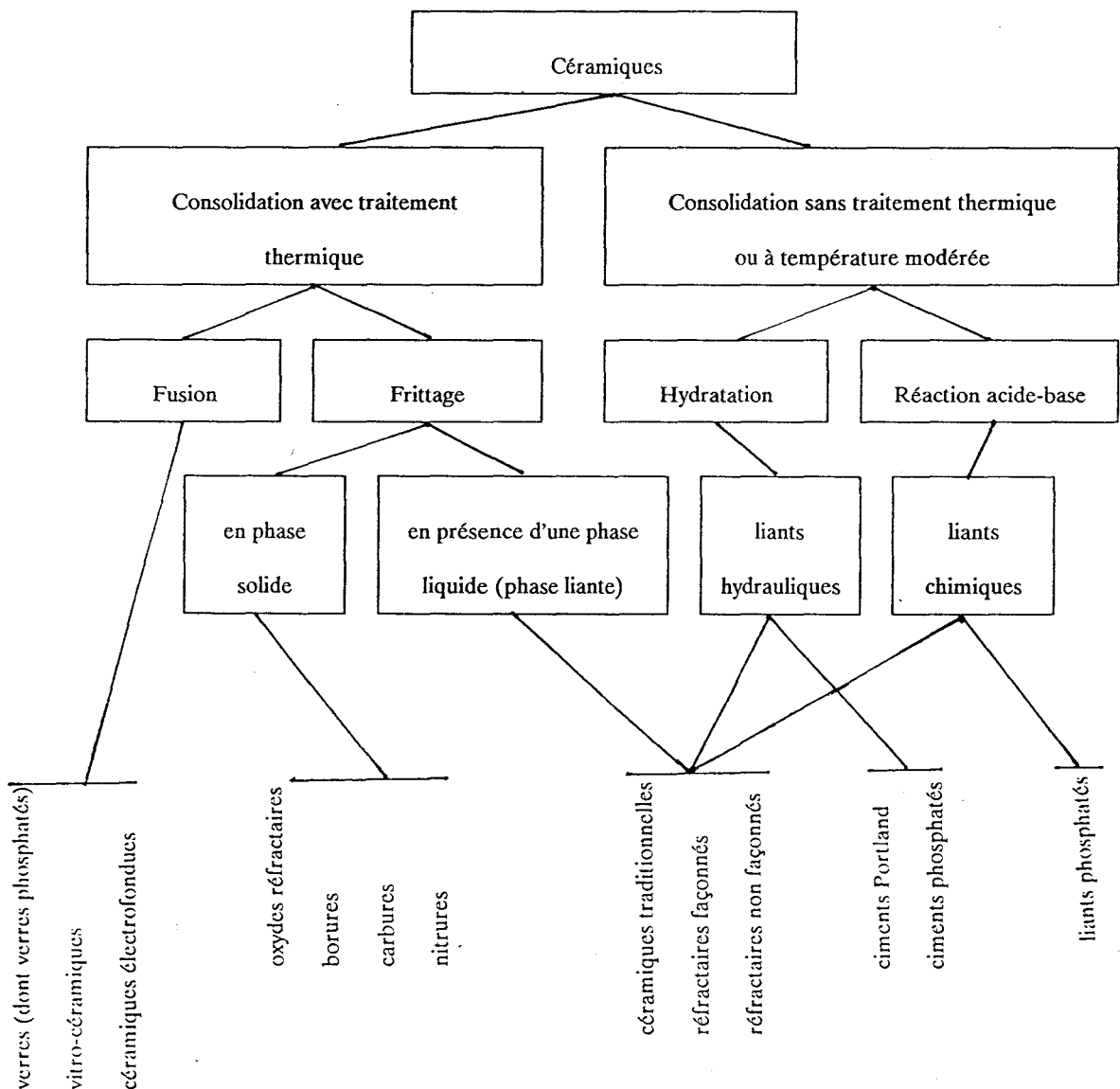
**PREPARATION ET CARACTERISATION A L'ETAT SOLIDE
DES PHASES DU SYSTEME $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$**

I. PREPARATION ET CARACTERISATION A L'ETAT SOLIDE DES PHASES DU SYSTEME $MgO-Al_2O_3-P_2O_5$

I.1 Introduction

L'élaboration des céramiques et composites céramiques fait actuellement l'objet de recherches intensives compte tenu de leur développement important dans la technologie moderne.

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



On conçoit l'importance des liants dans cette technologie. Leur rôle est d'assurer la cohésion et la tenue mécanique du produit à basse et/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 hydrogènes. 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.

Du point de vue de leurs propriétés électriques, les matériaux conducteurs électroniques peuvent être classés parmi les métaux, semi-conducteurs et diélectriques ou isolants. Les métaux et les semi-conducteurs ayant connu un prodigieux essor, on oublie à tort que l'intérêt porté aux diélectriques n'a cessé de croître pendant ces dernières décennies.

Un diélectrique est idéal (1) s'il a les propriétés suivantes :

- une rigidité diélectrique très élevée
- un niveau de décharges partielles très bas (2)
- une permittivité élevée
- des pertes diélectriques les plus faibles possibles.

De nombreuses céramiques destinées à l'isolation électrique appartiennent au système $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (3,4) telles que les composés binaires : MgO-SiO_2 (stéatite), 2MgO-SiO_2 (forstérite), $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (spinelle) et $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$ (mullite) et le composé ternaire $2\text{MgO-2Al}_2\text{O}_3\text{-5SiO}_2$ (cordiérite).

Les propriétés typiques de ces isolants sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Matériaux	Propriétés à 1MHz (température ambiante)				
	Tang δ	Constante diélectrique	Facteur de pertes	Rigidité diélectrique (KV/mm)	Résistivité à 25°C ($\Omega.cm$)
Stéatite (MgO-SiO ₂)	0,0008-0,0035	6	0,005-0,02	7,9-13,8	10 ¹⁷
Forstérite (2MgO-SiO ₂)	0,001-0,0005	5,8-6,7	0,003-0,007	7,9-11,9	10 ¹⁷
Spinnelle (MgO-Al ₂ O ₃)	0,0004	7,5	0,003	11,9	10 ¹⁴
Mullite (3Al ₂ O ₃ -SiO ₂)	0,005	6,2-6,8	0,03-0,034	7,8	10 ¹⁴
Cordiérite (2MgO-2Al ₂ O ₃ -5SiO ₂)	0,003-0,005	4,1-5,3	0,012-0,025	5,5-9,1	10 ¹⁶

Tableau n°1 : Propriétés diélectriques des céramiques isolantes

Au vu des cahiers des charges, nous avons orienté nos recherches bibliographiques vers les domaines suivants :

- céramiques pour isolation électrique
- oxydes réfractaires
- liants phosphates.

I.2 Généralités

Les généralités ci-dessous, concernant les céramiques pour isolation électrique, les oxydes réfractaires et les liants phosphates, nous permettront de cerner le type de matières premières utilisées dans ces domaines, sans perdre de vue que l'intervalle de températures d'utilisation du matériau que nous désirons mettre au point, est inférieur à celui des réfractaires classiques.

I.2.1 Céramiques pour isolation électrique (5)

Les matériaux céramiques isolants pour emploi électrotechnique sont composés de mélanges de feldspath, quartz, hydrosilicates d'aluminium et magnésium, oxydes variés qui, après avoir été façonnés selon la forme désirée, sont soumis à une cuisson leur conférant les caractéristiques électriques désirées. A titre d'exemple, le quartz, le kaolin et le feldspath sont les principaux composants de la porcelaine électronique. Le quartz apporte une résistance mécanique élevée, le feldspath améliore la résistance électrique et le kaolin la résistance aux chocs thermiques.

I.2.2 Matières réfractaires (5,6)

On distingue deux types de matériaux réfractaires :

a) Les réfractaires acides

Les réfractaires acides sont des mélanges de silice SiO_2 et de corindon ou d'alumine Al_2O_3 . Les silicates d'aluminium peuvent être naturels ou artificiels. Parmi les premiers (65% de Al_2O_3 environ), nous pouvons citer : la sillimanite, l'andalousite, la cyanite (ou disthène) qui, par traitement thermique, se transforment en mullite, $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Il faut noter qu'en fait la silice ne se présente pas sous forme cristalline, elle reste plutôt à l'état vitreux, ce qui entraîne des déformations visqueuses même au dessous de la température de l'eutectique $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui est à 1595°C .

b) Les réfractaires basiques

Les réfractaires basiques contiennent une portion importante d'oxydes de métaux alcalino-terreux, principalement le magnésium, mais également le calcium. Les principaux réfractaires basiques sont la magnésie (MgO), la dolomie (MgO-CaO), les mélanges de chromite (FeCr_2O_4) et de magnésie, qui, puisqu'ils ne contiennent pas de

silice, présentent l'avantage d'être libres de phase vitreuse et d'avoir une meilleure tenue à haute température.

I.2.3 Les liants phosphates

La majorité des matières premières réfractaires ne deviennent pas plastiques avec l'eau. Une certaine plasticité est obtenue en ajoutant de petites quantités d'argiles (5 - 10 %), qui ont aussi la fonction de "lier" le matériau en cru. Puisque la réfractarité de l'argile est nettement inférieure à celle des minéraux indiqués ci-dessus, on a cherché à substituer cette "liaison" céramique par une liaison chimique.

Parmi les plus connues, il y a la liaison phosphate qui peut être obtenue grâce à l'ajout d'acide orthophosphorique (H_3PO_4), ou de tridihydrogénophosphate d'aluminium $Al(H_2PO_4)_3$, appelé couramment "MAP".

L'emploi des liants phosphates apparaît particulièrement avantageux pour :

- leur réfractarité excellente, surtout avec des produits d'alumine pure
- leur réaction de prise à température ambiante et leurs propriétés isolantes.

La cordiérite appartenant au diagramme ternaire $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ est une céramique possédant de bonnes caractéristiques diélectriques.

L'orthophosphate d'aluminium ($AlPO_4$) (7), possède une structure cristalline analogue à celle de la silice (SiO_2). Il se présente sous trois espèces qui sont respectivement les mêmes que celles du quartz : forme berlinite, tridymite et cristobalite.

signalent pas l'existence de phosphates mixtes d'aluminium et de magnésium à cette température.

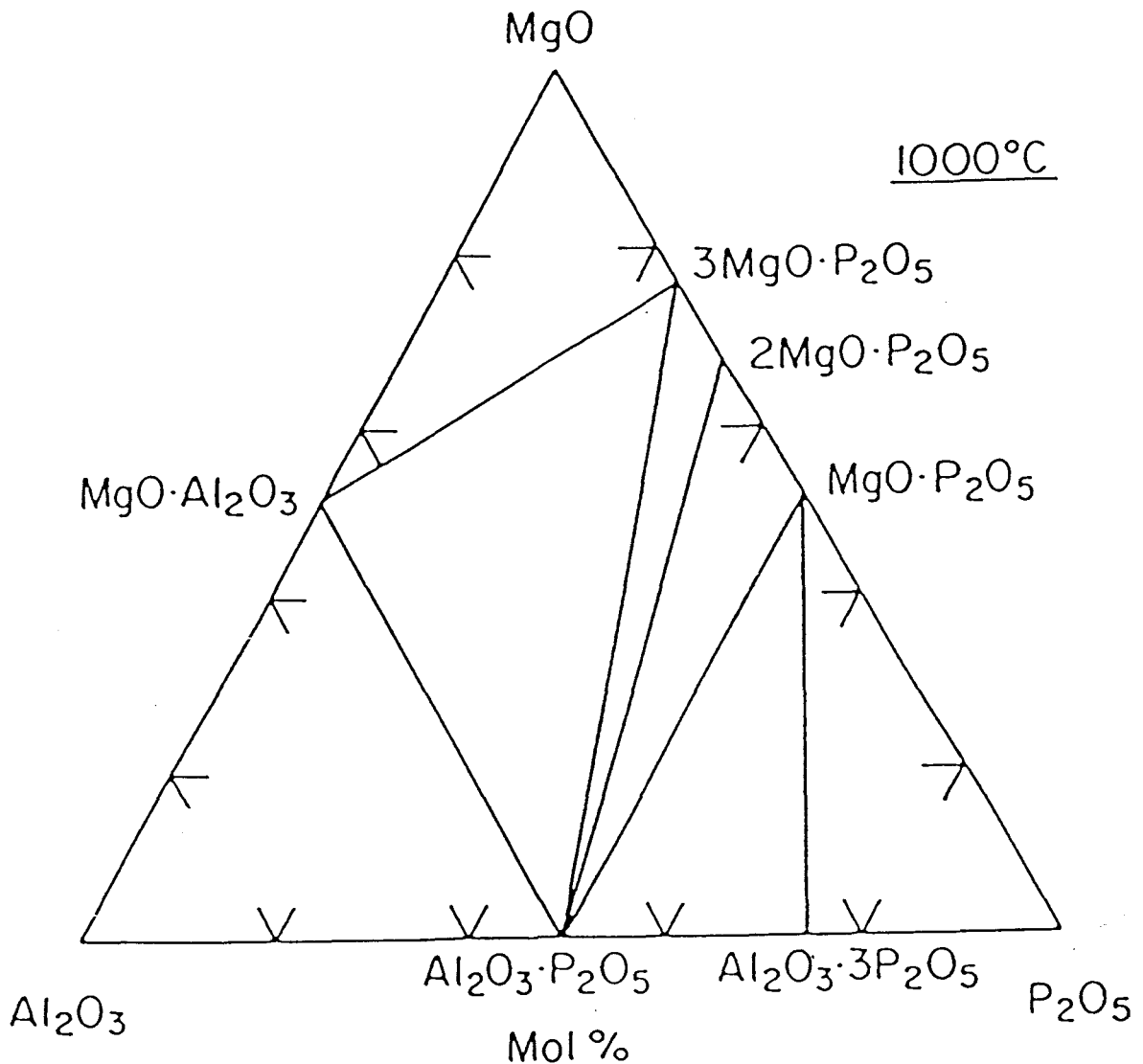


Fig.n°1 : Diagramme ternaire du système Al_2O_3 - P_2O_5 - MgO proposé par V. M. Ustyantsev et al (8)

Dans le système binaire $MgAl_2O_4$ - $AlPO_4$, ils ont observé $AlPO_4$ (forme tridymite), coexistant avec le spinelle et évoquent la possibilité d'existence d'une solution solide de $AlPO_4$ dans $MgAl_2O_4$.

Cette coexistence a été réfutée par Holland et Segnit (9) qui ne l'ont pas observée à des températures supérieures à 1000°C. Ces auteurs ont par ailleurs identifié

une nouvelle phase MgAlPO_5 localisée à l'intersection des 2 pseudo-binaires $\text{AlPO}_4\text{-MgO}$ et $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Mg(PO}_3)_2$. Les deux formes allotropiques de ce phosphate mixte ont été caractérisées par leurs spectres de diffraction X sur poudre.

Nous avons tout d'abord cherché à reproduire et identifier les phases binaires signalées à haute température, puis nous avons envisagé l'étude des lignes $\text{AlPO}_4\text{-Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{AlPO}_4\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{AlPO}_4\text{-Mg(PO}_3)_2$, $\text{AlPO}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ et finalement cherché à mettre en évidence des composés ternaires de type "cordiérite" ou "sapphirine".

I.3.1 Phases stables à 1000°C

J.W. Gruner, S.V. Pavlovski, J. Berak, A.S. Bereznoi, I.L. Rashkovan, V.M. Medvedeva et al (10-15) ont en particulier étudié les systèmes binaires $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ à 1000°C.

Les phases stables qu'ils ont observées à 1000°C sont:

- l'aluminate de magnésium spinelle (MgAl_2O_4) (J.C.P.D.S. n° 211152)
- l'orthophosphate de magnésium ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) (J.C.P.D.S. n° 330876)
- le pyrophosphate de magnésium ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) (J.C.P.D.S. n° 50582)
- le métaphosphate de magnésium ($\text{Mg(PO}_3)_2$) (J.C.P.D.S. n°271273)
- l'orthophosphate d'aluminium (AlPO_4) (J.C.P.D.S. n°110500 + 200044)
- le métaphosphate d'aluminium ($\text{Al(PO}_3)_3$) (J.C.P.D.S. n°130430).

Les oxydes d'aluminium et de magnésium étant inertes à 1000°C, nous avons procédé à des essais préliminaires pour choisir les matériaux de départ appropriés.

Pour l'alumine (Al_2O_3), nous avons utilisé le nitrate d'aluminium à neuf molécules d'eau $\text{Al(NO}_3)_3,9\text{H}_2\text{O}$ ou l'alun d'aluminium à douze molécules d'eau $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2,12\text{H}_2\text{O}$.

La magnésie (MgO), est obtenue par décomposition du carbonate MgCO_3 .

Quant à l'anhydride phosphorique, il est introduit sous la forme d'hydrogénophosphate de diammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Lors de ces essais préliminaires, les composés binaires définis sont préparés par réaction à l'état solide à partir des différents réactifs énumérés ci-dessus. Les réactifs en proportions convenables sont broyés ensemble en mortier d'agate puis portés à 350°C pendant 12 heures. Le mélange ainsi obtenu est ensuite rebroyé, afin d'obtenir une meilleure homogénéisation, et porté trois fois à 1000°C pendant 12 heures. Chacun des traitements thermiques à 1000°C est suivi d'un broyage au mortier afin que la réaction soit complète. Les échantillons sont ensuite tous trempés à l'air.

Après chaque réaction un cliché de diffraction X est réalisé à l'aide d'une chambre à focalisation du type Guinier. Le rayonnement utilisé est issu d'une anticathode de cuivre, il est rendu monochromatique par diffraction sur un cristal de quartz ($\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$).

Par comparaison des clichés théoriques établis à partir des fichiers J.C.P.D.S. et des clichés obtenus, nous avons conclu que l'alun d'aluminium présente une meilleure réactivité que le nitrate d'aluminium.

Les réactifs utilisés par la suite seront donc $\text{MgCO}_3\text{-AlNH}_4(\text{SO}_4)_2,12\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

I.3.2 Etude des lignes :

$\text{AlPO}_4\text{-Mg}_3(\text{PO}_4)_2$; $\text{AlPO}_4\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$; $\text{AlPO}_4\text{-Mg}(\text{PO}_3)_2$; $\text{AlPO}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$

Nous avons systématiquement étudié à 1000°C les compositions : 25% - 75% mole ; 50% - 50% mole et 75% - 25% mole pour chacune des lignes énumérées ci-dessus, dans le but de voir s'il apparaissait des phases intermédiaires non signalées.

La synthèse de ces différentes compositions est conduite de façon similaire à celle des composés binaires définis.

Les résultats de l'analyse radiocristallographique indiquent que les échantillons sont constitués d'un mélange des deux phases extrêmes. N'observant pas de phosphates mixtes stables à 1000°C pour les différentes compositions testées, nous avons tenté d'explorer la ligne $\text{AlPO}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ à une température de synthèse plus élevée : 1200°C, afin de tenter de clarifier les résultats divergents trouvés dans la littérature.

I.3.3 La ligne $\text{AlPO}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ à 1200°C

Pour les compositions étudiées, les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau n°2.

Compositions ($\text{AlPO}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$)	Phases observées
10 - 90%	$\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-AlPO}_4\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
20 - 80%	$\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-AlPO}_4\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
30 - 70%	$\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-AlPO}_4\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
40 - 60%	$\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta\text{-MgAlPO}_5$
50 - 50%	$\text{AlPO}_4\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-}\beta\text{-MgAlPO}_5$
60 - 40%	$\text{AlPO}_4\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-}\beta\text{-MgAlPO}_5$
70 - 30%	$\text{AlPO}_4\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta\text{-MgAlPO}_5$
80 - 20%	$\text{AlPO}_4\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta\text{-MgAlPO}_5$
90 - 10%	AlPO_4
100% AlPO_4	AlPO_4

Tableau n°2: Etude de la ligne $\text{AlPO}_4\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ à 1200°C

L'examen des résultats montre que la réactivité des phases à 1200°C conduit à des mélanges au moins triphasés, avec apparition d'un phosphate mixte $\beta\text{-MgAlPO}_5$.

Contrairement à Holland et al (9), nous observons AlPO_4 dans toute la gamme de concentrations étudiées, à une exception près (40% AlPO_4 - 60% MgAl_2O_4).

Par contre, de nombreuses tentatives de synthèse de MgAlPO_5 à différentes températures, n'ont jamais conduit à l'obtention d'un composé monophasé, il ne nous a donc pas été possible de l'étudier de façon plus approfondie.

Nous avons testé la reproductibilité de ces synthèses, en variant les constituants de départ (différentes qualités de MgCO_3) : les résultats en sont directement affectés. Une autre tentative menée à partir des composés AlPO_4 et MgAl_2O_4 , préparés au préalable, a conduit à l'obtention de résultats là encore différents.

En accord avec Ustyantsev (8) nous notons un glissement des raies caractéristiques de MgAl_2O_4 dans la gamme de concentration $x = 0$ à 75 % de AlPO_4 . Pour une composition particulière (25% MgAl_2O_4 , 75% AlPO_4) nous avons obtenu un mélange biphasé, l'identification et l'indexation des raies à partir du spinelle MgAl_2O_4 ($a = 8,08 \text{ \AA}$) ont permis un affinement du paramètre de maille : $a = 8,011(7) \text{ \AA}$. Le rétrécissement de 1% du paramètre de la maille cubique est significatif et correspond au glissement des raies repéré sur le diagramme de diffraction X (tableau n°3).

$4\theta \text{ MgAl}_2\text{O}_4$	4θ observé	4θ calculé	h k l
38,088	38,44	38,3929	1 1 1
62,592	63,18	63,1852	2 2 0
73,764	74,43	74,4549	3 1 1
77,11	77,87	77,8950	2 2 2
89,738	90,49	90,5580	4 0 0
111,412	112,52	112,5057	4 2 2
118,844	119,98	120,0021	5 1 1
130,598	131,94	131,9155	4 4 0

Tableau n°3: Diagramme de diffraction X de la composition particulière (25% MgAl_2O_4 , 75% AlPO_4) comparé à celui de MgAl_2O_4

Le second système de raies est caractéristique de $\text{Al}_2\text{O}_3(\alpha)$. Nous sommes vraisemblablement en présence d'une composition limite d'une solution solide d' AlPO_4 dans MgAl_2O_4 .

I.3.4 Recherche de composés ternaires type "Cordiérite" ou type "sapphirine"

Etant donné que AlPO_4 et SiO_2 présentent le même type de polymorphisme, il nous a semblé intéressant de rechercher dans le diagramme ternaire $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$, l'existence éventuelle des phases de type "cordiérite" de formule $(2 \text{MgO}-2 \text{Al}_2\text{O}_3-5 \text{SiO}_2)$ ou type "sapphirine" de formule $(4 \text{MgO}-5 \text{Al}_2\text{O}_3-2 \text{SiO}_2)$

Les cordiérites (5) techniques s'obtiennent par réaction à l'état solide de mélanges contenant du talc $[(\text{Si}_4\text{O}_{10}),(\text{OH})_2,\text{MgCO}_3]$ (40%), de l'argile (mélange de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 etc...) (47%) et de l'alumine (13%) traités à 1000-1200°C.

Nous avons étudié les compositions suivantes :

4 MgO-4 Al_2O_3 -5 AlPO_4 (ou encore 4 MgO-13/2 Al_2O_3 -5/2 P_2O_5)

4 MgO-5 Al_2O_3 -1 AlPO_4 (ou encore 4 MgO-11/2 Al_2O_3 -1/2 P_2O_5).

Les mélanges sont réalisés à partir des mêmes réactifs et selon le même protocole expérimental, à deux températures de synthèse : 1000°C et 1600°C.

Les résultats de l'analyse radiocristallographique indiquent à nouveau un mélange de phases et l'absence de composé ternaire type "cordiérite" et "sapphirine" aux températures 1000 et 1600°C.

Compositions	Température	Phases observées
4MgO-4Al ₂ O ₃ -5AlPO ₄ 4MgO-5Al ₂ O ₃ -AlPO ₄	1000°C	MgAl ₂ O ₄ -AlPO ₄ -Mg ₃ (PO ₄) ₂ AlPO ₄ - α Al ₂ O ₃
4MgO-4Al ₂ O ₃ -5AlPO ₄ 4MgO-5Al ₂ O ₃ -AlPO ₄	1600°C	AlPO ₄ -MgAl ₂ O ₄ - α Al ₂ O ₃ MgAl ₂ O ₄ - α Al ₂ O ₃

*Tableau n°4 :Etude des compositions 4 MgO-4 Al₂O₃-5 AlPO₄ et
4 MgO-5 Al₂O₃-1 AlPO₄*

Conclusion :

L'étude du diagramme ternaire Al₂O₃-MgO-P₂O₅ à 1000°C confirme l'existence des phases binaires signalées par V.M. Ustyantsev et al (8), et l'absence de phosphates mixtes.

L'examen de la ligne AlPO₄-MgAl₂O₄ à 1200°C a montré que les mélanges sont au moins triphasés avec présence d'un phosphate mixte β MgAlPO₅.

Les nombreuses tentatives de synthèse de β MgAlPO₅ à différentes températures n'ont pas permis de l'obtenir pur et par conséquent aucune étude approfondie sur ce composé n'a pu être entreprise.

En accord avec Ustyantsev (8), nous avons trouvé l'existence d'une solution solide d'AlPO₄ dans MgAl₂O₄.

Nous avons pu mettre en évidence que :

- la stabilité des phases du système Al₂O₃-MgO-P₂O₅ ainsi que la forte dépendance qualité de réactifs/réactivité rendent aléatoire l'obtention de phases pures par chimie du solide classique.

- les composés ternaires type "cordiérite" et "sapphirine" n'existent pas aux températures 1000°C et 1600°C.

CHAPITRE II

SYNTHESE ET CARACTERISATION PAR VOIE HUMIDE

II. 1 Introduction

Après avoir présenté l'étude bibliographique sur les liaisons de type phosphate, et la réactivité du tridihydrogénophosphate d'aluminium vis à vis de deux oxydes Al_2O_3 et MgO , nous nous intéresserons à la formulation d'une céramique à matrice phosphate devant satisfaire les critères de prise en masse à température ambiante et de viscosité suffisamment faible.

Ce matériau minéral étant destiné à la réalisation de moteurs électriques et de réacteurs chimiques à inductions utilisables dans la gamme de température ambiante- 600°C , nous nous attarderons sur les caractéristiques thermiques et électriques.

II. 2 Rappel bibliographique

II.2.1 Les liaisons de type phosphate, étude des réactions entre phosphates et oxydes ou ciments.

C'est Wolzsholz (16) qui le premier a étudié la réaction de matériaux céramiques avec les acides minéraux, en particulier avec l'acide phosphorique. Dans ce dernier cas, il se forme des liaisons de type phosphate. Ces liaisons interviennent aussi bien dans les ciments dentaires silicates que dans les liants réfractaires, les vernis ignifuges et les enduits minéraux. Cette découverte demeura longtemps inexploitée. Ce n'est que vers 1950 que les travaux reprirent et ceux de Kingery (17) méritent d'être soulignés.

De la bibliographie de Kingery, se dégagent différents types de liaisons phosphates :

a) liaison au phosphate de zinc

Elle est utilisée dans les ciments dentaires (18). Ceux-ci sont constitués d'un mélange de poudre d'oxyde de zinc calciné avec de l'acide phosphorique partiellement neutralisé (avec l'hydroxyde de zinc et/ou d'aluminium). Les produits issus de la réaction sont durs et denses, et conduisent à des hydrogénophosphates de zinc, $ZnHPO_4 \cdot 3H_2O$, de phosphates neutres et de hydroxyapatite (19).

Cette réaction intervient également dans les liants réfractaires. Ces ciments ont des caractéristiques intéressantes à basses et moyennes températures.

b) liaison "silicate-acide phosphorique"

Une porcelaine dentaire peut-être obtenue par mélange de poudre d'alumine, de chaux, et de silice vitreuse avec l'acide phosphorique. Les propriétés liantes sont attribuées à un gel de silice, et le produit final est amorphe, dur et translucide.

Dans les réfractaires, l'attaque de la silice par l'acide phosphorique à des températures supérieures à 260°C , conduit à la formation de métaphosphates de silicium $SiO(PO_3)_2$ (20).

c) liaison "oxydes - acide phosphorique"

Les oxydes de métaux comme l'aluminium, le chrome, le magnésium, le zirconium réagissent avec l'acide phosphorique. Les produits de la réaction sont réfractaires et stables (21). Les halogénures de magnésium, d'étain, de thorium, de calcium, de barium, d'aluminium, de zirconium, et de titane peuvent également être utilisés.

Les différents constituants sont mélangés en une pâte consistante, puis sont traités thermiquement à 1000°C afin de développer la liaison.

Hood (22) signale que pour lier les agrégats alumineux, l'acide orthophosphorique réagit avec ces derniers en formant un film de phosphate d'aluminium autour de chaque particule. Le matériau combiné à l'acide peut rester très

longtemps plastique à la température ambiante. La prise ne se fait que par traitement thermique. L'acide orthophosphorique réagit avec l'alumine hydratée de 100 à 300°C.

d) liaison par les phosphates acides

Les phosphates acides ajoutés aux réfractaires, ou formés in situ, peuvent développer des résistances mécaniques. Avec les matériaux alumineux, l'acide phosphorique peut être remplacé par des phosphates acides d'alcalino-terreux ou d'ammonium. La réaction s'effectue entre 200 et 800°C.

Les phosphates mono et dialuminiques, étudiés par Greger (23,24) donnent des résistances à froid. La liaison serait due aux films de phosphates coagulés entre chaque grain du matériau.

e) Autres liaisons

Dans sa bibliographie, Kingery signale aussi l'utilisation de solutions colloïdales de phosphates neutres de sodium ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ et $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$). En 1947, Herold et Burst (25) mettent en oeuvre pour la première fois des "cyclophosphates" pour les mortiers réfractaires. Ils indiquent que ces phosphates polymérisés forment un ciment "argile - gel". Les effets de ces additions sont suivis par l'étude de la résistance, du point de fusion, du volume et de la porosité des échantillons. En général, l'adjonction de cyclophosphates augmente la résistance et ne diminue ni le point de fusion, ni la porosité des matériaux.

Kingery a étudié les actions liantes possibles à froid par réaction de l'acide phosphorique avec toute une série d'oxydes métalliques. Ainsi se distinguent trois groupes d'oxydes :

- ceux qui ne réagissent pas,
- les oxydes réagissant sans donner de liaison,
- les oxydes qui développent des liaisons.

Ces essais ont conduit aux conclusions suivantes :

pour établir une liaison par action de l'acide phosphorique sur un oxyde, il doit se produire une réaction chimique, pas trop violente. Parmi les cations favorables à l'établissement d'une liaison, on trouve ceux qui ont le plus petit encombrement stérique : ils constituent des bases faibles ou des composés amphotères.

Dans son mémoire, J. Forest (26) s'est proposé :

- de mettre en évidence les propriétés de certains monoaluminium phosphates
- d'apporter une contribution à la recherche de nouveaux liants et à la connaissance de leur mode d'action, sachant qu'ils sont gachés avec une solution phosphorique et ne forment pas d'hydrates cristallisés.

De ce travail, nous avons retenu que :

1) dans l'ensemble des matières minérales étudiées, seules se lient avec l'acide phosphorique, celles qui présentent une structure perméable à ses protons et qui libèrent sous leur action un nombre suffisant d'ions comme Al^{3+} , Be^{2+} , B^{3+} , Mg^{2+} ou Fe^{2+} ...

2) Les réactions sont du type acide + base \longrightarrow eau + sel.

Cette eau est liée au produit de la réaction et contraint le matériau à rester amorphe. La calcination l'élimine et conduit généralement le matériau à cristalliser sous des formes isostructurales de la silice comme AlPO_4 , BPO_4 , FePO_4 .

Forest signale en outre, que dans le cas de liants contenant du calcium, l'élimination de l'eau favorise la cristallisation de phosphates de calcium.

Dans le cas particulier des ciments alumineux, la composition du corps vitreux dépend du rapport $\text{P}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$ et conditionne la prise en masse. L'auteur conclut que la prise en masse découle de la formation de tétraèdres $\text{Al}(\text{O}_{1-x}, \text{O}_x, \text{H}_{2x})_4$, s'associant aux tétraèdres PO_4 pour développer des feuillettes, entre lesquels s'insèrent les molécules

d'eau, capables de coordonner les atomes d'aluminium et de distribuer les liaisons hydrogènes.

En 1966, Kopeikin et al (27) rapportent que l'obtention d'un matériau aluminophosphate acquérant résistance et dureté vers 250-300°C, est associée à la formation d'une structure désordonnée.

O'Hara, Duga et Sheets (28) étudient la formation de AlPO_4 par réaction à chaud de l'alumine avec de l'acide phosphorique. Les réactions sont suivies par analyse calorimétrique différentielle et microscopie à balayage. Le phosphate d'aluminium AlPO_4 produit par cette réaction lors du chauffage à 1100°C se rassemble en de fines particules à la surface des grains d'alumine.

Les essais effectués par Mitra et al (29) rejoignent l'étude précédente : l'alumine mélangée à un peu d'alumine activée, constitue un agent liant avec H_3PO_4 .

Sur le même sujet d'études, signalons une publication de Baumer et al (30) qui porte sur l'évolution thermique d'un matériau préparé à partir d'hydrargillite fine et d'acide phosphorique. Les phases formées, caractérisées par diffraction X sont $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ à 105°C, AlPO_4 vers 200°C, puis $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ à 355°C. A 970°C, ils observent la formation de AlPO_4 et de tétracyclophosphate d'aluminium.

En 1976, une mise au point sur les composés phosphates donnant des liaisons a été rédigée par Cassidy (31).

Les données de Kingery ont été reprises, et l'étude de nouveaux systèmes utilisant des composés moins acides ou moins hygroscopiques a été développée tels que les phosphates d'ammonium, phosphates acides d'aluminium et de chrome, de polycyclophosphates alcalins (32,33), de phosphates acides de magnésium, de chlorophosphates d'aluminium hydratés.

L'addition de Cr_2O_3 au système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ entraîne une augmentation de résistance des matériaux liés (34). Ces matériaux présentent une bonne stabilité thermique et ne sont pas dégradés par la chaleur (35,36).

Bien que l'acide orthophosphorique H_3PO_4 en soi ne présente pas de propriétés adhésives, il réagit avec les oxydes métalliques pour former des sels qui agissent comme des agents liants. Parmi les oxydes les plus fréquemment utilisés en tant que réfractaires, on trouve l'alumine (Al_2O_3), et l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Les phosphates d'aluminium sont nombreux, on en compte plus de cinquante. Leur chimie est compliquée et certains ont une structure encore discutée.

Parmi eux, le phosphate le plus souvent utilisé comme liant réfractaire est le tridihydrogénophosphate d'aluminium $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ car il présente une bonne solubilité dans l'eau, une forte liaison et il est stable.

II.2.2 Le monoaluminium phosphate $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$: agent liant d'oxydes

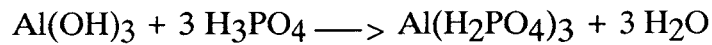
Après avoir présenté la préparation du monoaluminium phosphate, nous détaillerons ses propriétés physico-chimiques, puis sa réactivité avec l'alumine et l'oxyde de magnésium.

II.2.2.1 Synthèse de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$

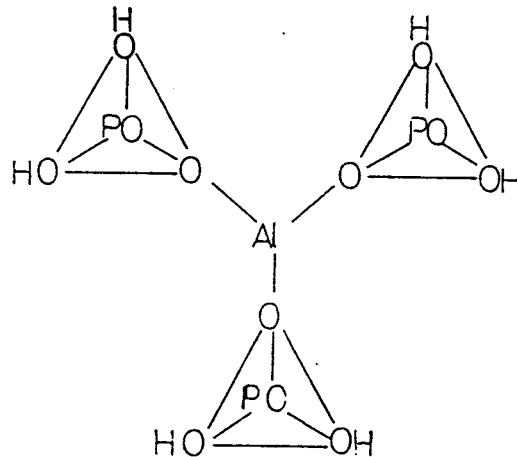
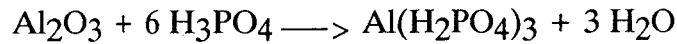
Le monoaluminium phosphate est préparé par réaction de l'acide phosphorique et de l'hydroxyde d'aluminium ou d'alumine. L'acide orthophosphorique réagit rapidement avec l'hydroxyde d'aluminium mais lentement avec l'alumine à température ambiante.

Il peut être synthétisé à partir de l'acide orthophosphorique

- et de l'hydroxyde d'aluminium à 100-200°C, suivant la réaction :



- et d'alumine suivant la réaction



M. J. O' Hara et al (28) signalent que la réaction débute au dessus de 127°C et continue jusque 427°C.

II.2.2.2 Propriétés

Les solutions aqueuses de monoaluminium phosphate peuvent servir dans des applications très variées qui nécessitent une bonne stabilité thermique ou une prise rapide.

Elles servent également de revêtement pour les aciers, afin de créer une résistance électrique entre les tôles des noyaux feuilletés des transformateurs.

Elles sont qualifiées:

- de liants pour mortiers, articles moulés et tout particulièrement les matériaux réfractaires à haute teneur en aluminium,
- de ciments ou d'enduits.

La caractéristique la plus importante de l'agent liquide est l'acidité, désignée par le rapport molaire $X = P_2O_5 / Al_2O_3$.

Il a été montré que les mélanges où $X < 3$ sont métastables (37), les mélanges où $X = 2,3$ précipitent et durcissent lors d'un stockage prolongé, et ceux où $X < 2,3$ sont encore plus instables. Les produits commerciaux (38) ont pour valeur $X = 3$ et sont à 50% en poids en solution aqueuse.

Les données de la littérature sur la nature de ces solutions adhésives très visqueuses sont contradictoires.

Jameson et Al (39) ont proposé le diagramme de phase du système Al_2O_3 - P_2O_5 - H_2O à 25°C suivant :

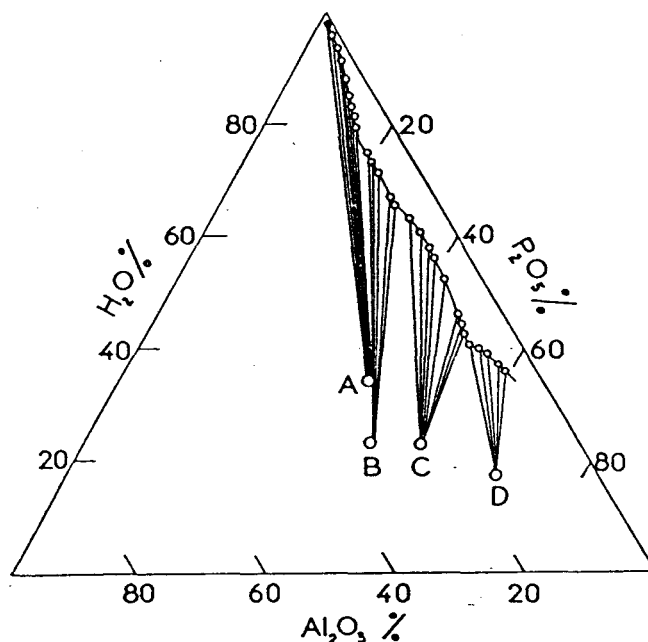
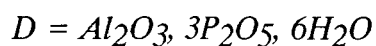
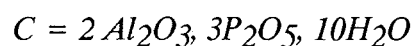
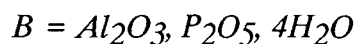
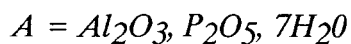


Fig. n°2 : Diagramme de phase du système Al_2O_3 - P_2O_5 - H_2O à 25°C où



Toutes les phases solides sont cristallines, exceptée la première. La phase D correspond au monoaluminium phosphate $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.

Ils ont montré par des essais d'échanges d'anions, que les solutions aqueuses de cette phase étaient principalement constituées de l'anion : $[\text{Al}(\text{HPO}_4)_3]^{3-}$, alors que d'autres (40,41) suggèrent que le système visqueux de phosphate d'aluminium contient des molécules polymères dans une structure ramifiée à trois dimensions (fig n°3, n°4).

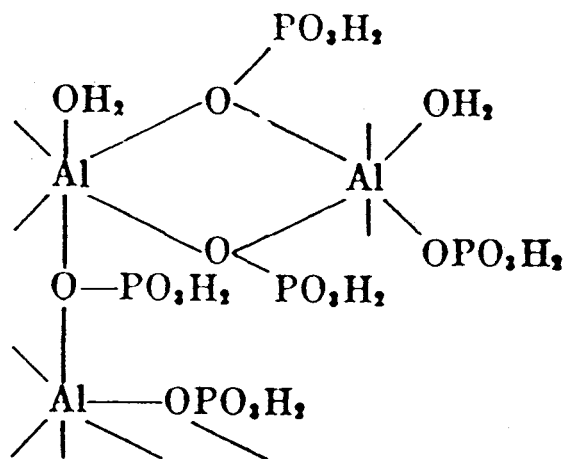


Fig. n°3 : Structure polymère du phosphate d'aluminium proposée par C.F.Callis et al (40)

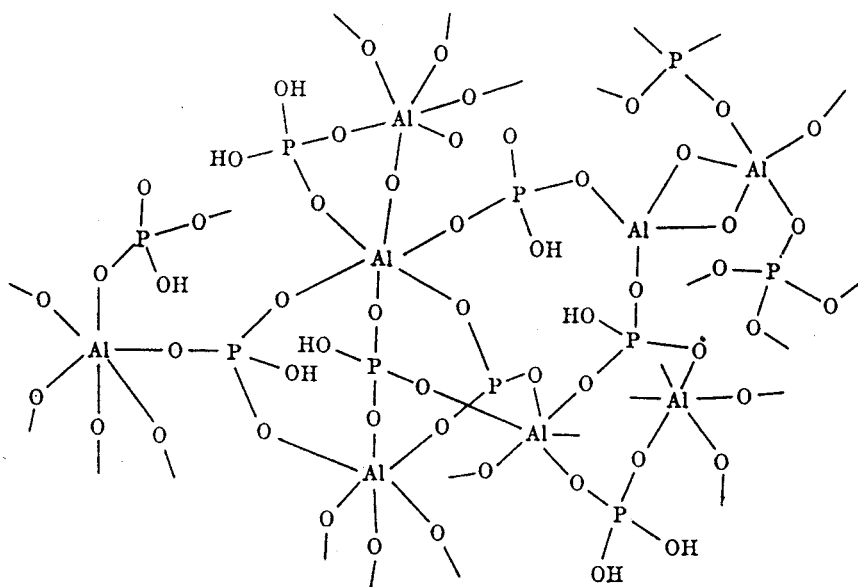


Fig. n°4 : Structure polymère du phosphate d'aluminium proposée par J. R. Van Wazer (41)

V. N. Sveshnikova et al (42) ont également mis en évidence ce caractère polymère par mesures de viscosité et de conductivité en fonction de la concentration (fig n°5, n°6).

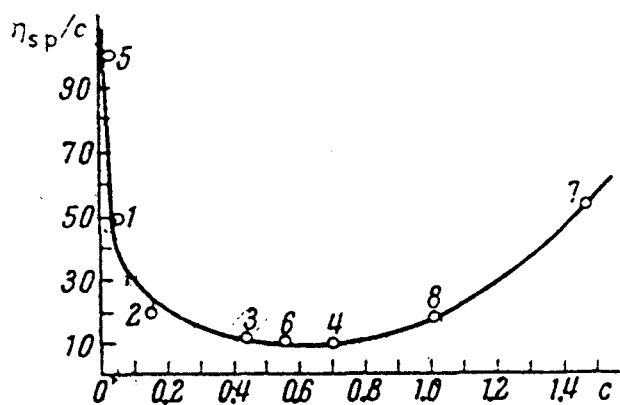


Fig.n°5 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration de $H_3Al(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, T (25°), C = moles $H_3Al(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ pour 1000 g de solution.

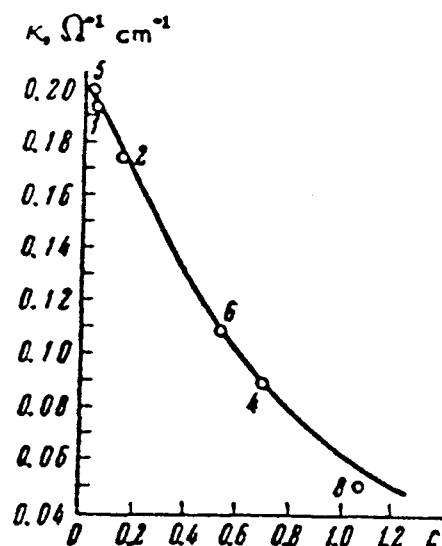


Fig.n°6 : Conductivité électrique de la solution de $H_3Al(PO_4)_2$, $T = 25^\circ$, C = moles $H_3Al(PO_4)_2$ pour 1000 g de solution.

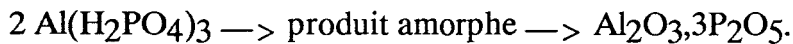
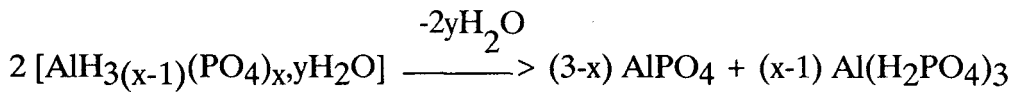
V. M. Medvedeva et al (43), rapportent que la solution aqueuse de phosphate d'aluminium ayant un rapport $P_2O_5/Al_2O_3 = 2,3$ contient trois composés : $AlH_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, $Al(H_2PO_4)_3$ et $Al_2(HPO_4)_3$. Ces composés ont été mis en évidence par Infra-Rouge et analyses chromatographiques.

Cependant, I.L. Raskovan et al (44) n'ont trouvé par thermogravimétrie et diffraction X que $AlH_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$.

Le monoaluminium phosphate en tant que substance pure, c'est à dire en l'absence d'éléments réactifs, subit par élévation de température des transformations

chimiques de caractères différents. Les études qui traitent des transformations thermiques des solutions aqueuses sont nombreuses (27,38,44,45,46).

D'Yvoire (47,48) a montré que la plupart des phosphates acides d'aluminium se décompose sous l'action de la température suivant le schéma :



Les solutions contenant un rapport molaire compris entre 2 et 3 subissent le schéma de décomposition thermique suivant :

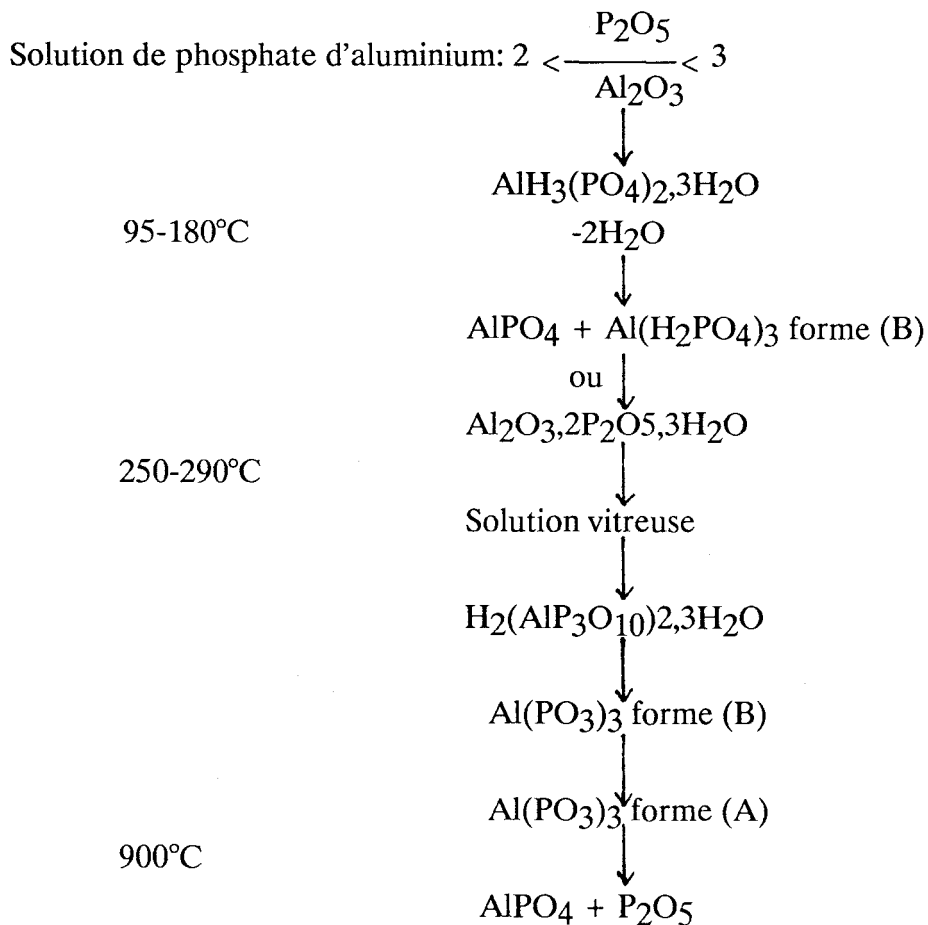
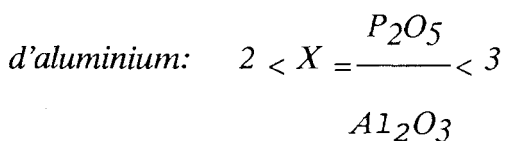


Fig. n°7 : Schéma de décomposition thermique pour une solution de phosphate

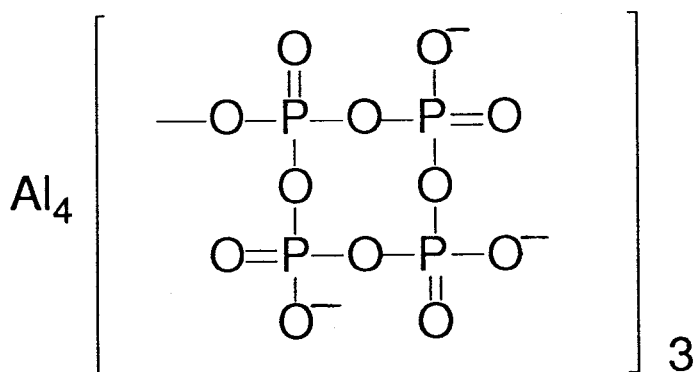


Elles donnent progressivement un précipité cristallisé $\text{AlH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (49,50), qui lorsqu'il est chauffé vers $95\text{-}180^\circ\text{C}$ perd deux molécules d'eau.

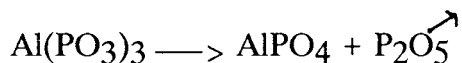
Le produit de déshydratation est identifié comme un mélange de AlPO_4 dans sa forme cristobalite et de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (B) (50,51) ou dans un travail plus récent comme le composé $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (49). Le composé $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (B) est un produit soluble, hygroscopique, qui se transforme pour donner progressivement une substance insoluble amorphe vitreuse vers $250\text{-}290^\circ\text{C}$, puis le tripolyphosphate hydraté $\text{H}_2(\text{AlP}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (47), ensuite $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (B) (50,52,53) et enfin $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (A) (49,52).

Le polyphosphate d'aluminium $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (B) forme une structure en chaîne dans laquelle les tétraèdres PO_4 s'assemblent et forment une chaîne infinie $(\text{PO}_3)_n$ (54).

Le tétramétaphosphate d'aluminium $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (A) possède une structure en anneau (54).



Le métaphosphate (49,53) se décompose à 900°C selon la réaction :



Les produits de déshydratation identifiés par d'Yvoire, ont été caractérisés par diffraction X.

M.J. O'Hara et al (28), affirment que ce schéma est correct pour chacun des composés pris individuellement, mais ne l'est pas pour les mélanges de phosphates utilisés en industrie.

Ils proposent alors le schéma suivant pour un rapport $P_2O_5/Al_2O_3 = 2,3$ (fig. n°8).

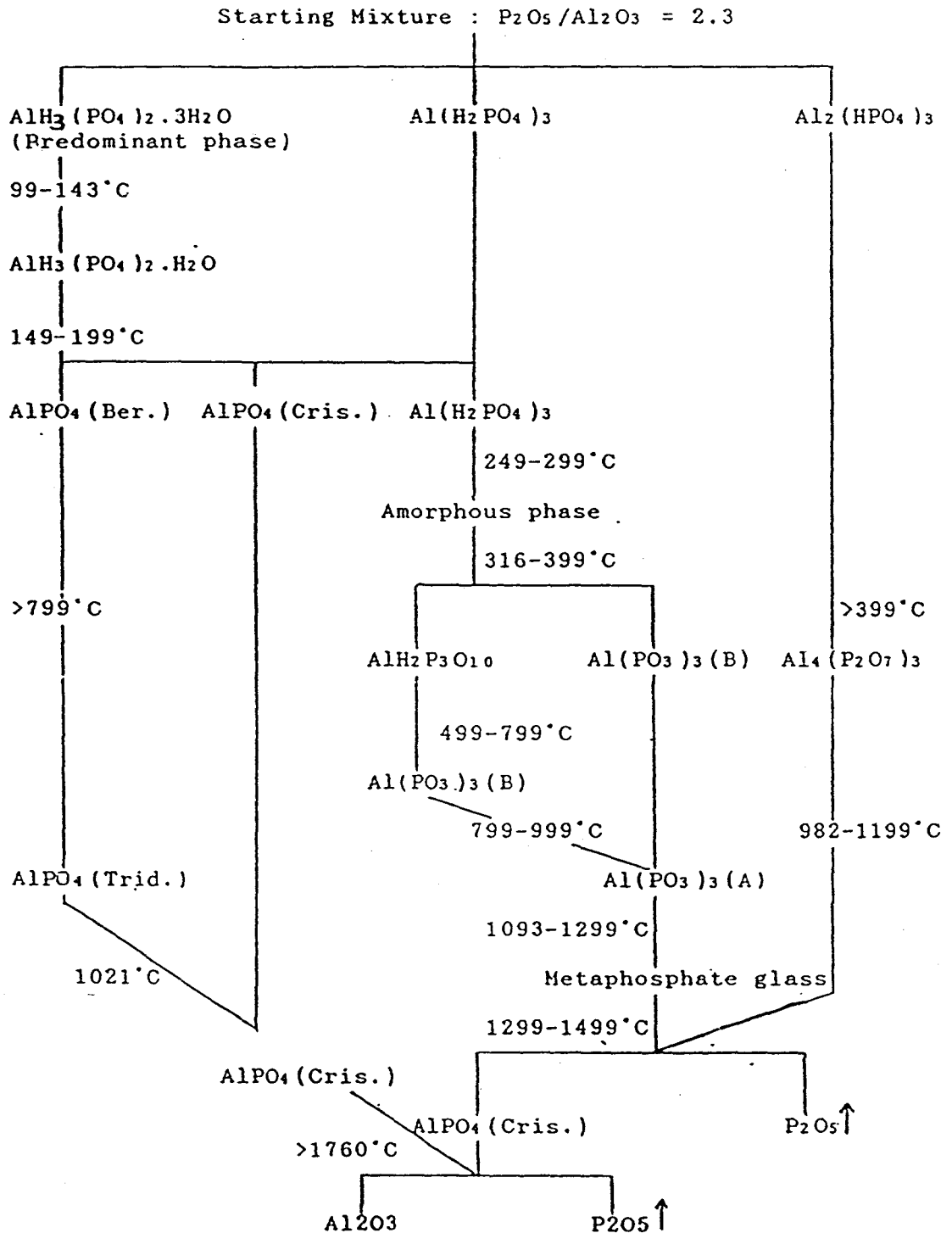


Fig. n°8 : Transformations thermiques pour un mélange $P_2O_5/Al_2O_3 = 2,3$ d'après M.J.O' Hara et al (28)

Robert et al (46) ont étudié quant à eux les transformations thermiques qui se produisaient dans une solution commerciale aqueuse de monoaluminium phosphate à 50% en poids (fig. n°9).

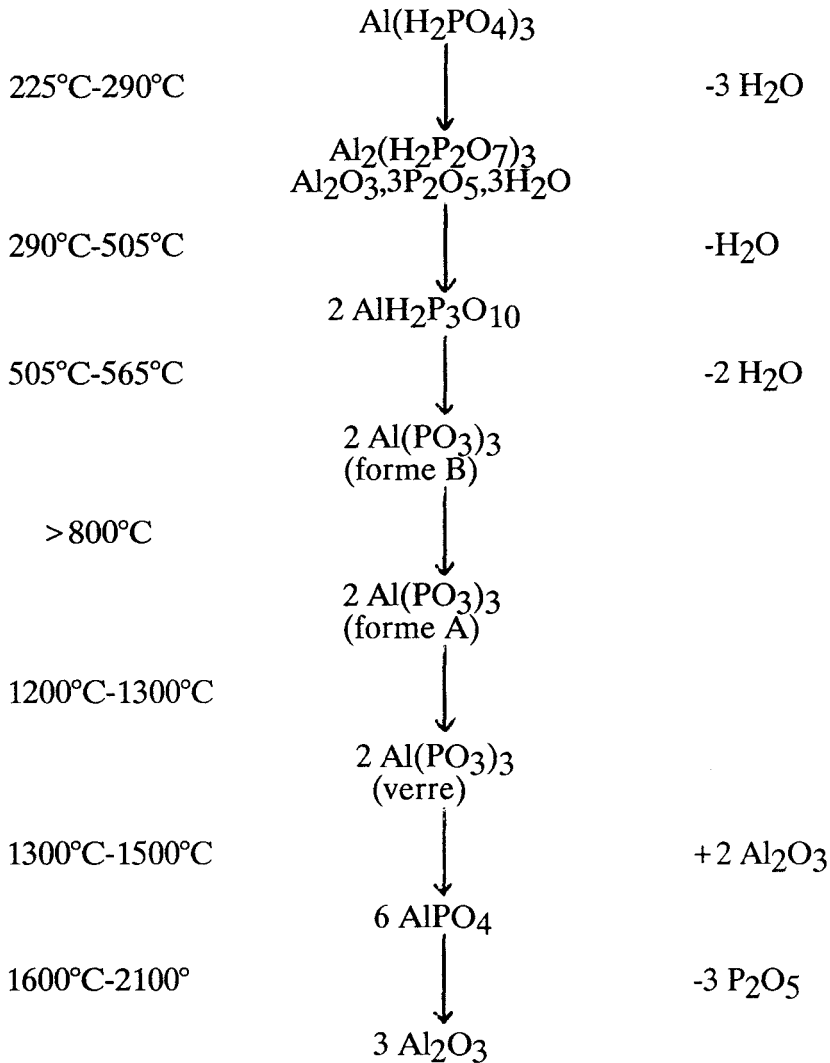


Fig. n°9 : Transformations thermiques pour un mélange $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$

L'emploi du liant $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ apparaît particulièrement avantageux lorsqu'on désire obtenir d'excellentes propriétés réfractaires, surtout avec des produits d'alumine pure (55).

II.2.3 Réactivité du monoaluminium phosphate avec l'alumine

Avant d'aborder la réactivité du monoaluminium phosphate avec l'alumine, nous présenterons les différentes formes d'alumine et terminerons par les caractéristiques des produits obtenus.

II.2.3.1 Les variétés des oxydes d'aluminium

Les utilisateurs de cette matière, c'est à dire le céramiste, le fabricant de produits réfractaires, de meules et de produits pour polir, de même que les producteurs connaissent bien la complexité du sujet.

Les oxydes d'aluminium existent sous une multitude de formes.

Les différentes variétés se différencient par la taille des cristaux primaires.

Les alumines calcinées sont composées d'agglomérats de particules qui sont à leur tour composés de cristaux primaires.

La dimension et la forme des cristaux dépendent de la température de calcination. Plus cette température est basse, plus ils sont de petites tailles, ce qui rend les grains d'autant plus réactifs.

La fig. n°10 résume les transformations thermiques de l'hydroxyde d'aluminium et de l'alumine.

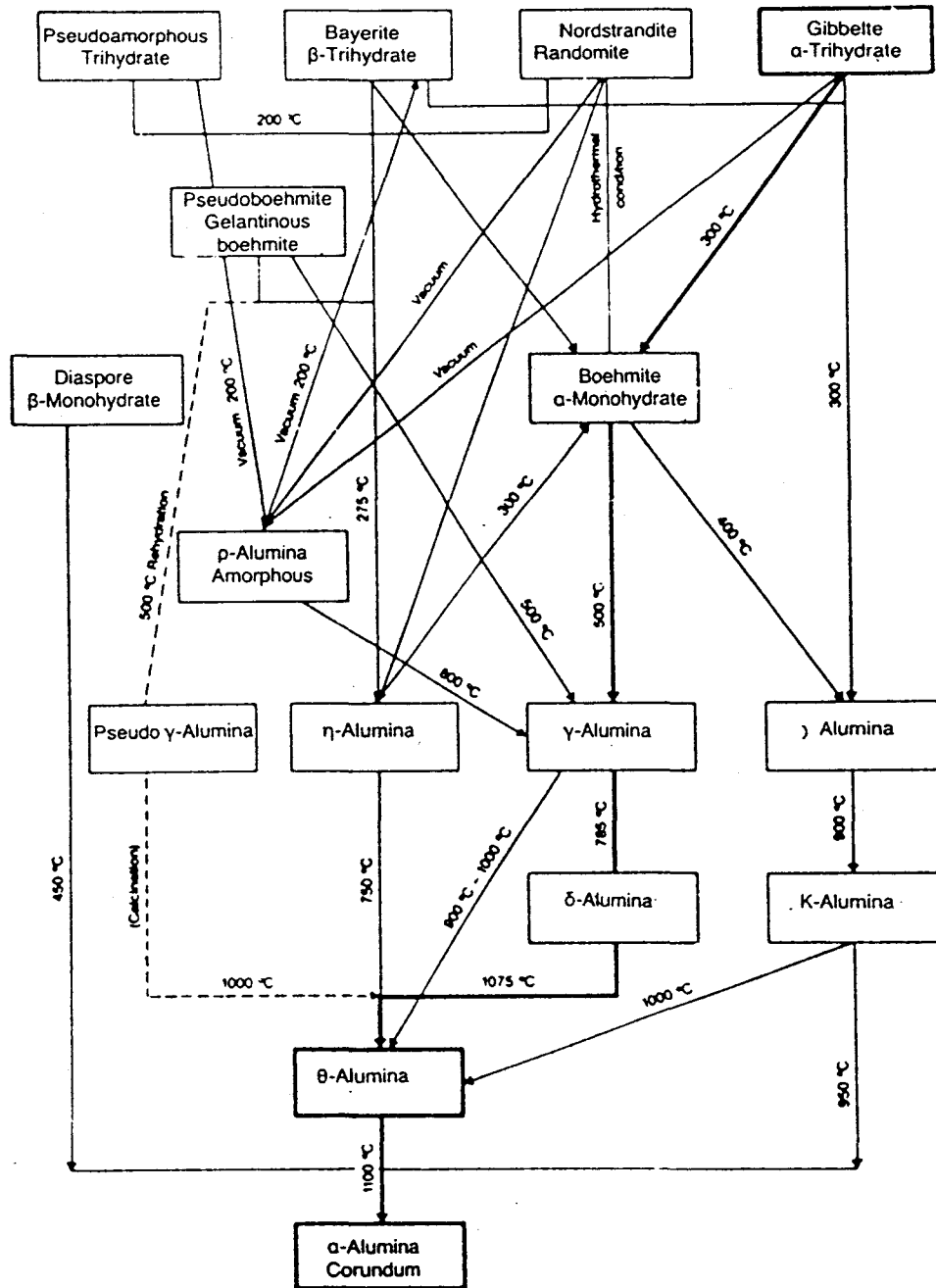


Fig. n°10 : Transformations thermiques de l'hydroxyde d'aluminium et de l'alumine

Le choix de l'alumine étant porté au départ sur l'alumine γ , nous remarquerons que celle-ci se forme à partir d'alumine hydratée monoclinique (densité $2,4 \text{ g/cm}^3$) entre 500 et 900°C , et possède une surface spécifique élevée (80 à $150 \text{ m}^2/\text{g}$). A partir de 900°C , l'alumine γ se transforme progressivement en alumine α .

Une variété microcristalline α est ainsi obtenue avec un pourcentage de 85%, et une surface spécifique de 8 à 10 m²/g.

La température de calcination des alumines frittées varie entre 1250 et 1400°C.

Les alumines tabulaires sont des alumines fortement frittées, constituées de cristaux bien développés d'alumine α . Ce type d'alumine qui se différencie nettement de l'alumine fondue, est appelé "tabulaire" parce que le matériau est composé en grande partie de cristaux semblables à des tablettes (granulat de l'ordre de grandeur du mm).

L'alumine fondue, produite à partir de l'alumine calcinée, est obtenue au four électrique à des températures supérieures à 2200°C. Après refroidissement, le produit est concassé et tamisé.

Les différentes alumines peuvent être classées suivant leurs domaines d'utilisation (46) (tableau n°5).

Formes	Domaines d'utilisation
alumine hydratée	Protection contre les flammes
alumine γ	Catalyse
alumine de transition éta, théta, kappa, chi etc...	Billes de broyages, etc...
alumine α cristalline	Céramique à haute résistance, bougies d'allumages
alumine α macrocristalline	Porcelaine à très grande résistance Industrie réfractaire Produit de remplacement du corindon fin Variétés pauvres en Na ₂ O pour céramiques d'oxydes

Tableau n°5 : Domaine d'utilisation des alumines

La taille des cristaux primaires et surfaces spécifiques des aluminés calcinés sont données dans le tableau n°6.

Forme de l'alumine	taille des cristaux primaires (μm)	surface spécifique (m^2/g)
alumine γ	0,1	100-150
alumine microcristalline	1	6-8
alumine cristalline	3	1
alumine macrocristalline	4-12	0,3-0,5

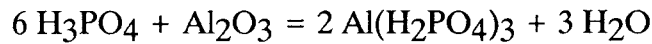
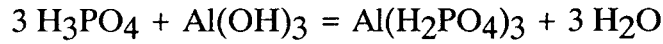
Tableau n°6 : Taille des cristaux primaires et surfaces spécifiques des aluminés calcinés

L'alumine calcinée possédant une surface spécifique importante a un comportement complètement différent d'une alumine macrocristalline ou encore d'une poudre de corindon.

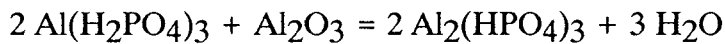
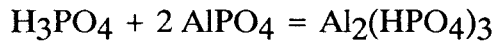
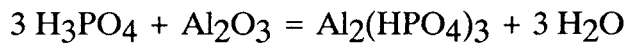
II.2.3.2 Combinaisons aluminés et phosphates d'aluminium

Le produit de base des liants phosphates est l'acide phosphorique H_3PO_4 qui peut donner en sa qualité de triacide, trois séries de sels, plus précisément des sels primaires, secondaires et tertiaires selon le nombre d'atomes hydrogènes remplacés par des atomes métalliques.

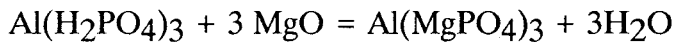
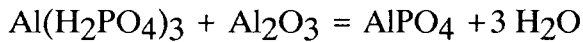
exemples : réaction de formations salines d'orthophosphates primaires



réactions de formations salines d'orthophosphates secondaires



réactions de formations salines d'orthophosphates tertiaires



Les sels acides sont eux-mêmes encore réactifs et sont capables de réagir avec les oxydes métalliques présents. D'une manière générale, trois des mécanismes de réaction provoqués par l'acide orthophosphorique, voire par leurs sels, c'est à dire :

- la combinaison saline
- la polycondensation
- la fission en chaînes ou anneaux

sont importants pour comprendre le mécanisme de la liaison phosphate.

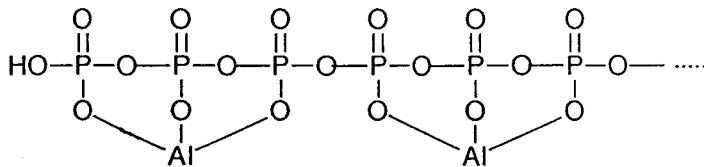
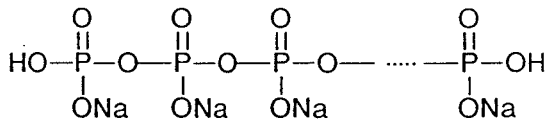
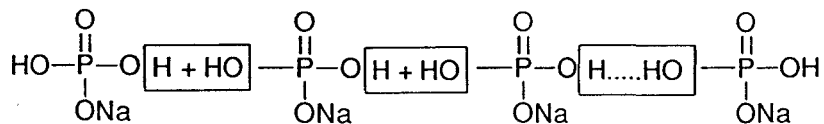
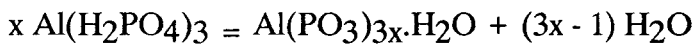
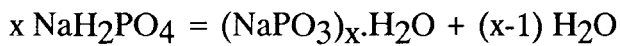
En plus des réactions de combinaisons salines, on peut obtenir dans le cas de l'acide phosphorique et des phosphates acides, des condensations, c'est à dire un enchaînement formant des composés de grande longueur.

On peut également avoir formation de chainettes ou anneaux. Ces phosphates en chainette ou en anneaux sont à leur tour capables de donner d'autres réactions à l'état solide.

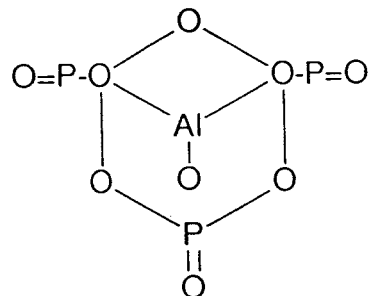
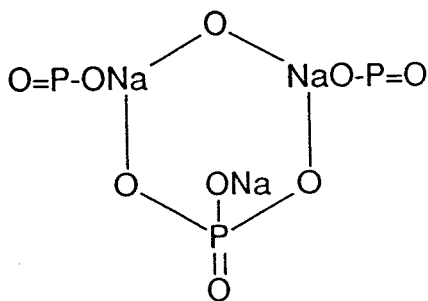
On parvient en présence de l'élément adéquat, à réduire chainettes et anneaux et à revenir à la formation d'orthophosphates.

ex : Réactions de condensation

- Formation de polyphosphates à longues chaines



- Formation en anneau

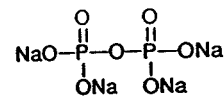
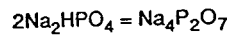
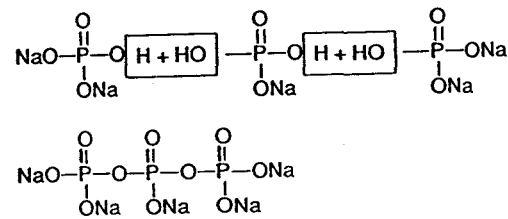
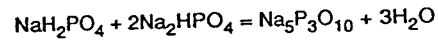
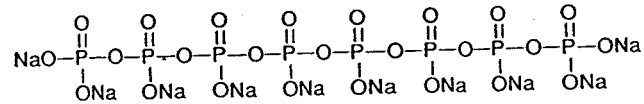
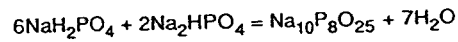


Métaphosphate de sodium $(\text{NaPO}_3)_3$

Métaphosphate d'aluminium $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$

- Formation de polyphosphates avec chainettes courtes ou de longueur moyenne

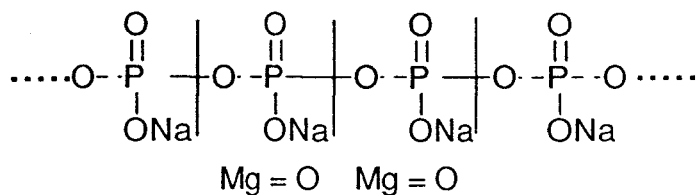
(rupture de chaines sous l'action de Na_2HPO_4)



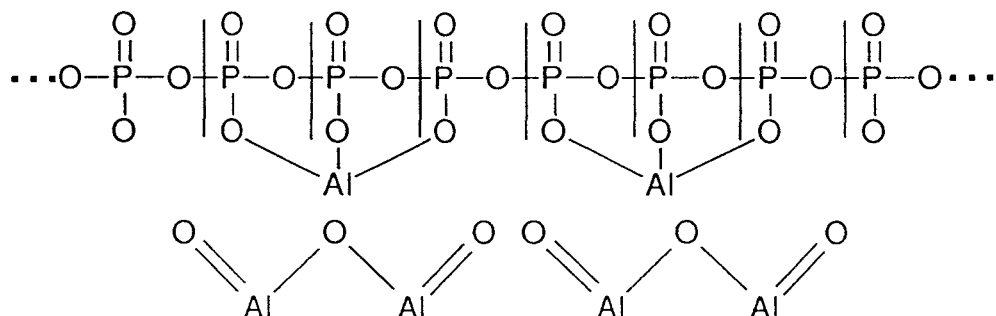
- Fission de chaines

Transformation en présence d'oxydes à température élevée (réaction solide) avec retour à la formation d'orthophosphates.

Fission des chaines par réaction avec la matrice.



MgNaPO_4 MgNaPO_4 Orthophosphate de magnésium et de sodium



Orthophosphate d'aluminium tertiaire

Cette brève énumération des possibilités de réaction fait bien comprendre qu'il est très difficile, voire pratiquement impossible de dire ce qui se passe réellement dans un mélange élaboré de matières de caractères bien différents (par exemple alumine γ et/ou α). D'une manière générale, il se déroule plusieurs réactions en même temps et conjointement. Le monoaluminium phosphate en tant que liant agit dans toutes les plages de température.

Robert et al (46) ont étudié la réaction du monoaluminium phosphate avec différentes alumines. Ainsi se distinguent plusieurs comportements :

- lors de la combinaison du monoaluminium phosphate et de l'alumine α chimiquement inerte, le monoaluminium phosphate agit comme colle. La solution aqueuse crée un réseau autour du granulats et le colle lors du séchage pour former une armature qui devient progressivement insoluble dans l'eau, et maintient les particules entre elles. De très bonnes résistances sont obtenues déjà à basse température, en présence d'alumine fine α ayant une surface spécifique faible.

- les alumines chimiquement réactives (Böhmite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$, ou alumine de transition) avec surface spécifique plus élevée, ne peuvent pas être liées de façon pratique au monoaluminium phosphate, ou confèrent pour le moins de mauvaises valeurs de résistance. Ils ont constaté dans ce cas que la formation prématurée de phosphates secondaires et tertiaires cristallisés, diminue le caractère liant du phosphate d'aluminium dans les domaines de températures inférieures à 500°C.

Par contre, l'alumine faiblement réactive favorise l'existence de phases amorphes et de ce fait la formation d'une liaison stable dans ces zones de température.

Les essais de Gonzales et de Halloran (56) ont abouti aux mêmes résultats. Pour une plage de température inférieure à 500°C, ils ont montré que différentes combinaisons

se produisaient lorsque l'acide orthophosphorique réagissait avec différentes formes d'alumine :

- pour une activité relative élevée (exprimée en m^2 Al_2O_3 par mole de P_2O_5), ils obtiennent principalement des orthophosphates tertiaires.

- pour une activité relative faible, ils obtiennent des phosphates d'aluminium amorphes, et ensuite selon la température de réaction $Al(H_2PO_4)_3$, $AlH_2P_3O_{10}$ ou encore $Al(PO_3)_3$.

Robert et al (46) affirment que les phases amorphes sont encore susceptibles de réagir avec l'alumine, et que seule la surface des particules peut réagir lentement avec le polyphosphate d'aluminium. Il y aurait donc formation de crantage entre la surface du grain et la phase amorphe (fig n°11), et pas de fission radicalaire de la chaînette.

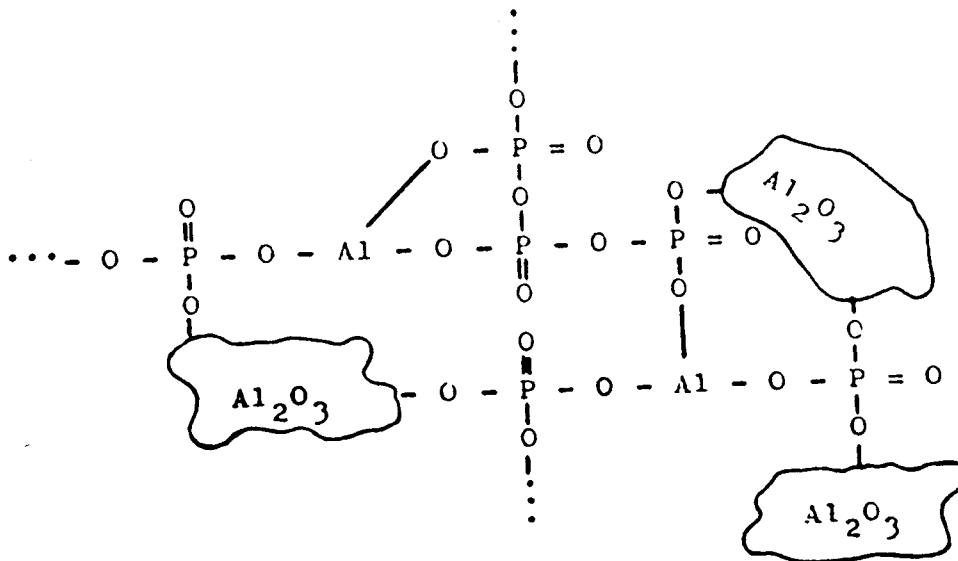


Fig. n°11 : Encastrement des particules non réactives de l'alumine sous l'action d'un verre polyphosphate d'aluminium amorphe.

Il conclut que :

- 1) la liaison haute température est assurée par AlPO_4 (forme cristobalite qui se trouve à l'endroit où la phase amorphe a fait son travail préparatoire par encastrement et crantage à la surface du grain d' Al_2O_3).
- 2) il faut veiller à ce qu'il reste, en plus de la phase cristalline inévitable, suffisamment de matière amorphe dans les plages de température moyenne et inférieure.
- 3) le choix de l'alumine adéquate est important lors de l'élaboration de la matrice.

II.2.3.4 Caractéristiques principales des liants phosphatés

Les principales caractéristiques des liants phosphatés sont les suivantes.

La porosité des réfractaires alumineux à liants phosphates (15%) est plus faible que celle des réfractaires utilisant les liants à base de silice alumine (17 à 19%), grâce à la présence de phases amorphes qui facilitent le retrait [57].

Ils sont en conséquence plus résistants à la corrosion par les laitiers [58] et présentent une meilleure résistance à l'abrasion [59]. 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°C [60].

AlPO_4 ayant un plus faible coefficient de dilatation que la mullite, les réfractaires à liants phosphates subissent donc moins de variations dimensionnelles que ceux à liants siliciés (61). Par contre, les transitions de phase d' AlPO_4 (isotypique à la silice), le rendent moins résistant aux chocs thermiques.

II.2.4 Réactivité du monoaluminium phosphate avec la magnésie

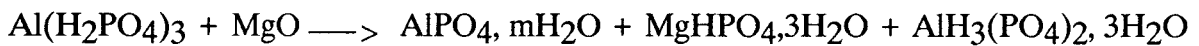
Le monoaluminium phosphate ne durcit pas à température ambiante. L'obtention de matériau chimiquement lié à partir de solution aqueuse de monoaluminium phosphate ne peut se faire que par addition de certains agents durcisseurs. La magnésie MgO est souvent utilisée.

La réaction responsable de la prise en masse est une réaction acido-basique, exothermique et entraîne une augmentation de température du mélange.

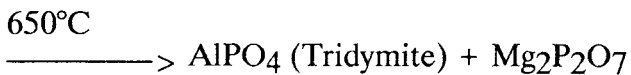
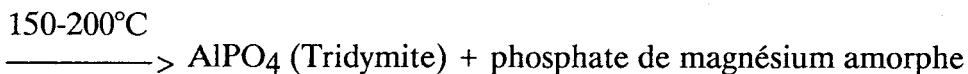
D'après Ando et Al (62), à température ambiante,

1) pour une composition avec un rapport $\frac{P}{Al + Mg} = 1$, on obtient $MgHPO_4, 3H_2O$

selon la réaction :

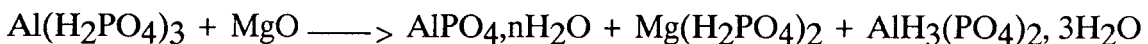


Après traitement thermique des produits obtenus, ils obtiennent,

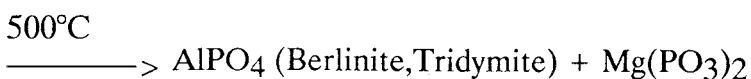
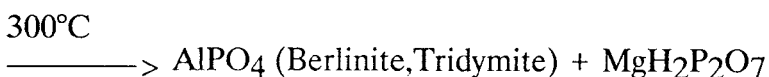
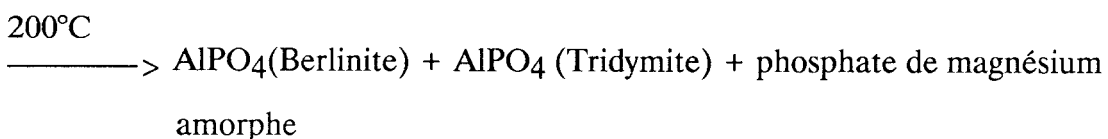


2) pour une composition avec un rapport $\frac{P}{Al + Mg} = 1,5$, le composé formé est

$Mg(H_2PO_4)_2$ selon :



Le traitement thermique de ces produits conduit à :



900°C
 —————> AlPO_4 (Tridymite, Cristobalite) + $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$

> 1000°C
 —————> AlPO_4 (Cristobalite) + $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$

La cinétique de réaction est rapide, elle dépend de la magnésie utilisée (diamètre moyen des grains, surface spécifique).

De nombreuses études ont été menées sur les caractéristiques de l'oxyde de magnésium.

II.2.4.1 Caractéristiques de l'oxyde de magnésium

L'oxyde de magnésium peut être formé par combustion du métal, calcination de l'hydroxyde, du nitrate, du carbonate, de l'oxalate...

Industriellement la magnésie est préparée par calcination soit :

- de la dolomite ($\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3$)
- de la magnésite (MgCO_3)
- de carbonates basiques
- d'hydroxydes de magnésium obtenus par précipitation de l'eau de mer.

Harper [63] et Glasson [64,65] ont décrit les propriétés de cet oxyde (surface spécifique) en fonction de la température de calcination.

Trois types de précurseurs ont été étudiés :

- des carbonates basiques $3 \text{MgCO}_3, \text{Mg}(\text{OH})_2, 3\text{H}_2\text{O}$
- de la magnésite en provenance de Grèce MgCO_3
- de la magnésite en provenance de l'Inde MgCO_3
- de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Quelles que soient leurs provenances, les carbonates commencent à se décomposer à partir de 300°C. Pour les carbonates grecs et indiens la décomposition est complète à 800°C, pour les carbonates basiques à 600°C.

On observe pour ces derniers (fig n° 12) une variation continue de la surface spécifique avec la température alors qu'un point d'inflexion à 800°C est à noter pour les premiers.

Cette différence de comportement traduit la complexité du mécanisme de décomposition des magnésites.

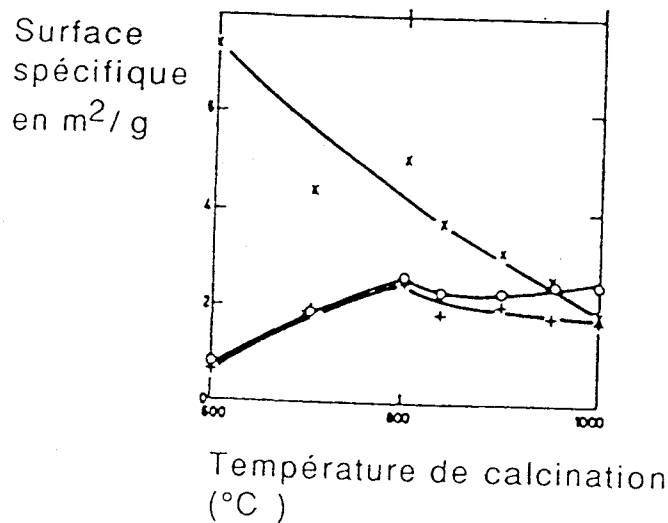


Fig. n°12 : Surface spécifique des carbonates en fonction de la température de calcination

x : carbonate basique, *o* : magnésite grecque, *+* : magnésite indienne

Les hydroxydes de magnésium (64,65) commencent à se décomposer à 300°C. La figure n°13 représente la variation de la surface spécifique en fonction de la température de calcination de l'hydroxyde, la durée de calcination étant de cinq heures pour chaque température.

La décomposition de l'hydroxyde se termine dès 400°C, où on observe alors une diminution de la surface spécifique, due alors à un frittage partiel de la magnésite.

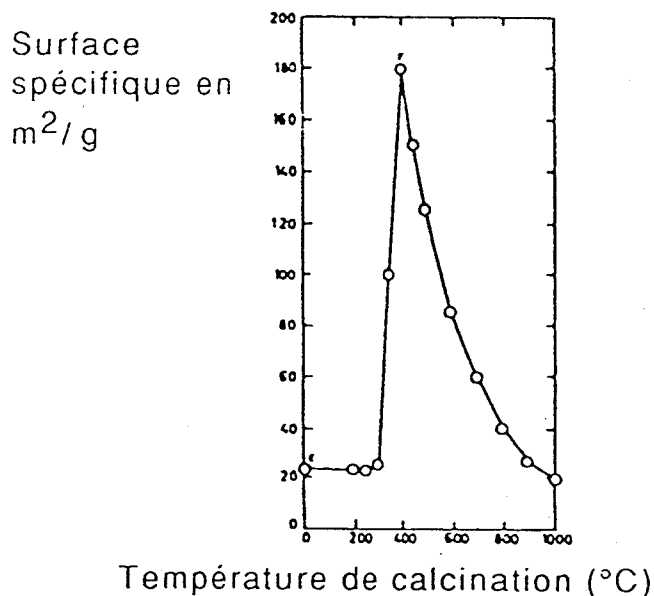


Fig. n°13 : Surface spécifique de l'hydroxyde de magnésium en fonction de la température de calcination.

Des essais de réactivité des différents oxydes de magnésium ont été réalisés pour des matériaux phosphatés par réaction acide-base et des ciments oxychlorés (de Sorel).

II.2.4.2 Réactivité de l'oxyde de magnésium dans les matériaux phosphatés

Niculescu (66) a effectué des essais de résistance mécanique à la compression en fonction du temps pour des matériaux phosphatés par réaction acide-base. L'oxyde de magnésium utilisé a été calciné à 1100°C ou à 1300°C. On obtient des résistances initiales à la compression supérieures pour une magnésie calcinée à 1100°C, mais des résistances finales à la compression supérieures pour une magnésie calcinée à 1300°C (fig. n°14).

La plus grande réactivité (surface spécifique de la magnésie calcinée à 1100°C) peut expliquer cette différence de comportement.

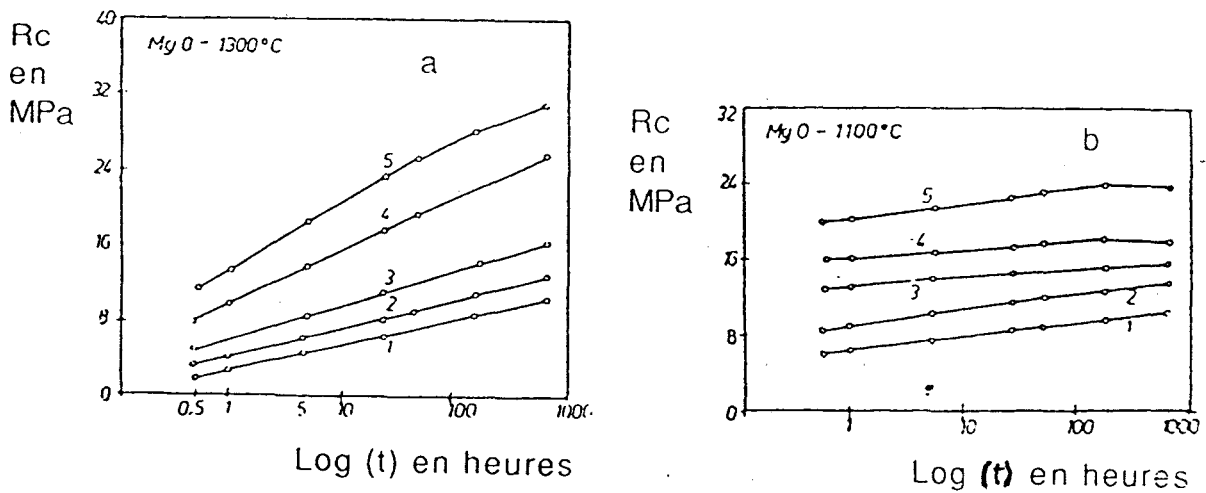


Fig. n°14 : Résistance mécanique à la compression pour des matériaux préparés

avec :

a) MgO calciné à 1300°C

b) MgO calciné à 1100°C.

Le rapport massique de MgO/phosphate vaut : 1) 60/40, 2) 50/50, 3) 40/60, 4) 30/70, 5) 20/80.

Schwartz (67) affirme que le taux de réaction entre le phosphate acide et l'oxyde de magnésium est directement relié au diamètre de grains d'oxyde.

Ceux de diamètre élevé réagiront moins vite que ceux de diamètre plus faible.

Il préfère utiliser des grains de faible diamètre à cause des risques de réaction insuffisante dans le cas contraire.

Quand la taille des grains augmente, l'intensité du phénomène thermique diminue et on obtient une résistance initiale à la compression moindre. Il préconise l'utilisation d'un oxyde de magnésium ayant un diamètre maximal de 150 μm et une densité de 840 kg/cm^3 . Il obtient cette magnésie par calcination d'hydroxyde de magnésium à une température supérieure ou égale à 1450°C.

La réactivité des oxydes de magnésium testée sur des ciments de Sorel montre que l'on a une augmentation continue du temps de prise avec la température de calcination des carbonates basiques de magnésium [63].

Pour les carbonates indiens et grecs, on observe lorsque la température de calcination augmente, un point d'inflexion du temps de prise (fig. n°15), la vitesse de prise est maximale à 700°C.

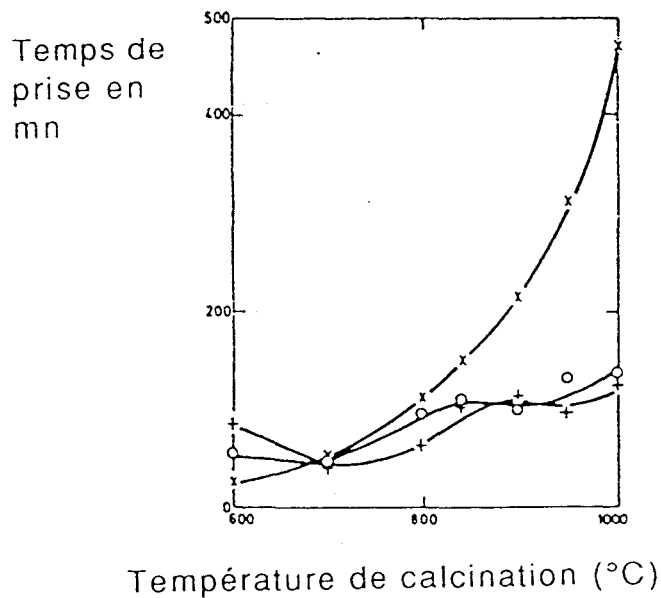


Fig. n°15 : Relation entre la température de calcination des carbonates et le temps de prise

x : carbonate basique, *o* : magnésite grecque, *+* : magnésite indienne

La figure n° 16 montre les élévations de température observées lors de la prise.

Température en (°C)

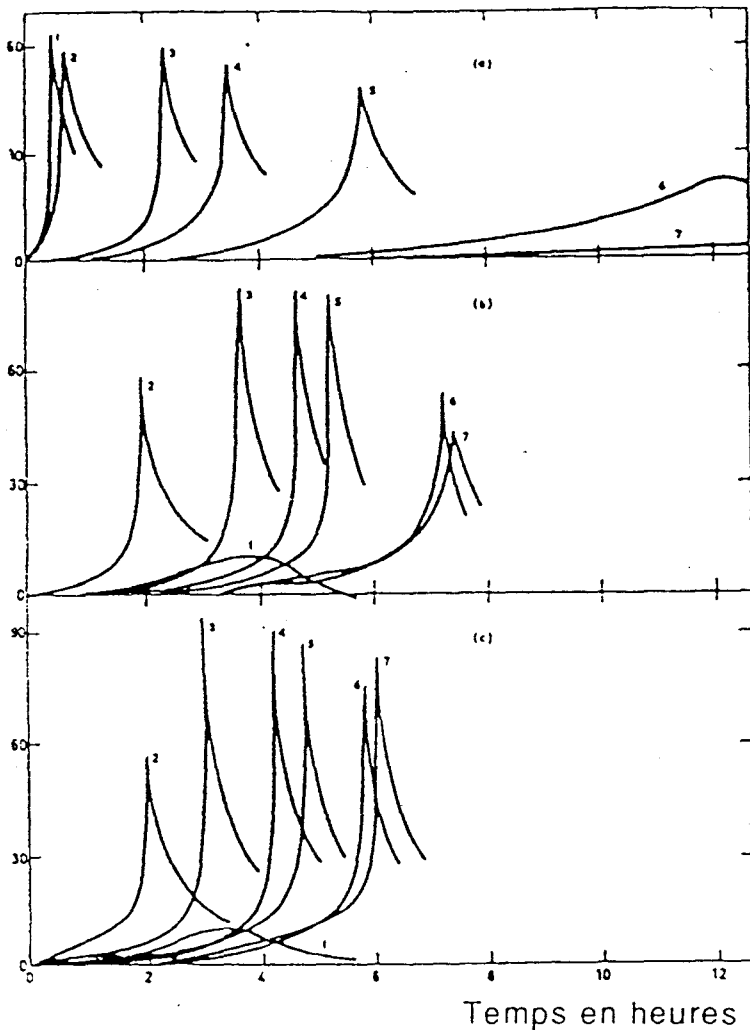


Fig. n°16 : Taux d'augmentation de la température lors de la prise du mélange $MgCl_2$ et MgO pour des :

a) carbonates basiques

b) carbonates grecs

c) carbonates indiens

calcinés à

1) 600°C, 2) 700°C, 3) 800°C,

4) 840°C, 5) 900°C, 6) 950°C

Si on ne tient pas compte des pics 1 et 2 correspondant à des magnésies calcinées à 600°C et 700°C, le dégagement de chaleur lors de la prise diminue avec la température de calcination, elle dépend donc de la surface spécifique de l'oxyde de magnésium.

Pour les magnésies calcinées à 600 et 700°C, les hauteurs de pic ne sont pas comparables. Ces magnésies sont tellement réactives qu'il est impossible d'obtenir un mélange homogène. La résistance à la compression des matériaux obtenus à partir de ces carbonates calcinés à 600°C et 700°C est faible, à ces températures tout le carbonate n'est pas en fait entièrement transformé. Pour l'ensemble du matériau, on observe une résistance à la compression qui augmente avec la température de calcination et donc avec la diminution de la surface spécifique.

Par ailleurs, il a été démontré par Glasson que des magnésies ayant une grande réactivité, calcinées à basse température s'hydratent rapidement. Lors d'un contact ultérieur du matériau avec l'eau, la magnésie ayant déjà totalement réagi, ne pourra pas causer de phénomène de gonflement.

Par contre une magnésie ayant une surface spécifique faible, s'hydrate lentement. Lors d'un contact ultérieur du matériau avec l'eau, cette magnésie pourra donc encore s'hydrater et faire gonfler le matériau, nuisant ainsi à la résistance mécanique.

II.2.4.3 Conclusion

Comme nous l'avons vu précédemment, le choix de la magnésie est l'un des facteurs qui conditionne :

- le temps de prise
- la chaleur dégagée lors de la prise
- la résistance mécanique du matériau
- la durabilité à l'eau du matériau.

Les trois premières propriétés sont étroitement liées. En effet, plus la magnésie est réactive, plus la chaleur dégagée lors de la prise est élevée et plus le temps de prise est faible. Cependant une magnésie trop réactive, avec une surface spécifique très élevée, peut faire prendre le matériau dès que l'on met en contact les deux constituants de la pâte, le mélange n'est donc pas homogène et le matériau formé a une faible résistance mécanique.

De même une magnésie ayant une surface spécifique très faible aura un temps de prise très élevé, la surface d'oxyde de magnésium disponible pour la réaction sera faible et ne permettra pas à la totalité de l'espèce phosphatée de réagir, le matériau formé aura une résistance mécanique faible.

Le choix de l'oxyde de magnésium doit être guidé par tous ces impératifs. La magnésie choisie doit donc avoir une surface spécifique suffisamment élevée pour être réactive, mais pas trop afin de pouvoir obtenir un mélange homogène.

II.3 Application à la réalisation de céramique alumine,magnésie à liant phosphate

II.3.1 Elaboration de la céramique

Compte tenu du procédé d'imprégnation, le matériau précurseur de la céramique devrait se présenter sous forme liquide, avec une viscosité suffisamment faible ($\eta < 400$ cpoises) pour faciliter la pénétration au coeur du bobinage, et prendre en masse à température ambiante.

Au regard de l'étude bibliographique préalable, nous avons envisagé la synthèse à partir de phosphate d'aluminium, de magnésie et d'alumine.

II.3.1.1 Recherche d'une composition durcissable

Avant les essais de synthèse proprement dits, nous allons présenter les caractéristiques des divers matériaux précurseurs utilisés.

a) Caractéristiques des matériaux précurseurs.

- le tridihydrogénophosphate d'aluminium $Al(H_2PO_4)_3$

Le tableau ci-dessous (n°7) regroupe les caractéristiques physico-chimiques d'une solution de phosphate d'aluminium à 50% en poids provenant de la société Zschimmer et Schwarz appelée sous le nom commercial "Budapur".

Nom Commercial	Budapur
Matière active	50%
P ₂ O ₅	35%
Al ₂ O ₃	8%
Viscosité (cpoises) 25°C	54
Densité (g/cm ³)	1,5
pH	0,54
pH à 1% dans l'eau	2,2
Aspect	Liquide - incolore Solution aqueuse à 50%

Tableau n° 7 : Caractéristiques du monoaluminium phosphate

Dans un premier temps, nous avons vérifié la passivité du cuivre vis à vis du budapur acide. Les essais effectués à l'aide d'un corrographe Tacussel, ont montré que le budapur ne devrait pas entrainer de corrosion vis à vis du cuivre lors de l'imprégnation.

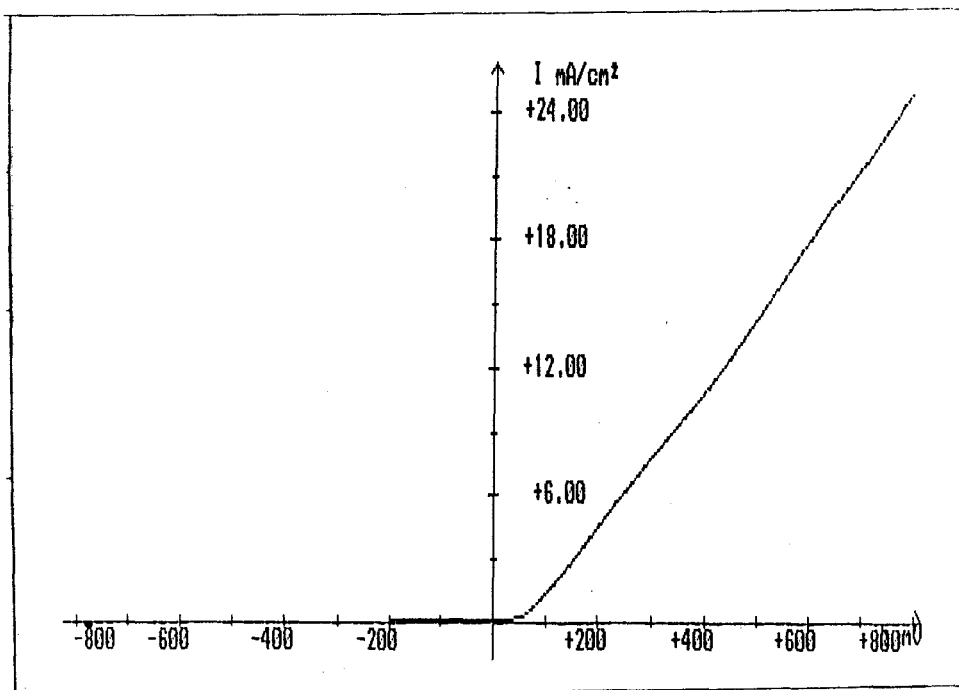


Fig. n°16 bis : Courbe intensité/potentiel

- *La magnésie*

Deux types de magnésie ont été utilisés tout d'abord, lors de l'étude :

- . la magnésie légère à l'état brut (produit commercial) non traitée
- . la même magnésie calcinée à 1250°C pendant 4 heures.

Caractéristiques	Magnésie (MgO)	
	A l'état brut	Calcinée à 1250°C 4 heures
Fournisseurs référence	Merck 5862	
Pureté	98 - 100,5	
Structure cristalline	Cubique + Hexagonal	Cubique
Densité (g/cm ³)	2,55	3,75
Distribution granulométrique	80% < 20μm	
Surface spécifique (m ² /g)	88	8,1
Perte en poids (%) déterminée par A.T.G.	21,6	1,6
Intervalle de T°	[0-650° C]	[0-400°C]

Tableau n° 8 : Caractéristiques de l'oxyde de magnésium (MgO)

La magnésie légère commercialisée est en fait constituée d'un mélange d'hydroxyde de magnésium Mg(OH)₂ et de MgO. Par diffraction X à haute température (fig. n°17), nous observons de l'ambiante jusque 395°C, la présence de ces deux composés. Au delà l'hydroxyde se décompose pour donner la magnésie seule.

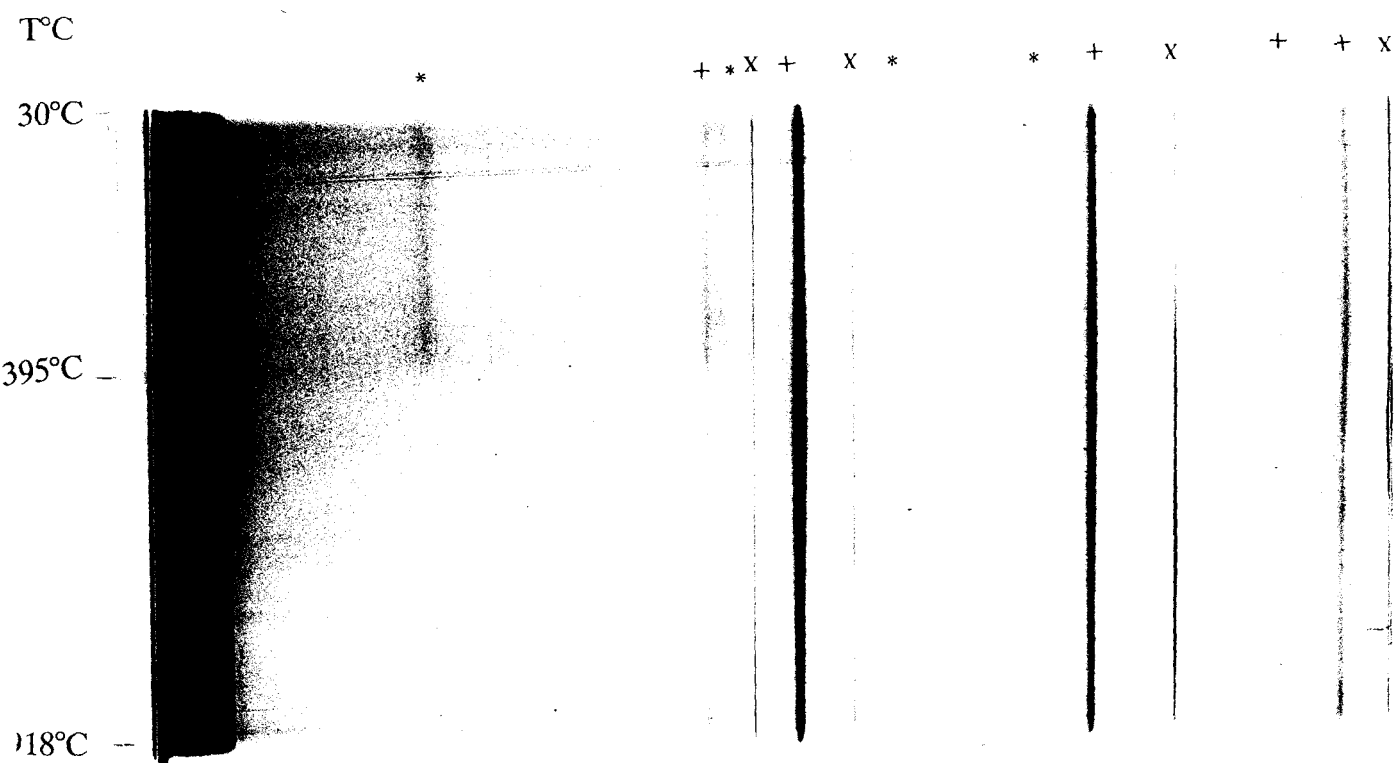


Fig.n°17 : Diagramme de diffraction X haute température de la magnésie légère à l'état brut (x : grille de platine, * : Mg(OH)₂, + : MgO).

- L'alumine

Caractéristiques	Al ₂ O ₃		
	Al ₂ O ₃ γ	Al ₂ O ₃ α	Al ₂ O ₃ .3H ₂ O
Fournisseurs	Merck	Aldrich-chimie	Lambert Rivière
Références	1095 Tonerde		SH5
Structure cristalline	Trigonal + cubique	Trigonal	Monoclinique
Densité (g/cm ³)	3,31		2,42
Distribution granulométrique	10 μ m < Φ < 150 μ m	Φ < 10 μ m	100% < 2 μ m
Surface spécifique (m ² /g)	106,5	0,72	5
Perte en poids (%) déterminée par A.T.G.	5,1	0	35
Pureté (%)		99,8%	

Tableau n° 9 : Caractéristiques des différentes alumines testées

L'alumine γ réf Merck, n'est pas pure, son diagramme de diffraction X présente un mélange d'alumine γ et α .

Le diagramme de diffraction X de l'alumine hydratée présente également des impuretés. Pour Al₂O₃ α , les raies correspondent aux données de référence (Al₂O₃ α J.C.P.D.S. n° 10173).

La microscopie électronique à balayage a permis l'étude de la morphologie des poudres. Ces micrographies sont présentées (fig.n° 18, 19 et 20).



Fig.n° 18 : Photo au MEB de l'alumine γ Tonerde



Fig.n° 19 : Photo au MEB de l'alumine α (Aldrich - chimie)

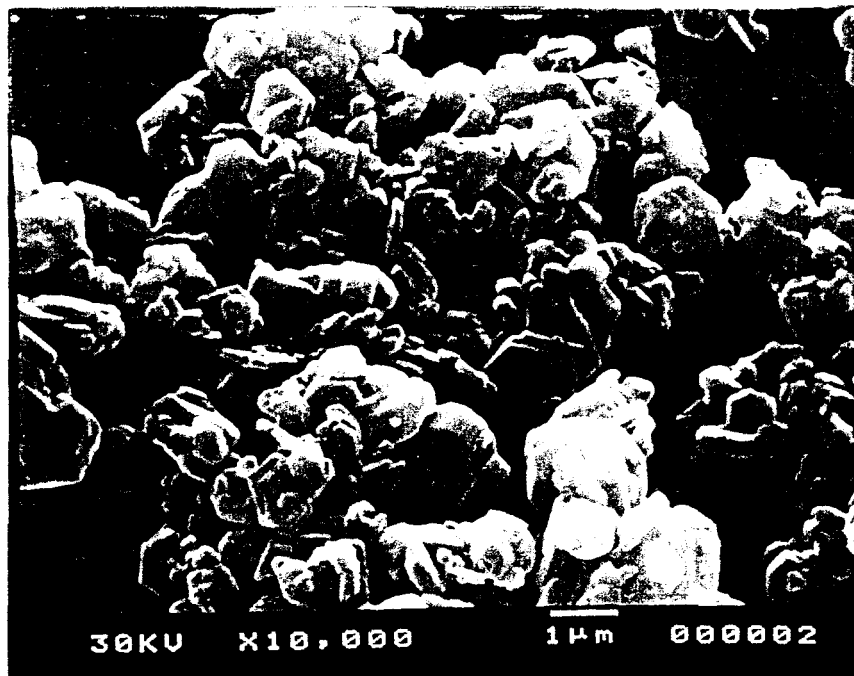


Fig.n° 20 : Photo au MEB de Al₂O₃·3H₂O (Lambert Rivière)

On peut observer sur ces différentes micrographies des différences de morphologie importantes suivant la variété de la poudre notamment au niveau taille et forme des cristaux. Les alumines calcinées sont composées, comme le montrent les photos, d'agglomérats de particules qui sont à leur tour composés de cristaux primaires.

b) Essais de synthèse

Notre premier objectif a été de cerner la composition idéale à partir d'alumine, de magnésie et de MAP pour obtenir un matériau précurseur de l'isolation électrique sous une forme "liquide", et présentant une prise en masse à température ambiante.

Utilisant des données similaires dans la bibliographie (68), nous sommes partis d'un rapport Al₂O₃ /MgO fixé à 2,31, et avons fait varier la quantité de MAP pour différents types d'alumine et de magnésie. Le tableau n°10 indique les différents essais effectués. Ces points ont été reportés sur le diagramme ternaire MgO-Al₂O₃-MAP (fig. n°21).

Le signe \ominus représente une réponse positive au critère de prise en masse et de tenue en température, le signe + une réponse positive à la prise en masse et le signe - aucune prise en masse.

n°	MAP %	Al ₂ O ₃ %	MgO %	Matières premières utilisées			
				MgO brute Al ₂ O ₃ γ	MgO traitée** Al ₂ O ₃ γ	MgO traitée Al ₂ O ₃ α	MgO traitée Al ₂ O ₃ .3H ₂ O
1	83,33	11,63	5,04	-	-	-	-
2	76,96	16,09	6,95	-	-	-	-
3	71,43	19,95	8,62	-	+	+	+
4	66,67	23,27	10,06	-	+	+	+
5	62,41	26,24	11,35	-	\ominus	\ominus	\ominus
6	58,91	28,68	12,41	-	\ominus	\ominus	\ominus
7	55,46	31,09	13,45	-	\ominus	\ominus	\ominus
8	52,68	33,04	14,28	-	\ominus	\ominus	\ominus

Tableau n°10 : formulation des différentes compositions testées et réponse obtenue

* Les proportions sont données en % massique.

** MgO calcinée à 1250°C pendant 4 H

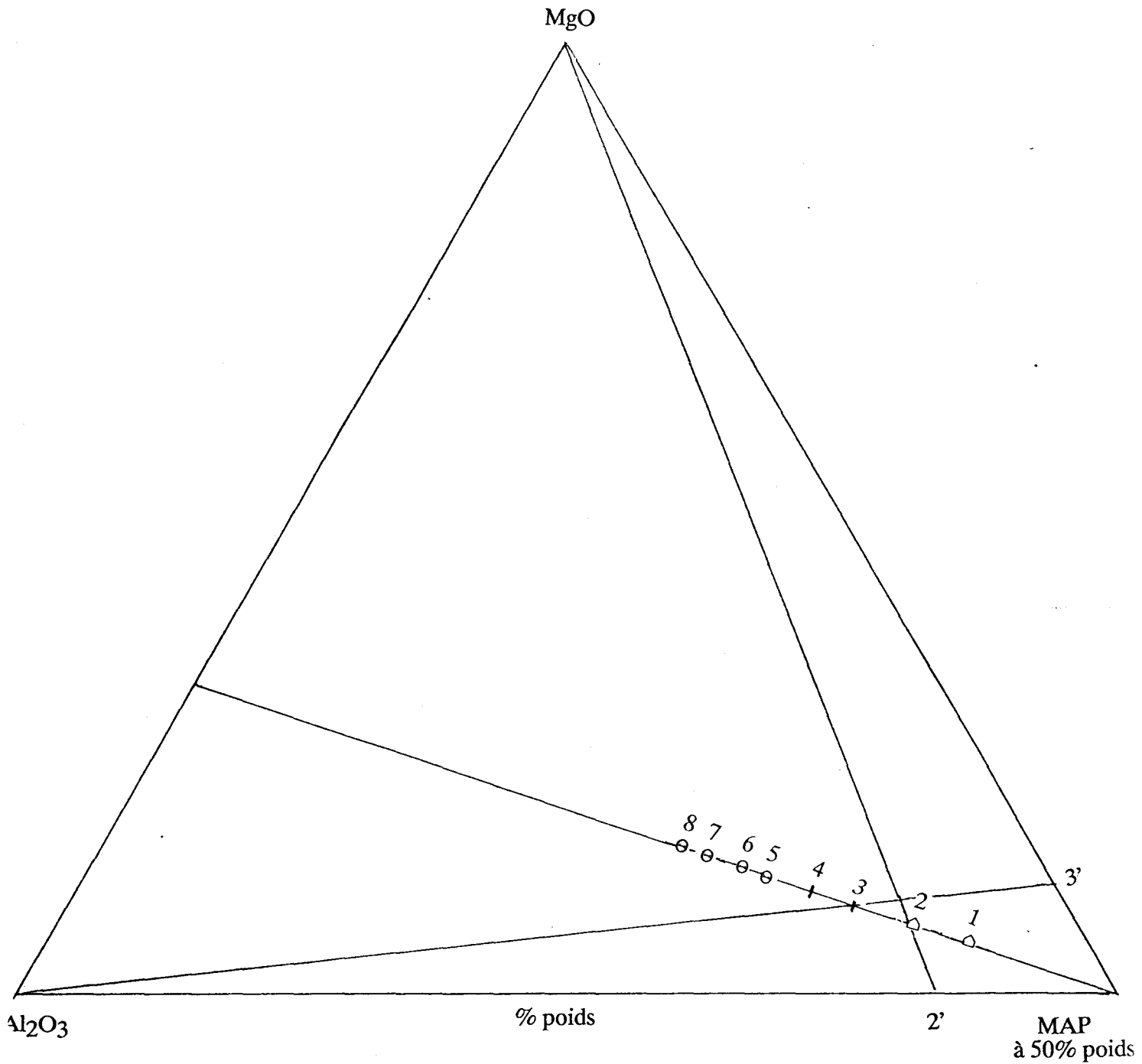


Fig.n° 21 : Situation dans le diagramme ternaire MgO-Al₂O₃-MAP des différentes formulations étudiées, et réponse obtenue

⊖ Prise en masse et tenue en température

△ Aucune prise en masse

+ Prise en masse

Bien que la littérature préconisait l'utilisation d'une magnésie calcinée, nous avons dans un premier temps pour des raisons de coût des matières premières, testé la magnésie à l'état brut. Pour toutes les compositions, on observe une réaction exothermique violente qui se traduit par la formation de "grumeaux" et de mélange non homogène.

Dans un deuxième temps, nous avons effectué les essais avec la magnésie calcinée à 1250°C pendant 4 heures. Le tableau n°10, montre qu'aucune prise en masse n'est observée pour les deux premières compositions. La phase liquide est trop importante, et les échantillons sont encore "mous" et "collants" au bout de quelques jours. Par contre, on obtient une prise en masse à température ambiante après quelques minutes à partir de la composition n° 3, et ceci quelque soit le type d'alumine utilisé (α , γ , ou alumine hydratée).

L'augmentation de la teneur en matière sèche, semble à priori influencer favorablement les propriétés finales (notamment porosité, état de surface, dureté, compacité, tenue en température...).

En corollaire, elle présente aussi deux inconvénients majeurs pour l'utilisation industrielle de la technique sous vide et pression : l'augmentation de la viscosité, et le problème de la stabilité physico-chimique.

En effet, dans l'utilisation projetée, la barbotine devrait posséder les caractéristiques suivantes :

- posséder une viscosité suffisamment faible ($\eta < 400$ cpoises) afin d'épouser rapidement les bobinages et pénétrer à coeur.
- être liquide durant un laps de temps suffisamment long pour permettre l'imprégnation.

Afin de prendre en compte cette double nécessité, une attention particulière a été portée sur l'étude de la viscosité.

II.3.1.2 Contraintes de viscosité et de prise en masse

Pour mesurer les viscosités de nos barbotines, nous avons utilisé un viscosimètre à cylindres coaxiaux (Haake Rotovisco), constitué d'un cylindre fixe (stator) et d'un cylindre

mobile (rotor) de même axe vertical et suspendu à un ressort (fig.n°22). Les deux cylindres sont séparés par un espace annulaire destiné à recevoir le fluide.

La vitesse du rotor est contrôlée électroniquement ainsi que la déformation du ressort qui résulte de l'opposition du fluide à l'écoulement. La résistance du mélange cisailé engendre sur le cylindre mobile un couple dont la valeur est liée à la viscosité du produit .

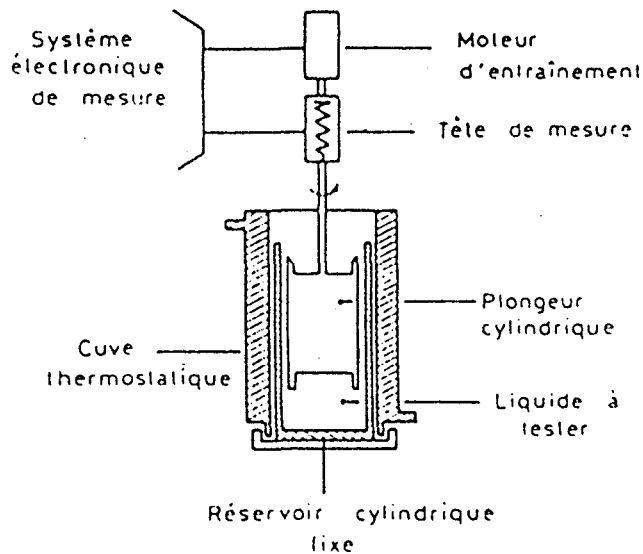


Fig.n° 22 : viscosimètre à cylindres coaxiaux

Afin d'obtenir des résultats de viscosité reproductibles, il a été nécessaire de se fixer un protocole expérimental .

Le schéma synoptique représenté ci-après, indique les différentes opérations successives pour l'essai de viscosité (fig.n° 23).

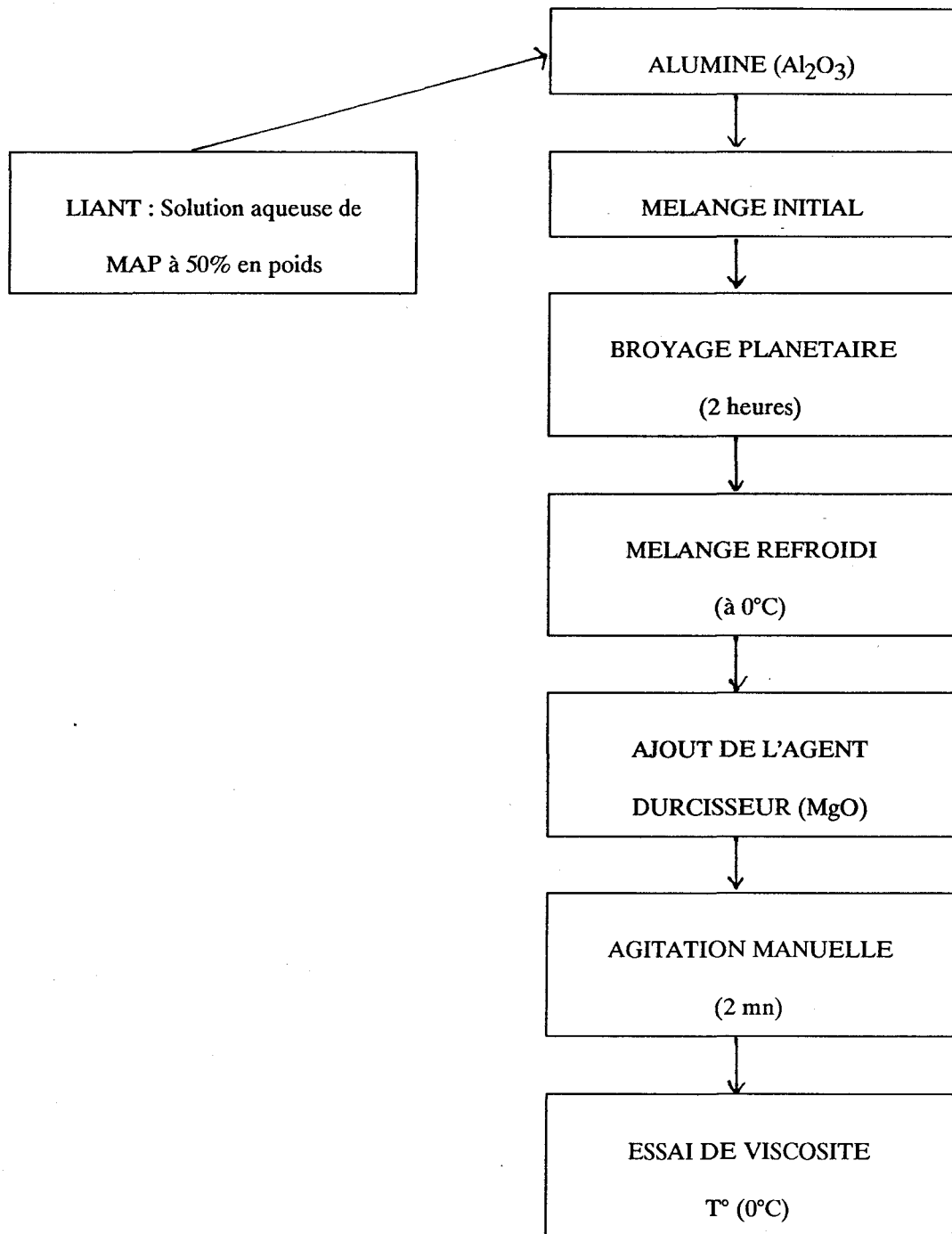


Fig.n° 23 : Schéma synoptique de l'essai de viscosité

Nous avons commencé par l'étude du mélange de la composition n° 2 (fig.n° 21, tableau n° 10), ne présentant pas de prise en masse à température ambiante, car trop dilué et donc plus "fluide" que les autres. Dans un premier temps, l'agent durcisseur MgO n'a pas été ajouté (composition 2', fig.n°21).

Les essais de viscosité ont tous été effectués à 0°C, pour retarder la cinétique de prise. Les valeurs de viscosité ainsi que les évolutions de viscosité en fonction du gradient de vitesse pour les différentes alumines, sont données respectivement au tableau n° 11, et fig.n°24.

Pour des besoins de comparaison, la courbe de viscosité est également représentée pour la solution de phosphate d'aluminium.

Composition 2'	ALUMINES			
% poids Al ₂ O ₃ : 17,29% MAP : 82,71%	Al ₂ O ₃ α	Al ₂ O ₃ γ	Al ₂ O ₃ .3H ₂ O	Solution MAP
Viscosité (cpoises)	303	696	994	167

Tableau n°11: Résultats de viscosité pour la composition 2' (T°= 0°C, gradient de vitesse 100 s⁻¹)

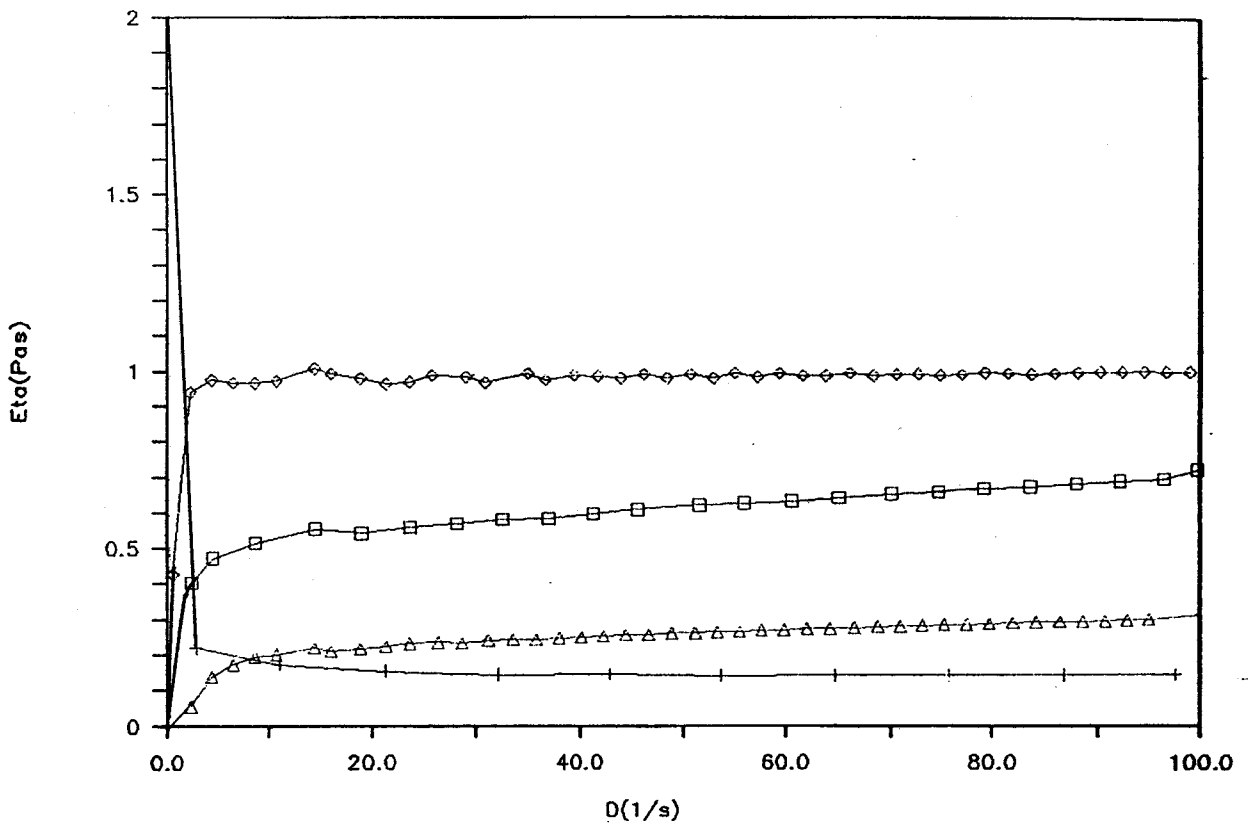


Fig. n° 24 : Résultats des courbes de viscosité pour la composition 2' en fonction du gradient de vitesse, pour les différentes aluminés.

+ MAP, \blacktriangle MAP + Al₂O₃ α Aldrich, \square MAP + Al₂O₃ γ Merck, \blacklozenge MAP + Al₂O₃ · 3H₂O

Ces résultats montrent que les mélanges ainsi préparés dépassent le seuil de viscosité; excepté celui réalisé à partir de l'alumine α . Dans ce cas, lorsqu'on ajoute la magnésie la viscosité passe à 3300 cpoises au bout de 7 mn (fig n°25 et n°26).

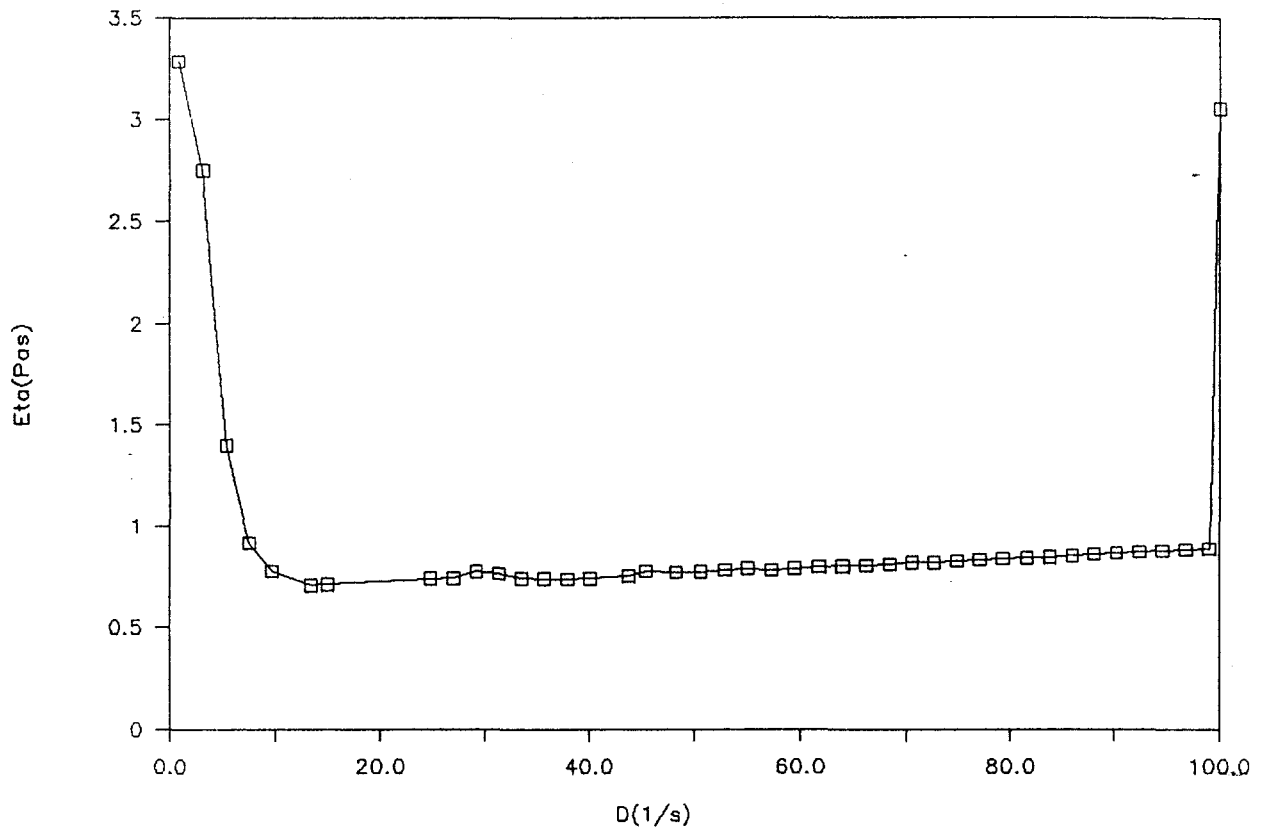


fig.n°25 : Courbe de viscosité de la composition n° 2 en fonction du gradient de vitesse

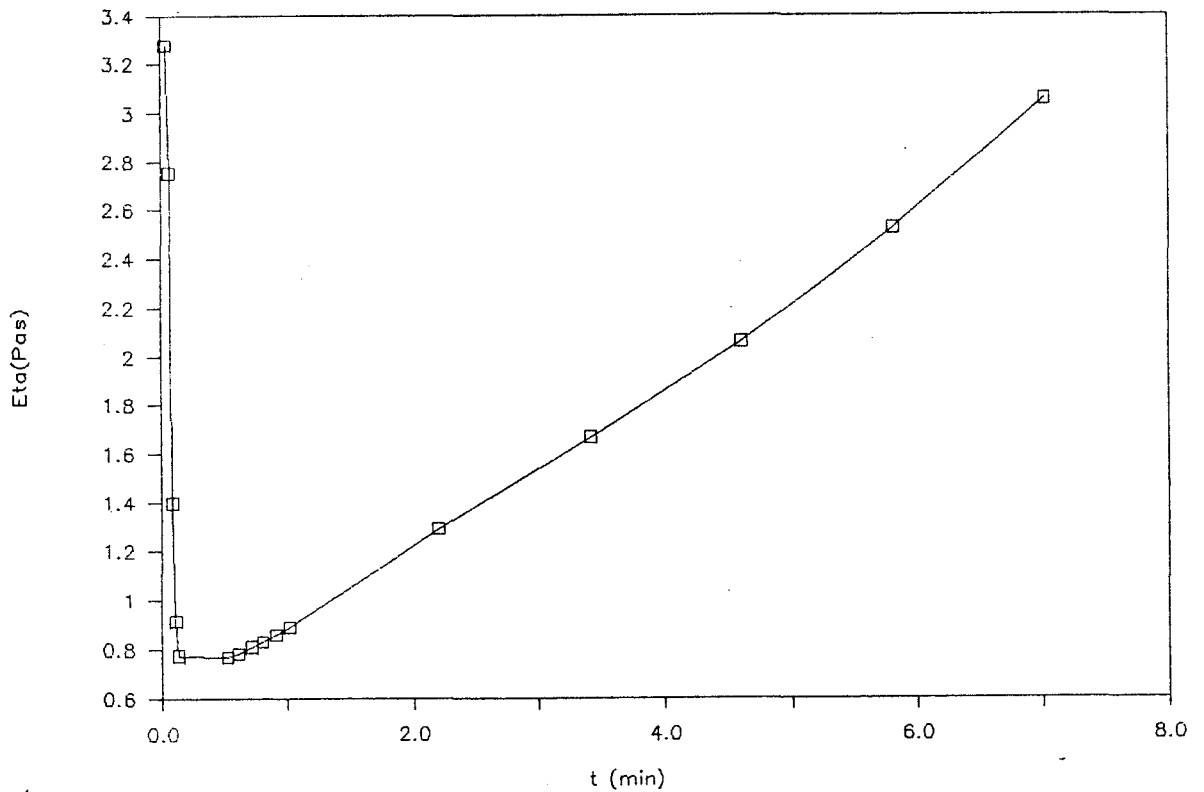


Fig.n° 26 : Courbe de viscosité de la composition n° 2 en fonction du temps (gradient de vitesse 100 s^{-1})

Rappelons que le pourcentage en matière sèche trop faible pour cette composition ne permettait pas la prise en masse. Un pourcentage en matière sèche supérieur ne fera qu'accroître la viscosité !

Le pourcentage de matière sèche est défini par le rapport pondéral de poudre d'oxyde sur la masse totale de l'échantillon. Afin de remédier à ce problème, nous avons étudié quatre orientations :

- l'ajout de dispersant
- l'influence des caractéristiques et l'optimisation de la magnésie
- l'influence des retardateurs
- l'introduction de diluant.

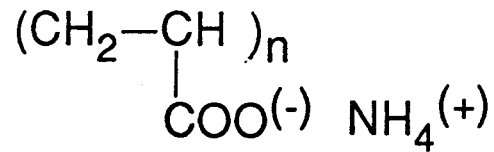
- L'ajout de dispersant :

Les dispersants sont généralement inclus afin d'obtenir des suspensions stables avec une concentration en poudre élevée. Deux modèles sont proposés pour expliquer l'action des dispersants : le modèle électrostatique de répulsion de charges et le modèle de répulsion stérique.

Bien qu'il puisse y avoir combinaison de ces deux mécanismes, c'est le second modèle qui est généralement utilisé pour la compréhension de la dispersion et de la stabilité. L'extrémité de la chaîne de la molécule de dispersant vient s'adsorber à la surface des grains de poudre, la particule s'entoure d'un réseau polymérique apportant une bonne dispersion en empêchant l'attraction des particules entr'elles. Ces phénomènes se traduisent par une diminution des interférences entre les particules et par conséquent par une diminution de la viscosité.

La bibliographie montre l'efficacité du Darvan C pour la dispersion de diverses poudres en milieu aqueux : Al_2O_3 (69) et PbO , ZrO_2 , TiO_2 (70).

Le Darvan C est un défloculant industriel de type polyacrylate d'ammonium de formule :



Des essais comparatifs de viscosité ont été réalisés sur les compositions 2 et 2' avec différentes teneurs en dispersant. Nous avons ajouté le dispersant dans la solution aqueuse de phosphate d'aluminium, avant de reprendre le schéma synoptique de préparation signalé à la Fig.n° 23. Les résultats expérimentaux obtenus sur la viscosité des suspensions en fonction du % de Darvan C (déterminé par rapport à la matière sèche) sont repris dans le tableau n° 12 et Fig n°27,28 pour la composition 2', et le tableau n° 13 et Fig n° 29 pour la composition 2.

Taux de Darvan C %	Composition 2' % MAP : 82,71 % Al ₂ O ₃ α : 17,29 viscosité (cpoises)
sans	303
0,5	282
1,7	127
3,0	205
6,0	284
10,0	296

Tableau n°12 : Résultats de viscosité de la composition 2' pour différents taux de Darvan C à 0°C, et pour un gradient de vitesse 100 s⁻¹

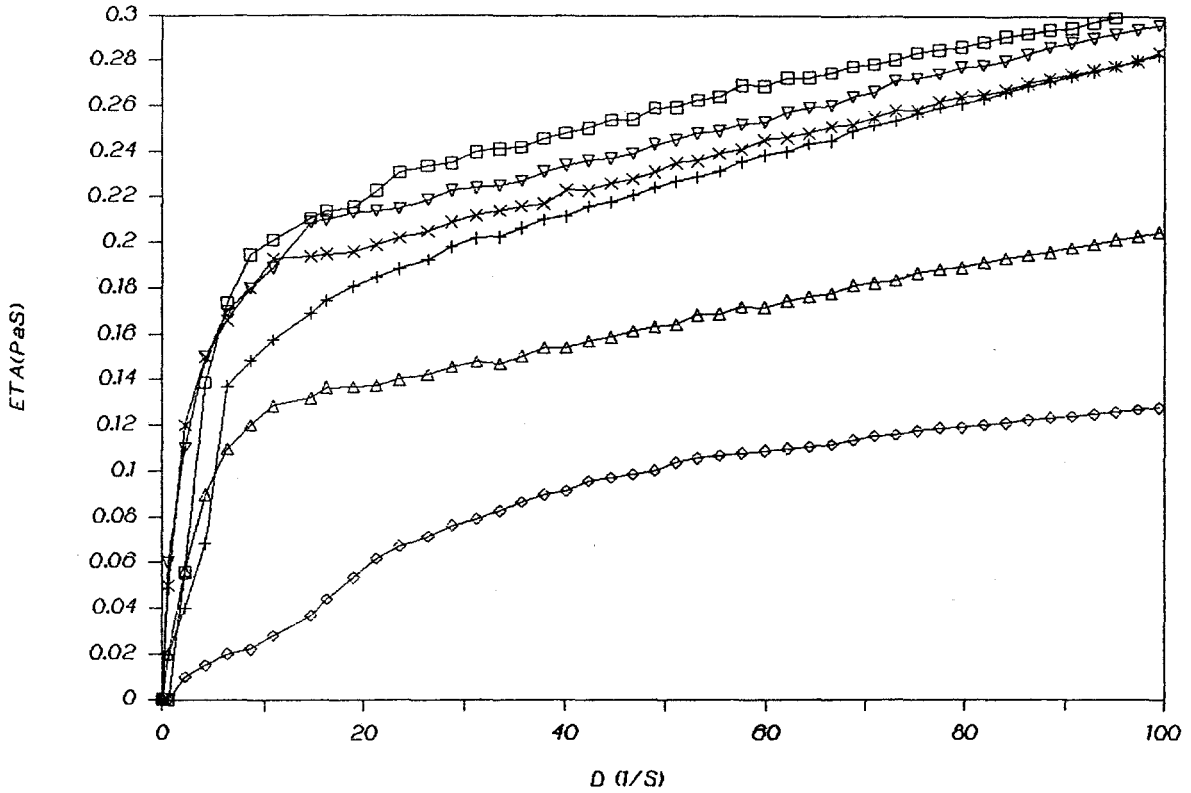


Fig.n° 27 : Evolution de la viscosité de la composition 2' en fonction du gradient de vitesse pour différents taux de Darvan C

□ sans, + 0,5% DC, ◆ 1,7% DC, Δ 3,0% DC, × 6,0% DC, ▽ 10,0% DC

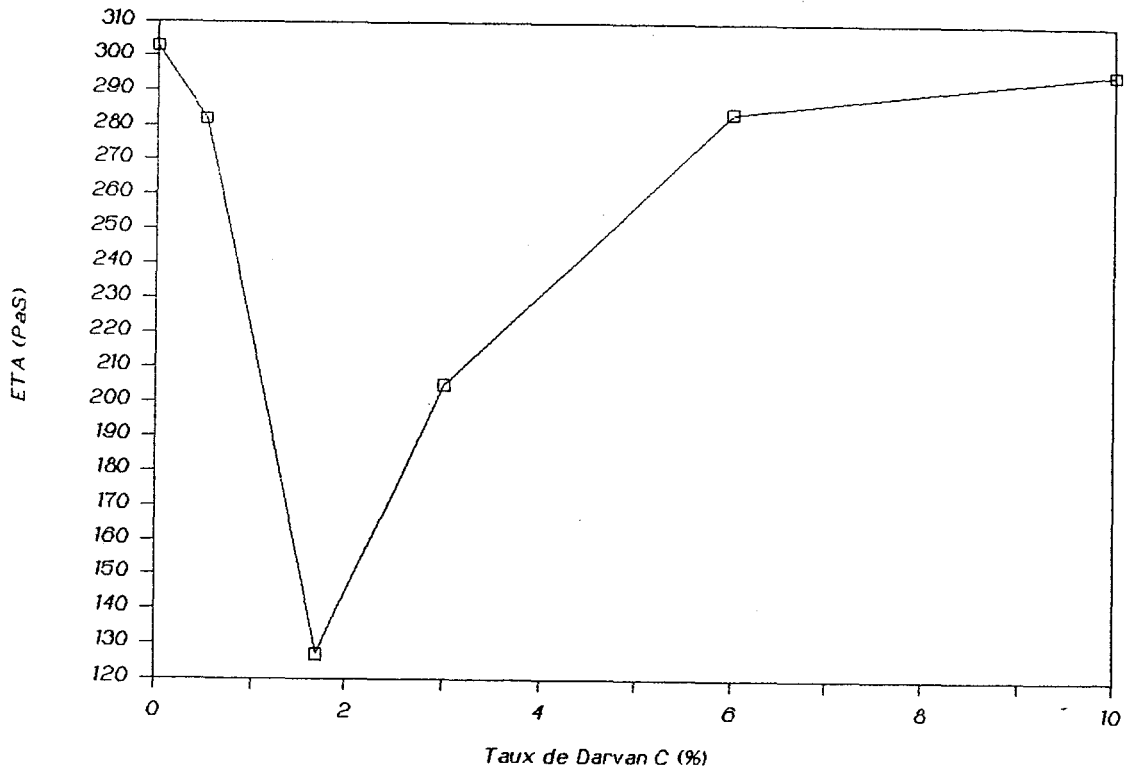


Fig.n°28 : Evolution de la viscosité de la composition 2' en fonction du taux de Darvan C (gradient de vitesse 100 s^{-1} , $T^\circ = 0^\circ\text{C}$)

Taux de Darvan C %	Composition 2 % MAP : 76,96 % Al ₂ O ₃ α : 16,09 % MgO : 6,96
sans	3200 cpoises au bout de 7 mn
0,37	3200 cpoises au bout de 22 mn
1,30	3200 cpoises au bout de 25 mn
2,25	3200 cpoises au bout de 37 mn
4,5	3200 cpoises au bout de 34 mn
7,50	3200 cpoises au bout de 12 mn

Tableau n°13 : Résultats de viscosité de la composition 2 pour différents taux de Darvan C (gradient de vitesse 100 s^{-1} , $T^{\circ}=0^{\circ}\text{C}$)

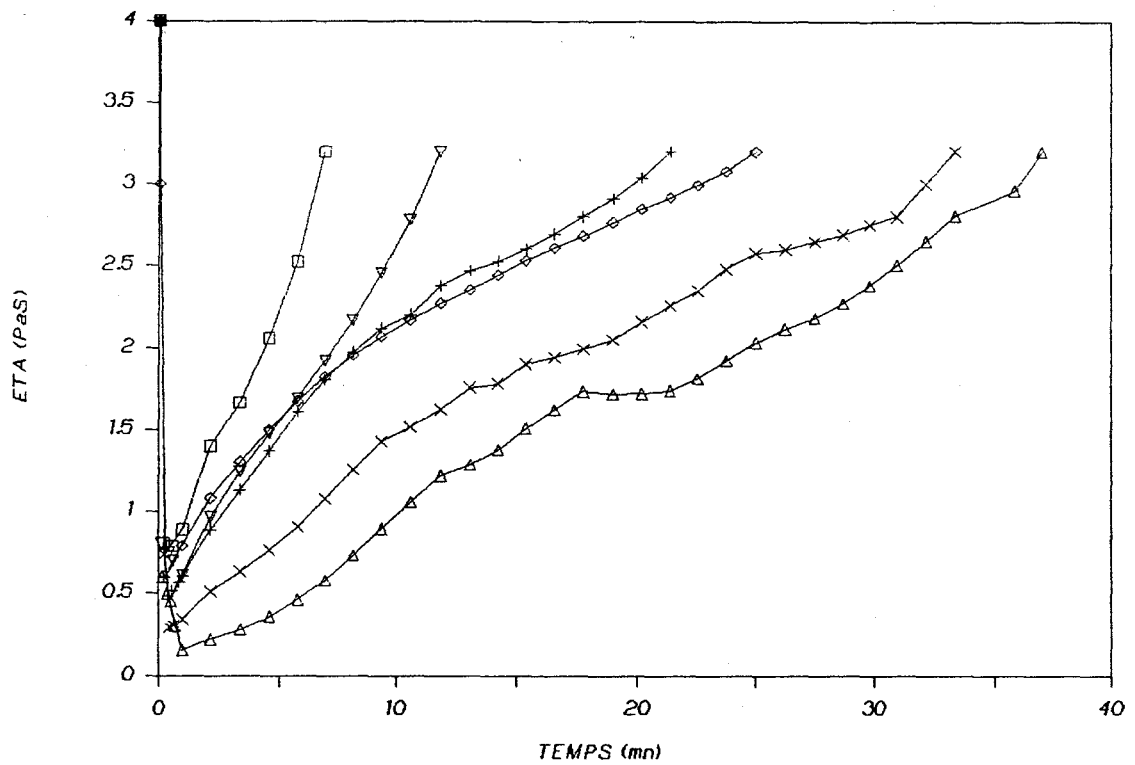


Fig.n°29 : Courbes de viscosité de la composition 2 en fonction du temps pour différents taux de Darvan C (gradient de vitesse 100 s^{-1} , $T^{\circ}=0^{\circ}\text{C}$)

□ sans, + 0,37% DC, ♦ 1,30% DC, Δ 2,25% DC, × 4,50% DC, ▽ 7,50% DC

La figure n° 28 indique que le Darvan C possède un bon pouvoir dispersant de l'alumine dans la solution aqueuse de phosphate d'aluminium et qu'une quantité d'environ 1,7% de dispersant suffit à l'obtention d'une viscosité minimale. En effet, la viscosité diminue de plus d'un facteur 2 pour un taux de Darvan C équivalent à 1,7%. On observe au delà de cette valeur, une augmentation de la viscosité qui peut être attribuée à un pontage de molécules.

La figure n°29 montre que la viscosité de la composition 2 augmente très vite en fonction de la durée de maintien, quelque soit le taux de Darvan C introduit. Néanmoins, on constate que la viscosité évolue plus lentement en fonction du temps, lorsque le dispersant est présent.

Les meilleurs résultats sont obtenus pour un taux de Darvan C équivalent à 2,25%. Pour des pourcentages plus importants, l'évolution de la viscosité est plus rapide, ce phénomène peut également s'expliquer par un pontage de molécules.

Les mesures de viscosité font apparaître un taux optimal de Darvan C pour obtenir une viscosité plus faible et une évolution de la viscosité en fonction du temps plus lente, mais celle-ci demeure encore élevée, et la réaction trop rapide.

Le facteur qui en première approximation apparaît influencer le plus l'évolution de la viscosité ou encore la cinétique de prise, est la granularité de l'oxyde de magnésium.

- l'influence des caractéristiques et l'optimisation de la magnésie :

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, le choix de la magnésie revêt une importance considérable. Afin de déterminer la qualité la mieux adaptée, diverses nuances de poudres commerciales ont été collectées et leurs caractéristiques physico-chimiques déterminées. Les résultats sont résumés dans le tableau n°14.

Fournisseurs MgO références	Merck 5862	Merck 5862 calciné 1250°C 4h	Prolabo 250061293	Cableries de Lens HA blanc	Baikowski Baikalox M30
Pureté chimique	98-100,5	98-100,5	96	96,5	99-96
Densité	2,55	3,75	3,46	3,55	3,36
Surface spécifique BET (m ² /g)	88	8,1	4,5	0,96	22,6
Perte en poids %	21,6	1,6	8,4	0,04	2,01
Distribution granulométrique	80% <20µm		100% <10µm	87% <180µm	100% <6µm
Analyse chimique %	Cl ⁻ < 0,15 SO ₄ ²⁻ < 0,5 Pb < 0,002 As < 0,0003 Ca < 1 Fe < 0,05 Cu < 0,0005 Zn < 0,0025		Métaux lourds: 0,001 Fe ²⁺ : 0,005 Ba ⁺ Sr: 0,005 Ca ²⁺ : 0,05 Zn ²⁺ : 0,005 Na ⁺ : 0,2 K ⁺ : 0,005 Cl ⁻ : 0,01 SO ₄ ²⁻ : 0,02 N: 0,0020 carbonates: 1,5 As: 0,00005	SiO ₂ : 1,7 CaO: 1,1 Al ₂ O ₃ : 0,4 Fe ₂ O ₃ : 0,06	

Tableau n°14 : Caractéristiques des poudres commerciales MgO

Les caractéristiques physico-chimiques de la poudre MgO en provenance de chez Merck sont à nouveau répertoriées dans le tableau n°14.

La morphologie de ces poudres est analysée au MEB, ces macrographies sont présentées sur les Fig. n°30, 31, 32, 33, 34.

On peut observer sur ces diverses macrographies des différences de morphologie importantes suivant la provenance de la poudre MgO. Le traitement thermique à 1250°C pendant 4 heures de la poudre de MgO référence Merck a affecté la texture du grain. Nous discernons à présent les cristaux primaires.

Fournisseur : Merck

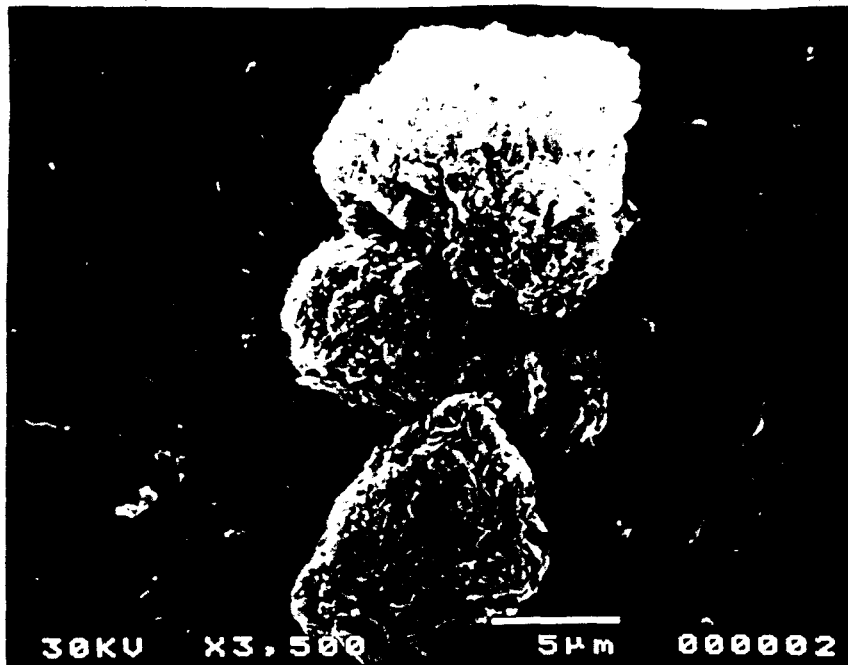


Fig.n°30 : Photo au MEB de MgO (état brut)

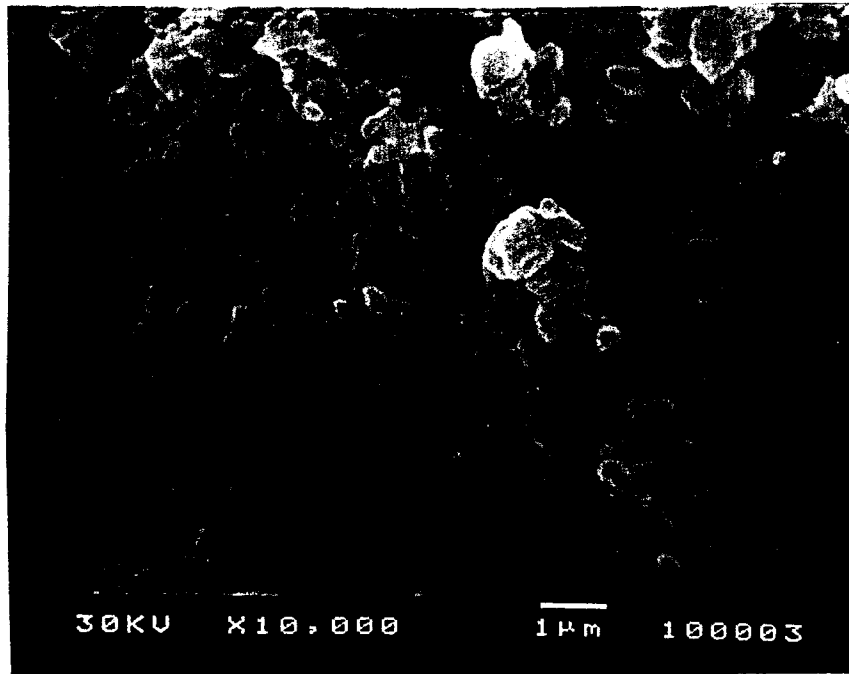


Fig.n°31 : Photo au MEB de MgO calcinée à 1250°C pendant 4 heures

Fournisseur : Prolabo

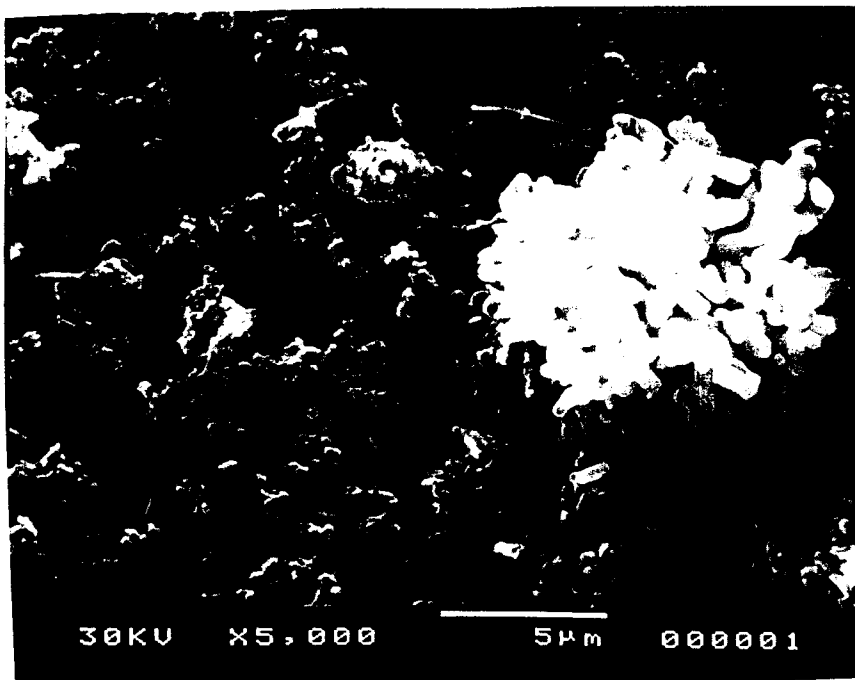


Fig.n°32 : Photo au MEB de MgO référence 250061293

Fournisseur : Cableries de Lens

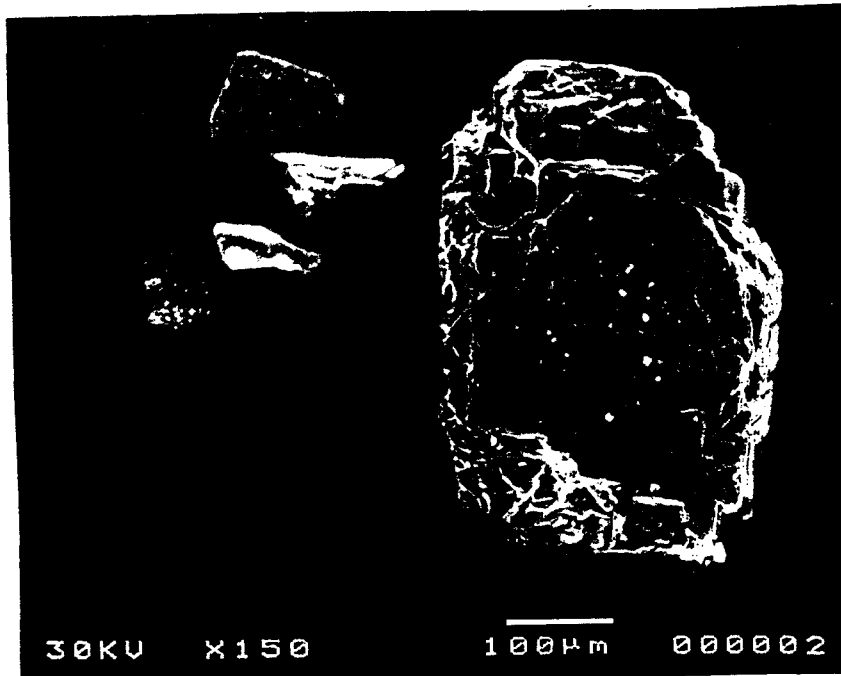


Fig.n°33 : Photo au MEB de MgO réf HA blanc

Fournisseur : Baikowski

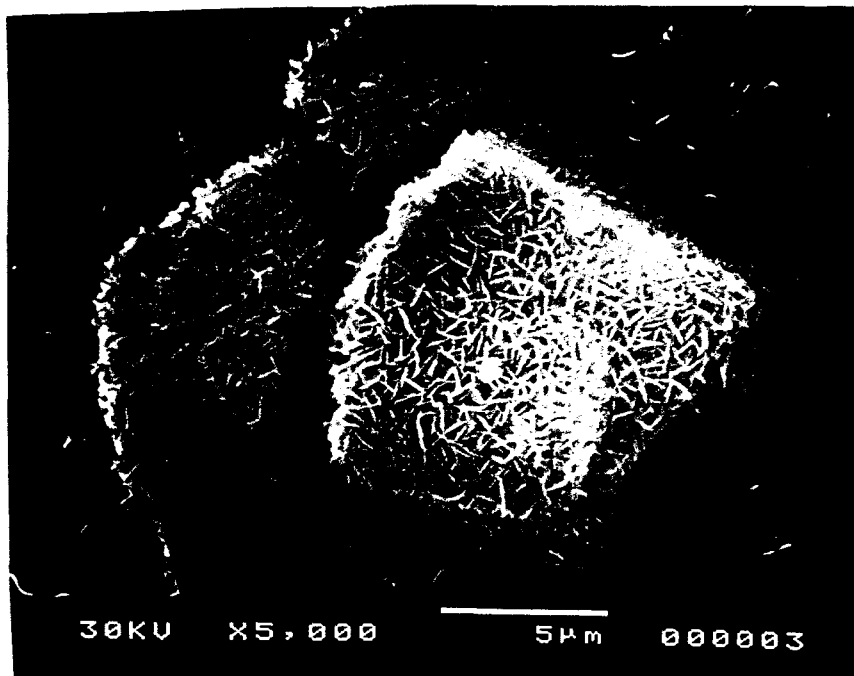


Fig.n°34: Photo au MEB de MgO réf Baikalox M30

Pour sélectionner l'oxyde de magnésium, nous avons fait réagir la solution aqueuse de phosphate d'aluminium avec les différentes poudres d'oxyde de magnésium à 0°C.

Les critères qui ont dicté le choix, par extrapolation des proportions respectives minimales de prise en masse (zone des points 2 et 3 Fig. n°21, % MAP à 50% : 90,91, % MgO : 9,09) sont:

- 1) la formation d'une pâte homogène
- 2) pas de démixion du système .

Les essais que nous avons effectués avec la magnésie "HA blanc", "Baikalox M30", et la magnésie "5862" à l'état brut, n'ont pas donné de mélange homogène. Dans le premier cas, il y a sédimentation de l'oxyde de magnésium avant que la réaction de prise ne soit terminée. Dans les deux autres cas, les magnésies sont tellement réactives qu'il est impossible d'obtenir un mélange homogène (formation de "grumeaux"). Dès l'introduction de la magnésie, on observe une réaction exothermique instantanée.

Les meilleurs résultats sont obtenus pour la magnésie "Merck" calcinée à 1250°C pendant 4 heures, et la magnésie "Prolabo", c'est à dire pour les qualités présentant les surfaces spécifiques les plus faibles.

Ces deux derniers mélanges ayant donné après réaction des produits mous et "collants", nous avons décidé par conséquent d'optimiser la quantité de magnésie pour obtenir des échantillons durs.

La composition retenue pour les deux qualités de magnésie est :

% MAP à 50% : 89,30

% MgO : 10,70

Celle-ci est représentée dans le diagramme ternaire (Fig.n°21) sous le n°3'. Le comportement rhéologique est étudié par mesure de viscosité pour tenir compte des caractéristiques de prise de la pâte (Fig.n°35). Les magnésies sélectionnées pour ces essais, sont la magnésie en provenance de "Prolabo" et la magnésie "Merck" calcinée à 1250°C pendant 4 heures.

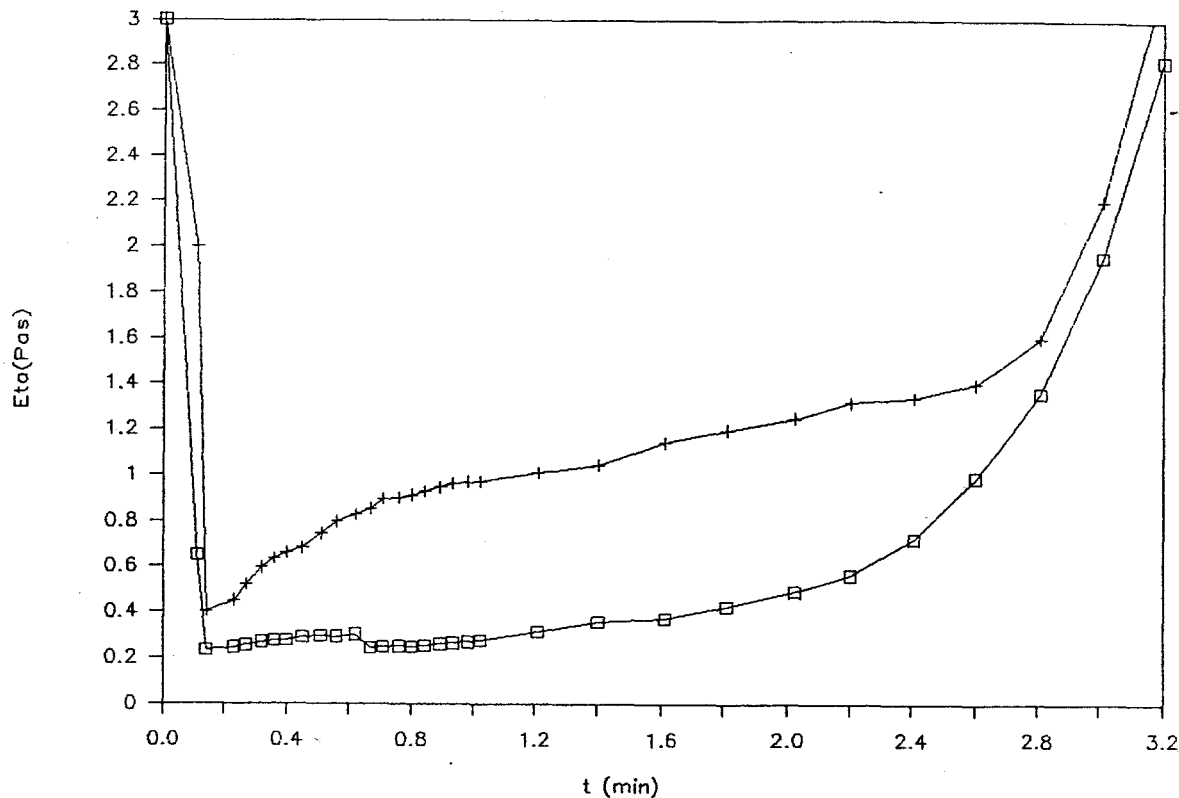


Fig.n°35 : Comportement rhéologique du mélange MAP et magnésie (gradient de vitesse 100 s^{-1} , $T^\circ = 0^\circ\text{C}$)

□ MgO prolabo, + MgO "Merck" calcinée à 1250°C 4h

On voit que les deux mélanges présentent une ouvrabilité limitée, c'est à dire une durée de stabilité physico-chimique et un temps de prise ($t < 3 \text{ mn}$) faibles. La température de maintien du mélange à 0°C , ne suffit pas à retarder le phénomène de prise. C'est pourquoi nous avons recherché des produits susceptibles de retarder la réaction d'environ 4 heures (4 heures étant la durée actuellement nécessaire pour un cycle d'imprégnation classique des moteurs).

- l'influence des retardateurs :

Asok. K. Sarkar (71) cite une liste de retardateurs, utilisés pour contrôler la cinétique de réaction et le temps de prise dans les ciments à base de phosphate :

- 1) le chlorure de sodium,
- 2) les fluorures, les silico-fluorures, les acides fluorés des alcalins, des métaux alcalino-terreux, et d'ammonium qui peuvent être solubles à un degré appréciable.
- 3) l'acide borique, les sels boriques des métaux alcalins
- 4) les esters de l'acide borique tels que les trialkoxyborates et triaryloxyborates.

L'incorporation de ces retardateurs augmente la résistance en compression. Sugama et Kuckaka (72,73) ont étudié le système magnésie-diammonium phosphate-eau et le système magnésie-polyphosphate d'ammonium-eau, et proposent une explication du retard dans le mécanisme de prise par le Borax.

Les produits de la réaction entre la magnésie et l'acide d'ammonium phosphate sont initialement un gel amorphe hydraté ou un complexe de phosphate de magnésium, jusqu'à ce que le gel cristallise lentement pour former la phase struvite ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

L'effet retardateur provoqué par les borates provient probablement de la formation d'un film en surface de composition $\text{Mg}^{2+}\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ autour des grains de magnésie. En effet quand le borax est mélangé au système, celui-ci se dissocie dans la solution aqueuse en ions $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ qui réagissent avec les cations Mg^{2+} , accepteurs d'anions. Ce film est détruit progressivement par la présence d'autres cations Mg^{2+} provenant de la dissociation de la magnésie.

Si les fluorures et les silico-fluorures retardent la réaction par le même mécanisme, Asok. K. Sarkar (71) a trouvé qu'ils étaient moins efficaces car les composés magnésium-fluorures/fluorosilicates sont plus solubles que les composés magnésium-borates.

Nous avons dans notre étude testé les retardateurs suivants : le chlorure de sodium (NaCl), le fluorure de potassium (KF), le silico-fluorure (Si_2F_6 à 31%), le fluorure d'ammonium (NH_4F), l'acide borique (H_3BO_3), et le borate de sodium ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Ces retardateurs ont été ajoutés au départ à la solution aqueuse de phosphate d'aluminium, puis les autres constituants ont été introduits selon le schéma proposé à la Fig.n°23, de façon à obtenir la composition 3. Ces tests ont été respectivement conduits pour

deux quantités de retardateurs 1% et 5% en poids par rapport à la quantité de phosphate d'aluminium.

Nous avons alors constaté qu'ils ne ralentissaient pas la réaction de façon significative (quelques minutes), pour cette raison aucune étude viscosimétrique n'a été entreprise.

Un brevet concernant les ciments basés sur le système magnésie-polyphosphate d'ammonium-eau (74) stipule que l'ajout de 20% en poids de borax par rapport au poids de polyphosphate d'ammonium, retarde la réaction jusqu'à 20 mn au lieu de 3 mn. Nous n'avons pas testé de telles teneurs en retardateurs susceptibles de modifier considérablement le système physico-chimique en présence. Par contre nous avons envisagé, l'introduction de diluants.

-Introduction de diluants:

Les premiers essais ont été réalisés avec l'eau, mais la tenue mécanique médiocre des échantillons préparés à partir de différentes dilutions nous a amenés à abandonner rapidement ce diluant.

Les autres essais ont été effectués avec des diluants plus volatils tels que l'acétone, le chloroforme, l'éthanol, le tétrachlorure de carbone, l'éther de pétrole et le méthanol. Pour tous ces diluants, on observe une incompatibilité avec la solution aqueuse de phosphate d'aluminium. Ils présentent soit une immiscibilité, soit une réaction de précipitation.

Le seul diluant compatible avec la solution aqueuse de phosphate d'aluminium testé, est un mélange d'acide acétique et chlorhydrique. Parmi les différentes compositions testées, une seule a fait l'objet d'une étude viscosimétrique et d'une série de caractérisation.

La composition sélectionnée est issue de la composition n°3, dont les proportions sont ici rappelées (% MAP 71,43, % Al_2O_3 α 19,95, % MgO "Prolabo" 8,62) et à laquelle on a ajouté 15 % d'acide acétique (à 100%) et 5 % de HCl (à 31%). Le schéma synoptique pour l'essai de viscosité est calqué sur celui de la Fig.n°23 tout en sachant que les diluants sont

ajoutés au départ à la solution aqueuse de phosphate d'aluminium. Ses caractéristiques rhéologiques figurent ci-dessous (Fig.n°36,37).

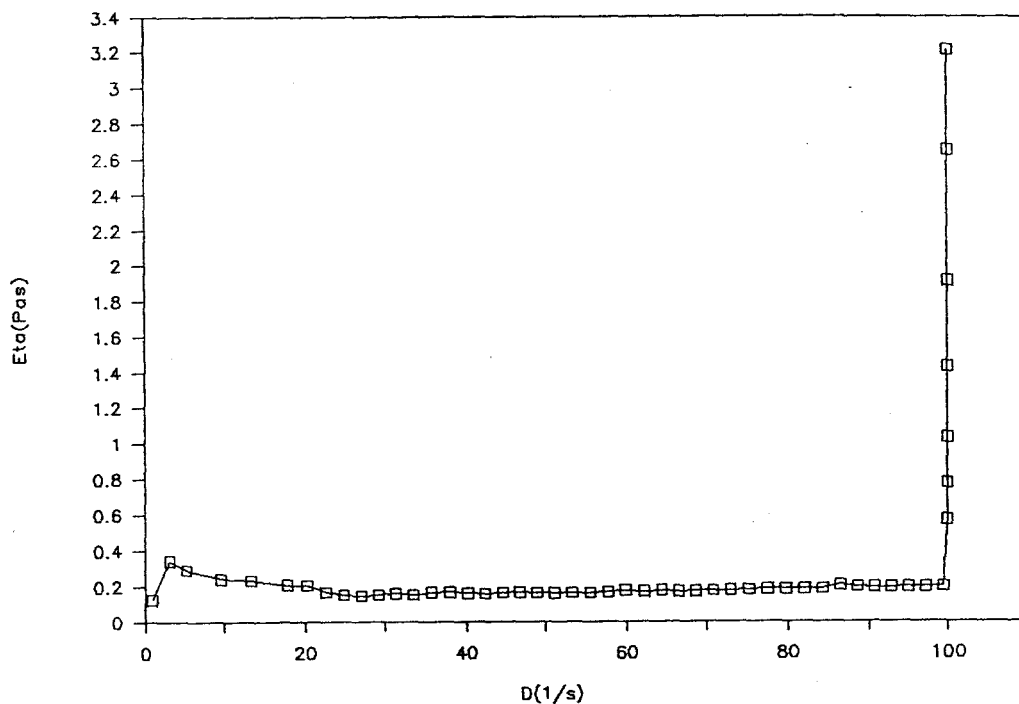


Fig.n°36 : Courbe de viscosité en fonction du gradient de vitesse de la composition 3 avec ajout d'acide acétique et chlorhydrique

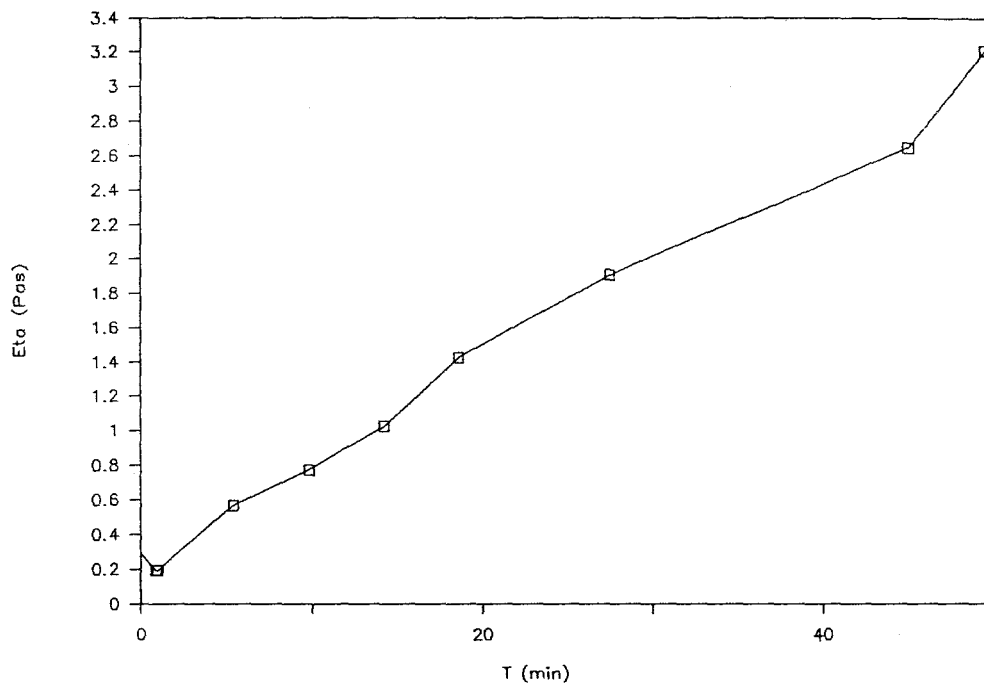


Fig.n°37 : Courbe de viscosité en fonction du temps de la composition 3 avec ajout d'acide acétique et chlorhydrique

L'étude viscosimétrique menée sur cette dernière composition montre que l'influence du diluant n'est pas suffisante pour abaisser la viscosité, et la stabiliser dans le temps.

En conclusion, les céramiques obtenues répondent aux critères de prise en masse et de tenue en température.

L'optimisation des barbotines (MAP + alumine + magnésie) par l'ajout d'agents modificateurs, tels que :

- le dispersant : $\approx 2 \%$ de Darvan C
- les retardateurs de réaction (jusqu'à 5 %)
- les diluants (mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique),

n'a pas jusqu'alors atteint les objectifs de faisabilité imposés par le process J.S.I. classique à savoir :

- une viscosité < 400 cpoises pour faciliter l'imprégnation de bobinages
- une durée de stabilité physicochimique avant déclenchement de la réaction.

Ces deux critères ont cependant pu être contournés en modifiant le processus.

Pour des raisons de confidentialité, nous ne pouvons décrire ici les travaux menés sur ce process. Cette technique qui donne des résultats satisfaisants est actuellement étendue à d'autres systèmes isolants.

II.3.2 Caractérisation de la céramique

Les céramiques destinées à l'isolation électrique des moteurs doivent présenter une rigidité diélectrique au moins égale à 10 KV/mm, et un pouvoir dissipatif de l'énergie thermique (conductivité thermique ≥ 0.4 W/ m. K) pour limiter l'apparition de points chauds et faciliter l'évacuation des calories.

Nous développerons donc dans ce paragraphe les caractérisations obtenues pour la dernière composition durcissable (c'est à dire celle contenant de l'acide acétique et chlorhydrique) :

- l'étude de l'évolution thermique
- l'étude de la microstructure
- et quelques caractéristiques thermiques et électriques.

II.3.2.1 Etude de l'évolution thermique

Nous avons cherché à comprendre comment évolue le matériau au cours du chauffage. Les analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques nous ont permis de mettre en évidence différents phénomènes. L'évolution des espèces résultantes a été suivie par diffraction X. Enfin, la dilatométrie nous a apporté des renseignements complémentaires sur les variations dimensionnelles du matériau.

a) Analyse enthalpique différentielle et thermogravimétrique

L'analyse enthalpique différentielle a été utilisée de l'ambiante à 975°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/mn.

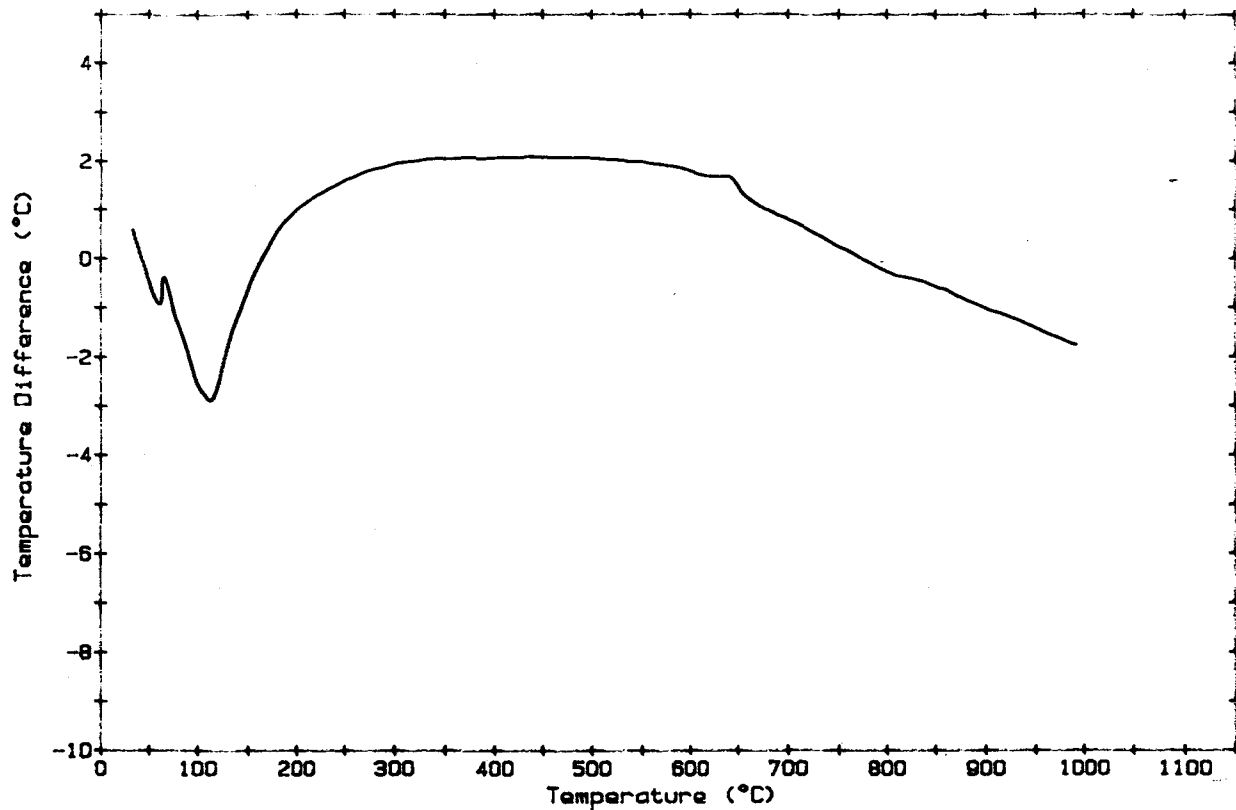


Fig.n°38 : Analyse thermique différentielle de la composition 3 à laquelle on a ajouté l'acide acétique et chlorhydrique

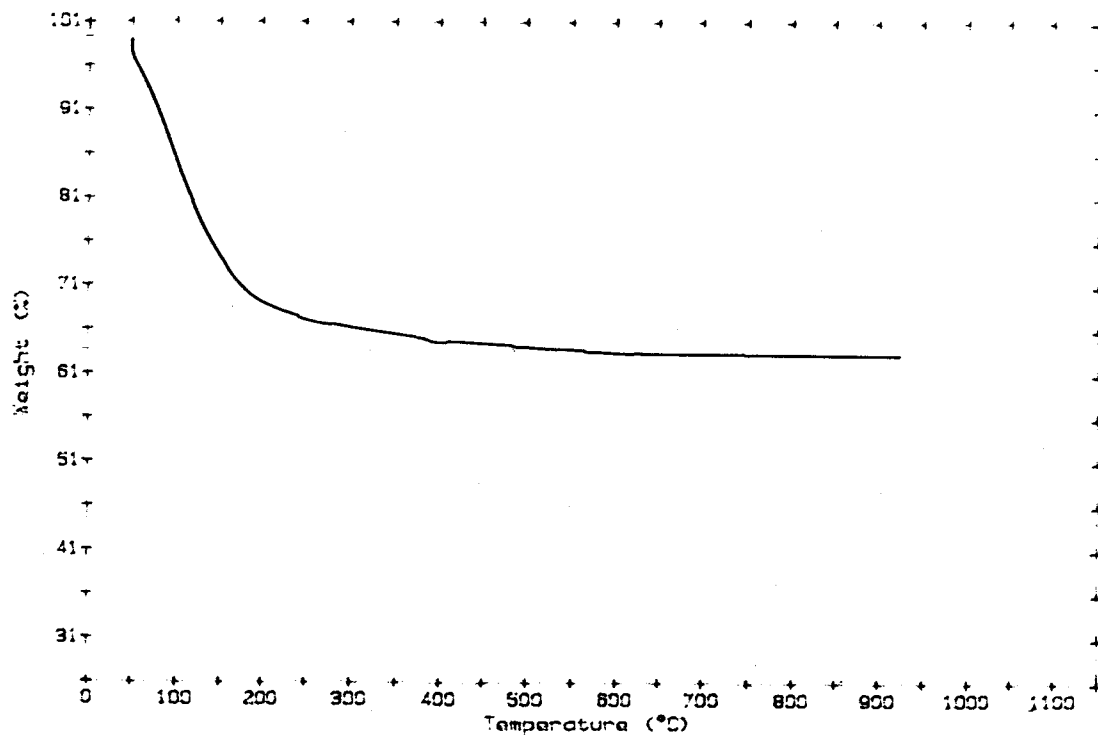


Fig.n° 39 : Analyse thermogravimétrique de la composition 3 à laquelle on a ajouté l'acide acétique et chlorhydrique ($V = 5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$)

Deux pics endothermiques nets sont à noter : le 1er débute dès l'ambiante, tandis que le 2ème n'est observable qu'à partir de 70°C. Ces phénomènes endothermiques peuvent non seulement être attribués à une perte d'eau, d'acide acétique et chlorhydrique, mais aussi à une décomposition de l'hydrate formé ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

On observe ensuite un phénomène exothermique à 600°C correspondant à la cristallisation de AlPO_4 (forme trydimite).

Le thermogramme (Fig.n° 39) ne révèle qu'un seul phénomène de perte de masse de l'ambiante à 480°C. Le pourcentage total de perte de masse (36%) est inférieur au pourcentage total de phase liquide introduit (46,5%). En fait, la réaction de synthèse étant fortement exothermique, une partie de l'eau introduite au départ s'évapore, expliquant alors ainsi cette différence. D'autre part, on voit que le départ d'eau est très important à basse température, l'essentiel de l'eau étant éliminé avant 200°C.

b) Etude par diffraction X

L'évolution structurale a été menée à l'aide d'une chambre à focalisation de type Guinier-Lenné. La radiation utilisée est la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Le diffractogramme enregistré de 34°C à 938°C est reporté sur la Fig.n° 40.

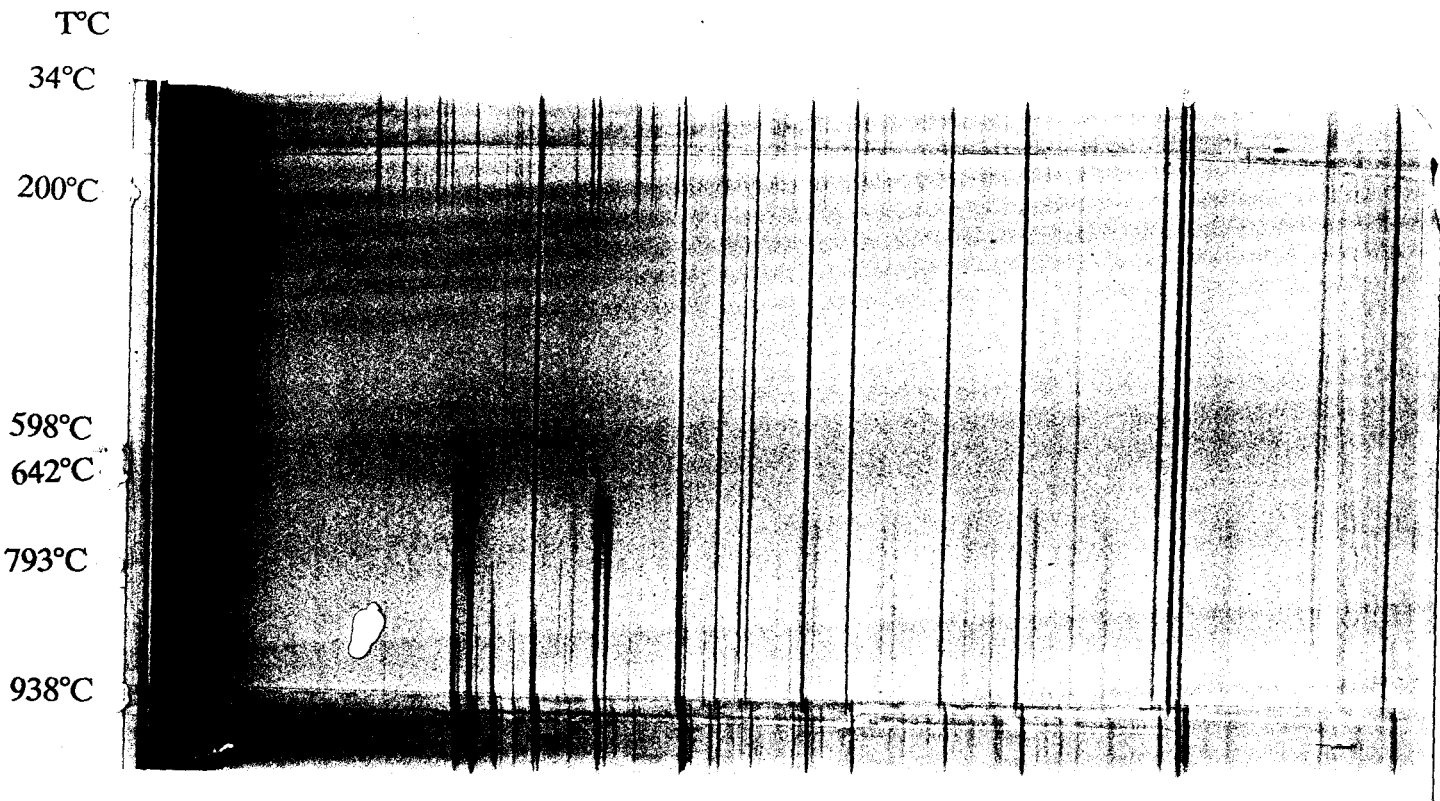


Fig.n° 40 : Diagramme de diffraction X en fonction de la température de la composition 3 à laquelle on a ajouté l'acide acétique et chlorhydrique (réalisé sur un support de platine)

A l'ambiante, nous distinguons les raies de l'alumine α (fiche ASTM n° 10173) et les raies de l'hydrogénophosphate de magnésium trihydraté ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, fiche ASTM n° 35780). Vers 200°C, les raies correspondant à l'hydrogénophosphate de magnésium disparaissent, et jusque 598°C on n'observe plus que de l'alumine α .

Entre 598°C et 642°C, en plus de l'alumine α , apparaît AlPO_4 sous la forme tridymite (fiche ASTM n° 2045). Entre 642°C et 793°C, en plus des deux phases précédentes apparaît $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (fiche ASTM n° 50582). Au dessus de 793°C, nous distinguons aussi $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (Fiche ASTM n° 330876).

c) Discussion

A température ambiante, outre les phases amorphes, notre matériau est essentiellement constitué d'hydrogénophosphate de magnésium trihydraté et d'alumine.

Lorsque l'on chauffe le matériau jusque 200°C, on observe une perte de masse accompagnée de deux phénomènes endothermiques. Ces phénomènes sont dus à la fois à une perte d'eau provenant du MAP, de l'acide chlorhydrique et acétique et une perte d'eau d'hydratation qui provient de la décomposition de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Le phénomène exothermique observé à 600°C peut être attribué à la cristallisation de AlPO_4 . Les autres composés qui cristallisent sont le pyrophosphate de magnésium et l'orthophosphate de magnésium observés respectivement en diffraction X à partir de 642°C et 793°C.

Sur ces bases nous pouvons proposer l'organigramme suivant (Fig.n°41) qui résume le mécanisme de décomposition thermique.

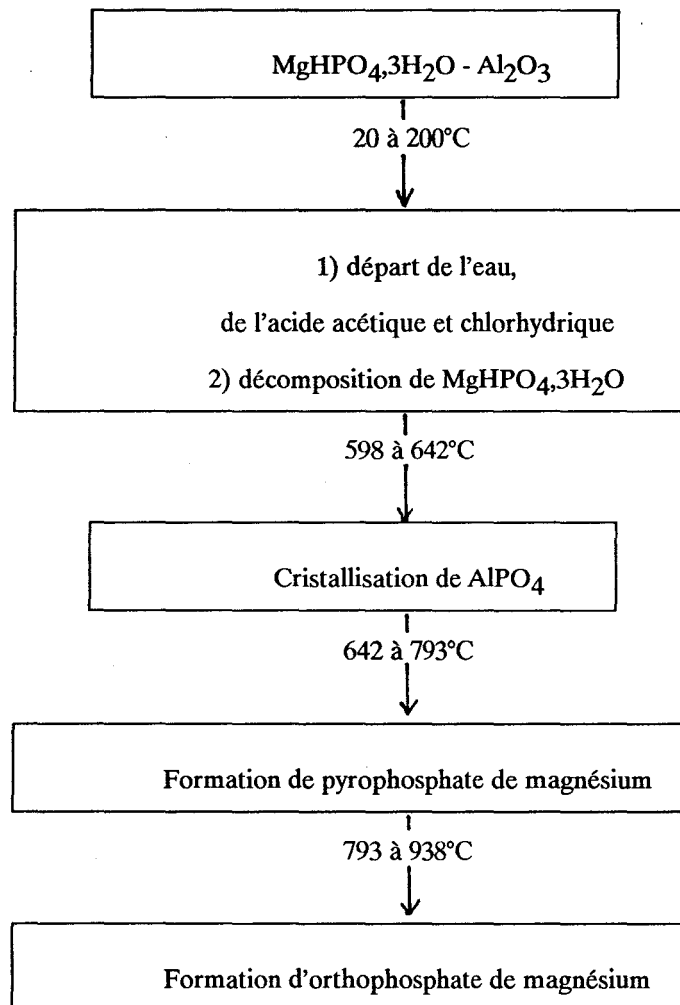


Fig.n° 41 : Schéma d'évolution thermique pour le matériau contenant l'acide acétique et chlorhydrique

d) Dilatométrie

Nous avons utilisé un dilatomètre Adamel (D124,20-1600°C) avec une vitesse de chauffe de 10°C/mn. Une éprouvette crue a été testée. Les variations linéaires observées correspondent uniquement à des retraits (Fig.n°42).

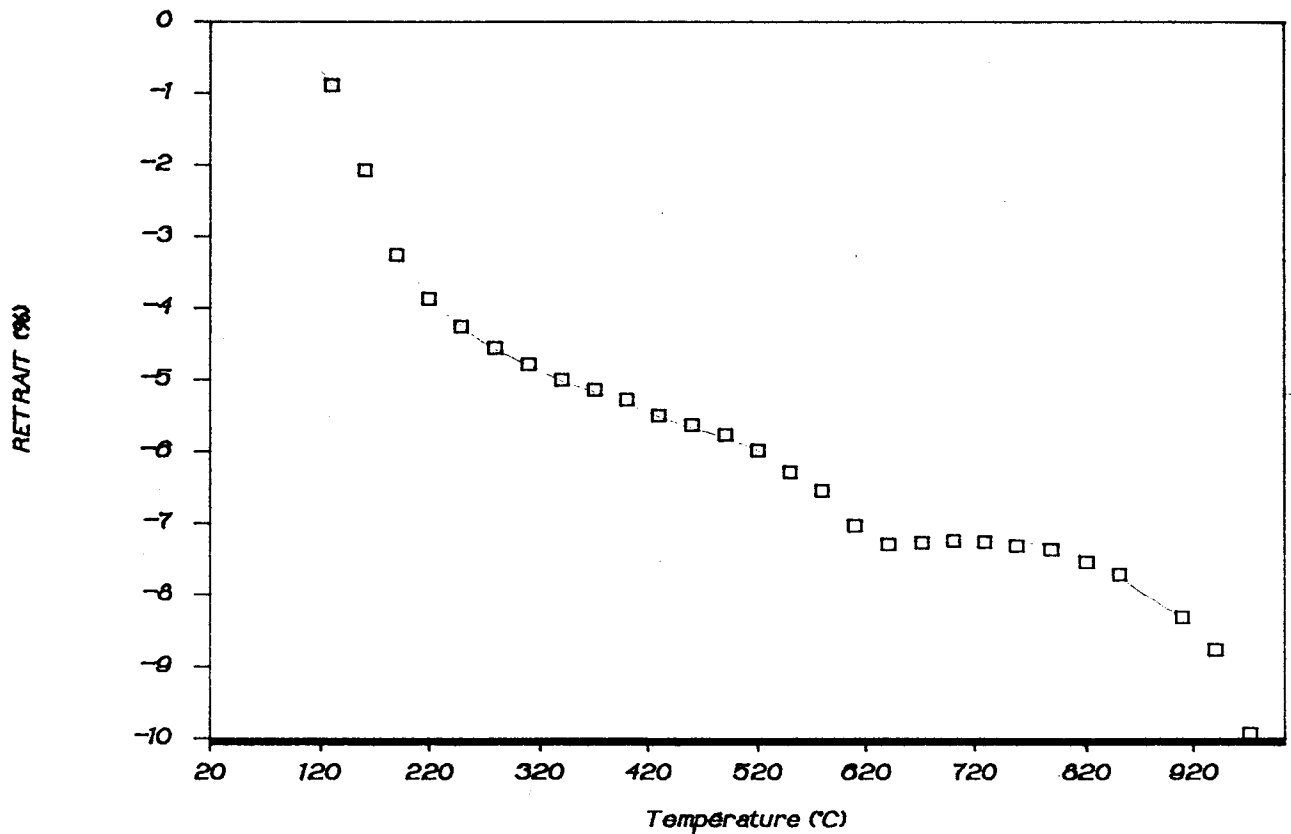


Fig.n° 42 : Courbe de dilatométrie de la composition 3 à laquelle on a ajouté l'acide acétique et chlorhydrique

Le 1er retrait débute de l'ambiante jusque 220°C. Le 2ème commence à 220°C jusque 620°C, et le 3ème de 620°C jusque 970°C. A 970°C, le % de retrait mesuré est de 10%. Le 1er retrait observé provient vraisemblablement de la déshydratation, les deux autres peuvent être dus à des transitions de phase (décomposition, cristallisation).

II.3.2.2 Etude de la microstructure

Nous avons réalisé une étude en microscopie électronique à balayage de plusieurs éprouvettes ayant subi différents traitements thermiques (100°C, 220°C, 450°C, 650°C). Les micrographies obtenues sont reproduites sur les figures 43 à 46.

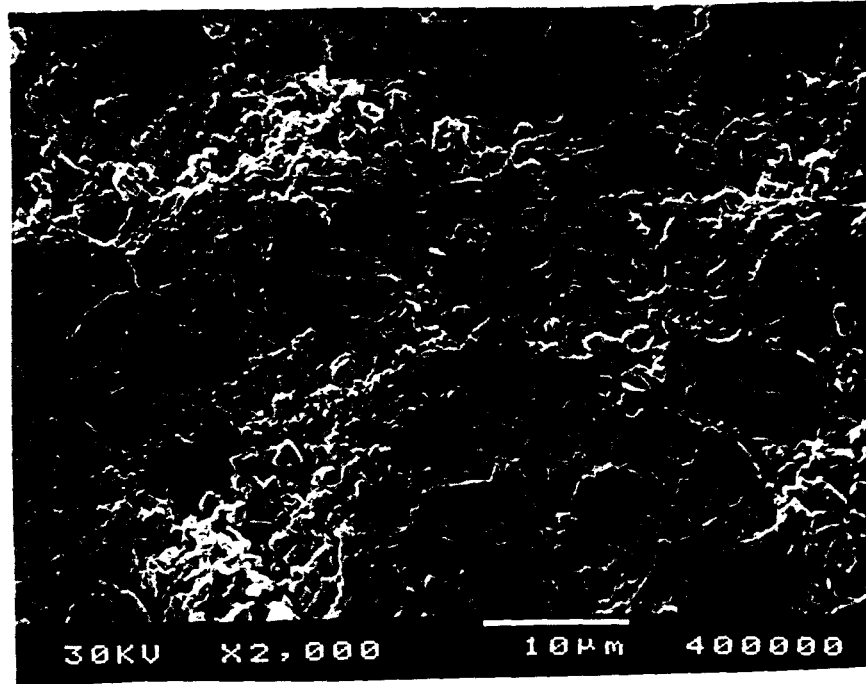


Fig.n° 43 : Photographie au MEB de l'éprouvette mise à l'étuve à 100°C pendant une nuit

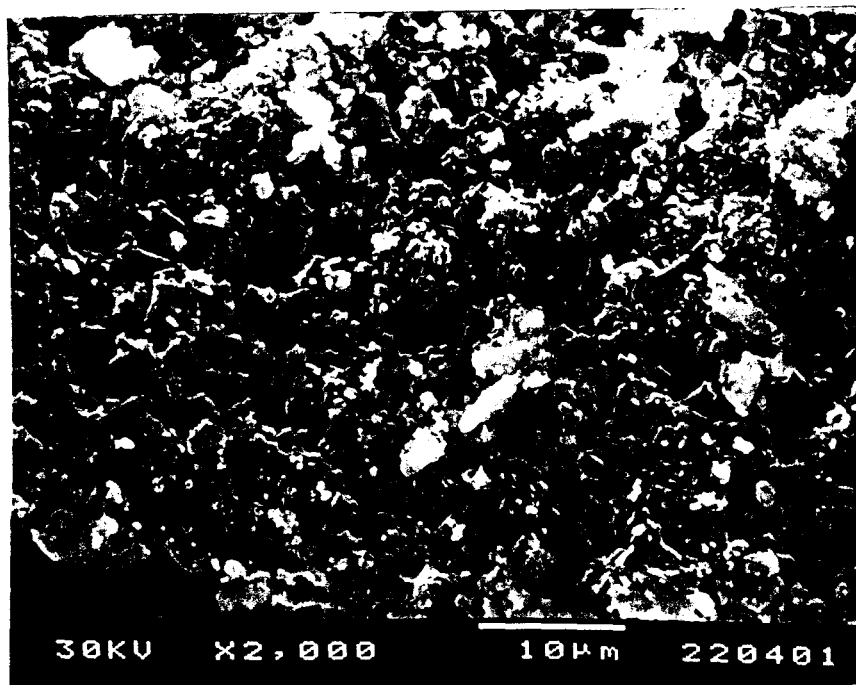


Fig.n° 44 : Photographie au MEB de l'éprouvette traitée à 220°C pendant 4 heures

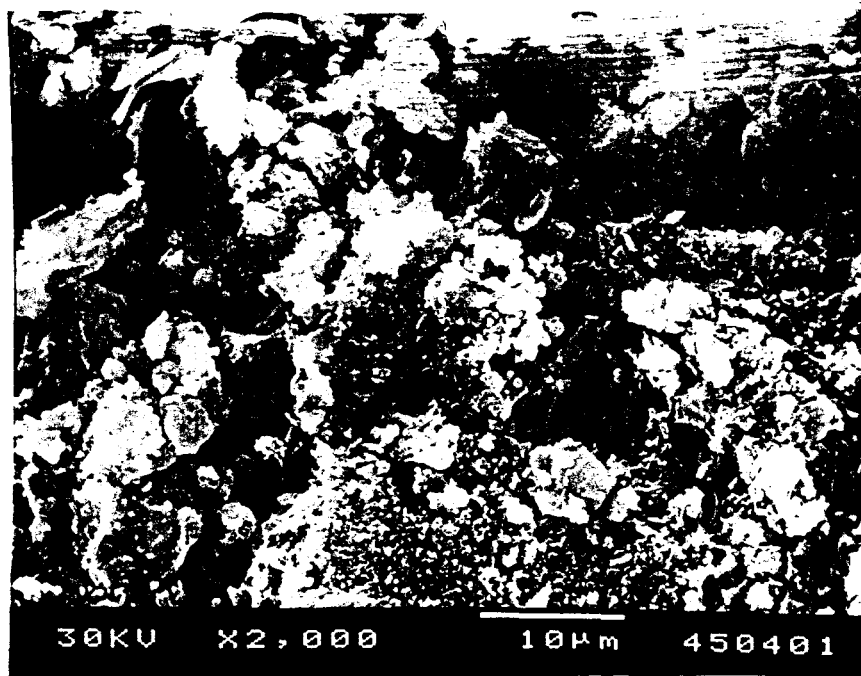


Fig.n° 45 : Photographie au MEB de l'éprouvette traitée à 450°C pendant 4 heures

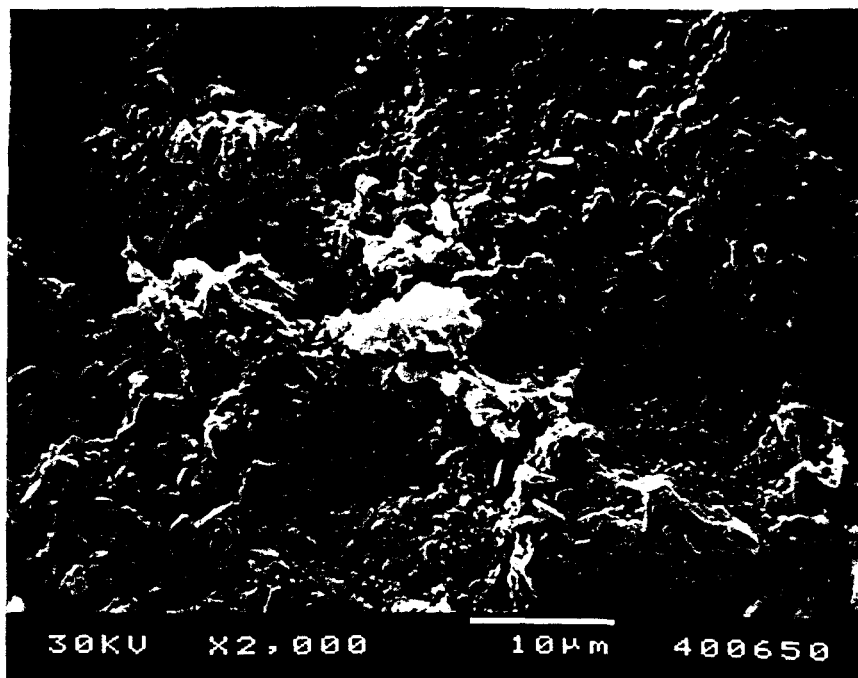


Fig.n° 46 : Photographie au MEB de l'éprouvette traitée à 650°C pendant 4 heures

Pour les traitements thermiques à 220°C, 450°C et 650°C, les vitesses de chauffe et de refroidissement ont été maintenues à 1°C/mn. Quelque que soit le traitement thermique

effectué, on observe une texture de la matrice inhomogène avec présence de fissures et de pores. La porosité de notre matériau est importante, comme l'attestent les différentes mesures au porosimètre à mercure. Nous disposons d'un porosimètre Micromeritics modèle 9310, pouvant mesurer des diamètres de pores compris entre 360 et 0.003 μm .

Le tableau suivant résume les résultats de porosité et de densité obtenus sur quelques éprouvettes.

	échantillon traité à l'étuve (100°C)	échantillon traité à 220°C pendant 4 heures	échantillon traité à 450°C pendant 4 heures
Intrusion totale de mercure (cm^3/g)	0,3858	0,4635	0,5197
Surface totale des pores (m^2/g)	21,7510	17,4064	32,4710
Diamètre de pore moyen en volume (μm)	0,1161	1,3081	0,1364
Diamètre de pore moyen en surface (μm)	0,0107	0,0081	0,0093
Densité apparente (g/cm^3)	1,1344	1,0495	1,0284
Densité squelettique (g/cm^3)	2,0171	2,0434	2,2091
% porosité ouverte (en vol.)	43,76	48,64	53,44

Tableau n°15 : Résultats de porosité et de densité des éprouvettes traitées thermiquement à 100°C, 220°C et 450°C

Les matériaux présentent en général deux types de porosité :

- une macroporosité principalement due à des défauts de fabrication
- une microporosité due à des lacunes entre les cristaux qui assurent le durcissement du ciment.

La répartition des pores en volume et en surface est donnée sur les figures 47 à 52. Nous remarquons une répartition très large. Le matériau présente les deux types de porosité. Une importante macroporosité est à noter. Elle peut être générée soit par la prise du matériau qui est rapide ou soit par le dégagement de H_2O , HCl et CH_3COOH lors de la synthèse ou pendant le traitement thermique. La microporosité est également présente car le matériau est composé en partie d'espèces cristallisées.

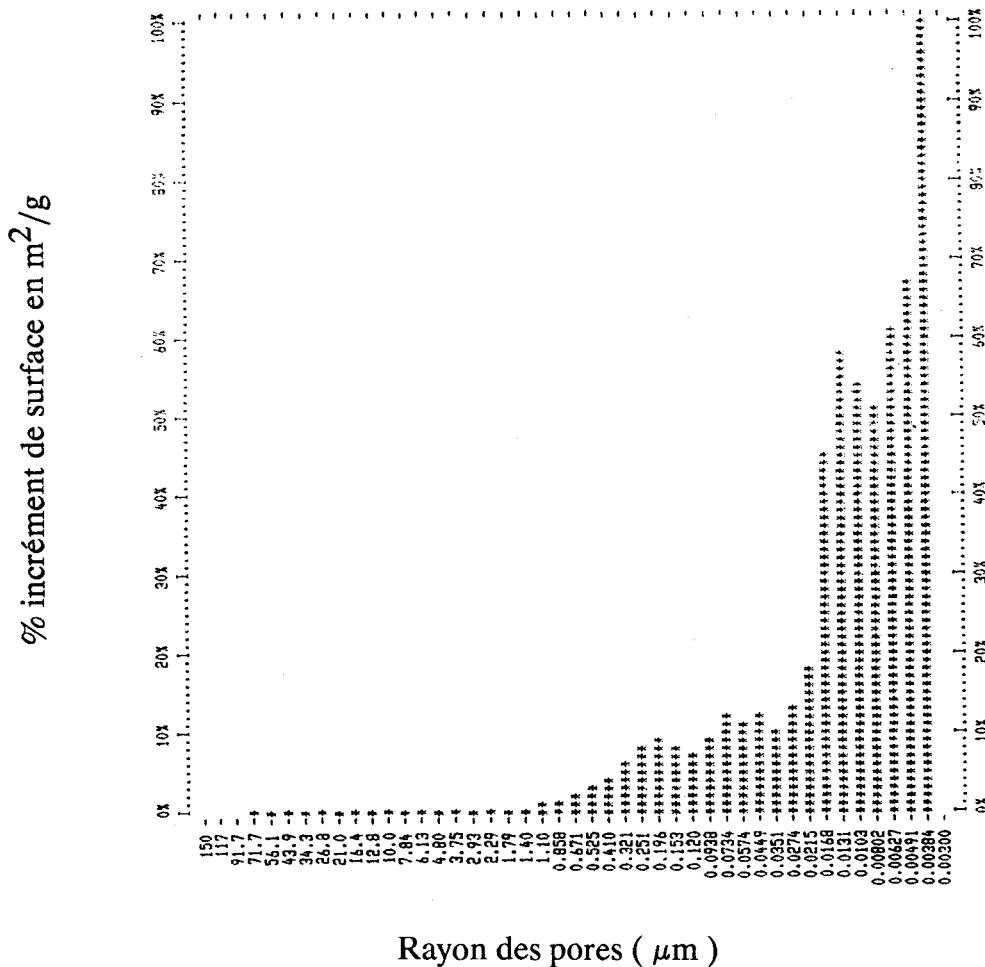


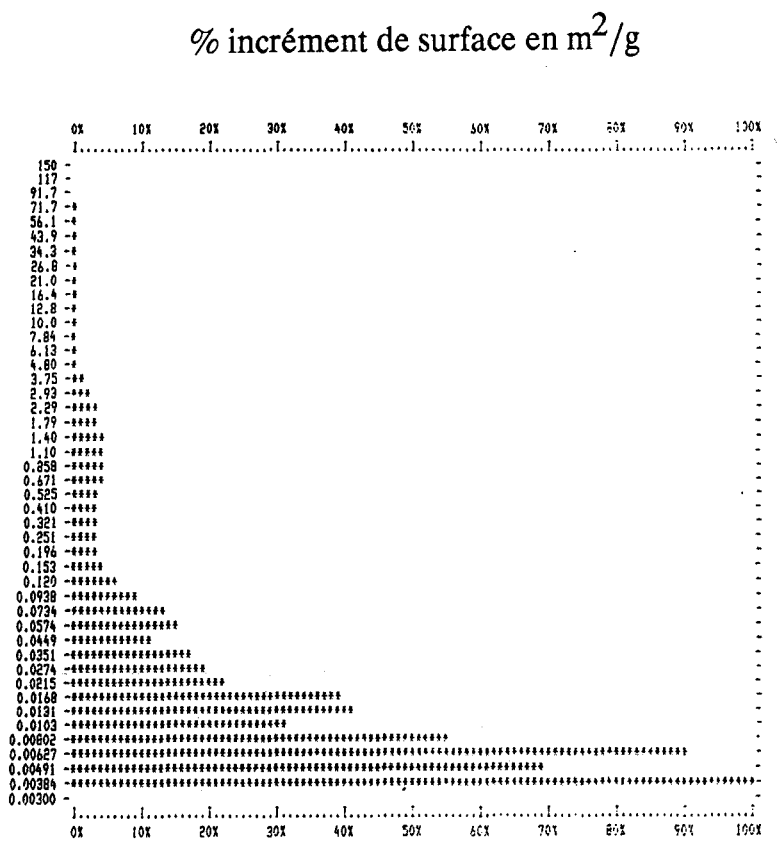
Fig.n° 47 : Répartition des pores en surface pour l'échantillon traité à l'étuve pendant une

nuit

heures

Fig.n°49 : Répartition des pores en surface pour l'échantillon traité à 220°C pendant 4

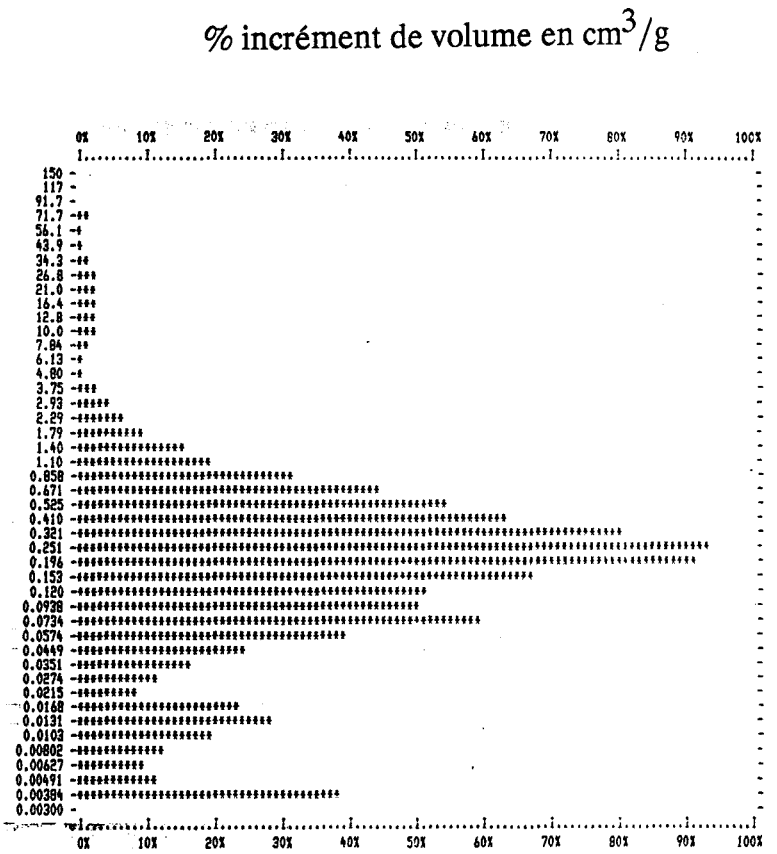
Rayon des pores (μm)



nuit

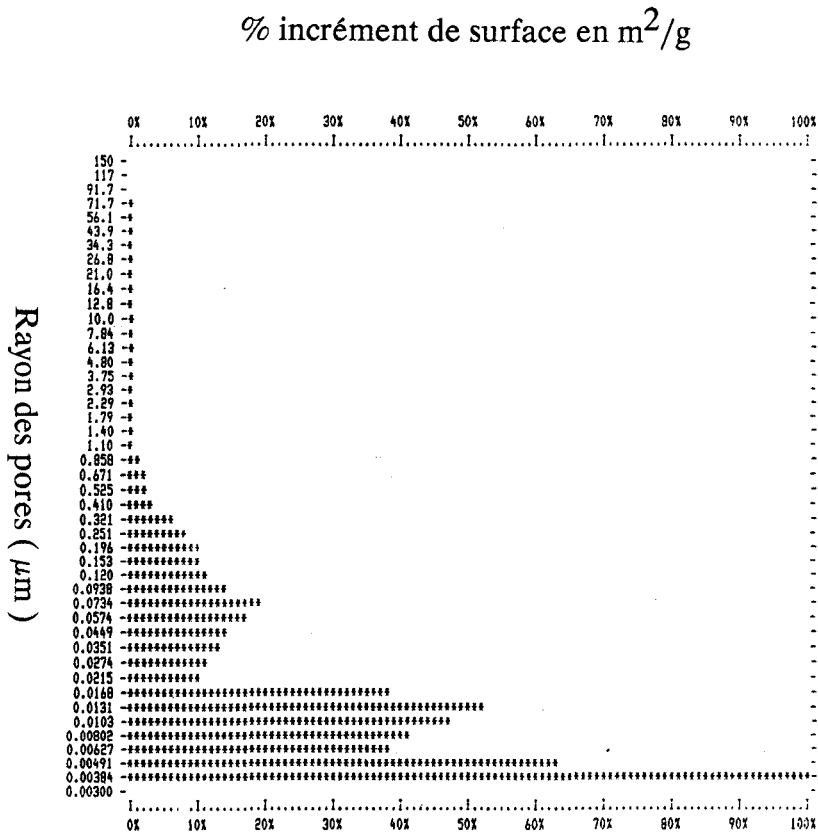
Fig.n°48 : Répartition des pores en volume pour l'échantillon traité à l'étuve pendant une

Rayon des pores (μm)



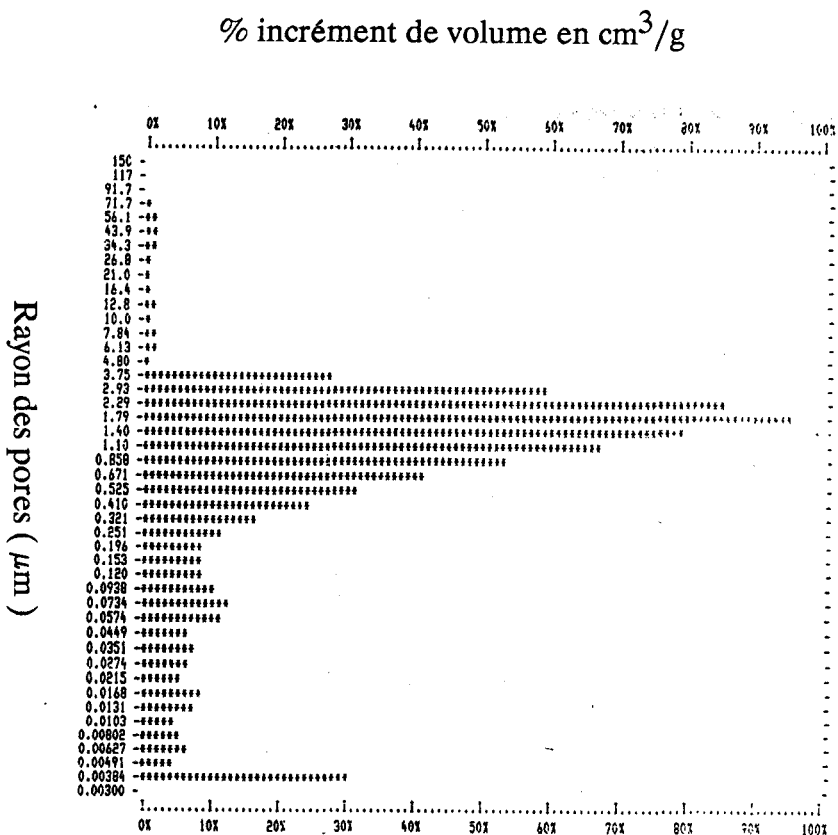
heures

Fig.n°51 : Répartition des pores en surface pour l'échantillon traité à 450°C pendant 4



heures

Fig.n°50 : Répartition des pores en volume pour l'échantillon traité à 220°C pendant 4



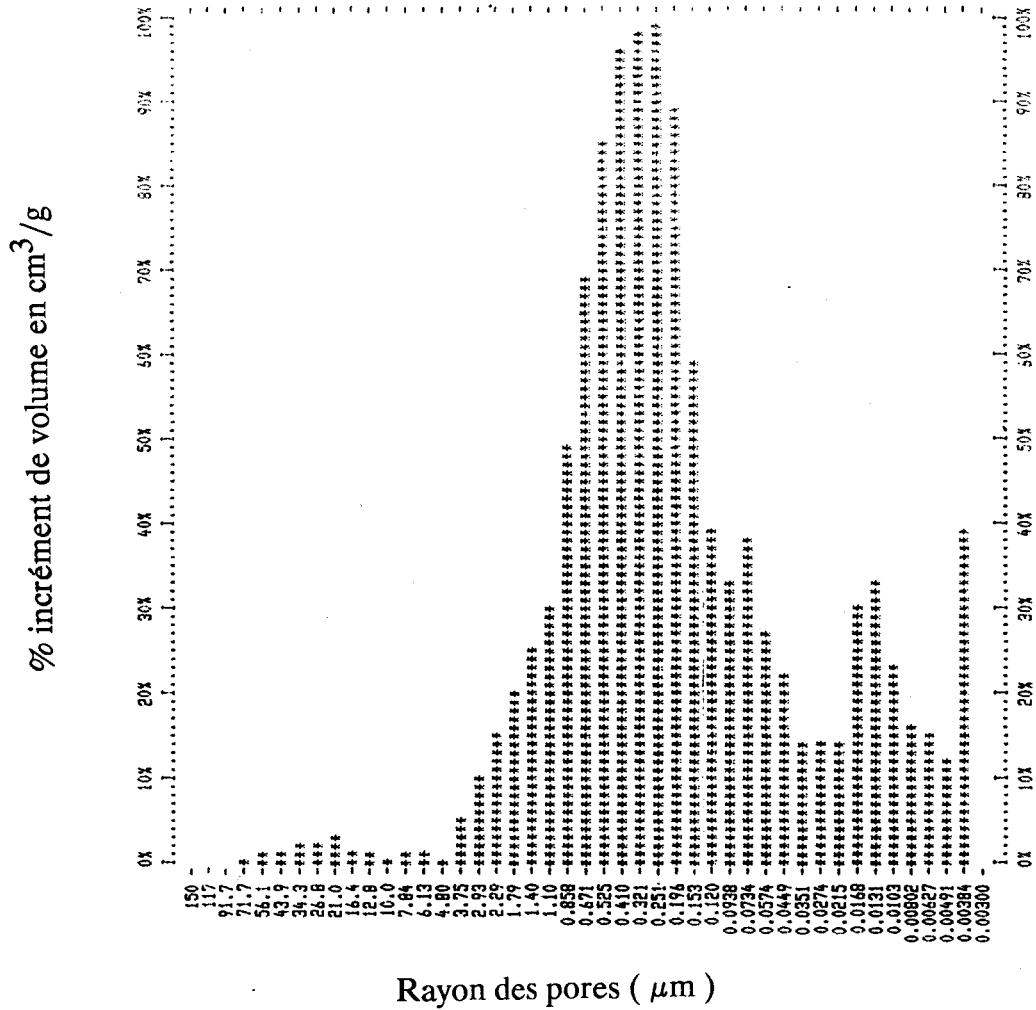


Fig.n° 52 : Répartition des pores en volume pour l'échantillon traité à 450°C pendant 4 heures

Nous pouvons remarquer que le traitement thermique effectué sur les échantillons n'a pas permis de diminuer la porosité.

II.3.2.3 Incidence sur les caractéristiques thermiques et électriques

a) Mesure de la conductivité thermique

Nous avons mesuré la conductivité thermique à l'aide d'un conductimètre thermique pouvant mesurer des valeurs comprises entre 0 et 2 W/mK.

La conductivité thermique λ d'un échantillon est définie de la manière suivante :

$$\lambda = \frac{\Phi \cdot e}{S \cdot \Delta T}$$

avec Φ : flux thermique traversant l'échantillon, déterminé grâce à deux flux mètres, mesurant le flux entrant et le flux sortant

e : épaisseur de l'échantillon

S : surface de l'échantillon

ΔT : différence de température entre les faces de l'échantillon, mesurée à l'aide d'un thermocouple différentiel

L'échantillon est un parallélépipède rectangle de 8 cm de côté et présente des surfaces planes et parallèles (condition pour avoir un champ de température unidirectionnel).

Les mesures de conductivité thermique ont été effectuées sur deux types d'éprouvettes : une éprouvette à l'état brut, et une éprouvette ayant subi un traitement thermique de 2 heures à 120°C suivi d'un traitement de 4 heures à 160°C.

Echantillons	dimensions (mm)	épaisseur	λ (W/m ² ·K)
éprouvette crue	80 x 80	8,48	0,71
		9,45	0,89
éprouvette traitée thermiquement 2h à 120°C + 4h à 160°C	80 x 80	7,90	0,42

Tableau n° 16 : Résultats des mesures de conductivité thermique

Nous remarquons que ces matériaux, notamment à l'état cru répondent au cahier des charges ($\lambda \geq 0,4 \text{ W/m K}$). Néanmoins, la conductivité thermique est affectée par le traitement thermique qui tend à la faire diminuer, elle reste cependant dans les limites conformes aux objectifs.

b) mesures électriques

Afin de vérifier le caractère isolant de notre matériau, nous l'avons caractérisé électriquement.

- la conductivité et la permittivité diélectrique

La conductivité et la permittivité diélectrique ont été mesurées à l'aide d'un pont de Schering sous une tension de 1 V pour des fréquences comprises entre 1 et 20 Khz. Les pastilles utilisées pour ces mesures sont polies sur du papier verre afin d'améliorer les contacts électriques. Les faces circulaires de l'échantillon sont alors recouvertes d'électrodes conductrices réalisées par dépôt d'une fine pellicule d'or.

L'évolution de la conductivité et de la permittivité diélectrique en fonction de la température sur éprouvette non traitée sont présentées Fig.n°53, 54.

Les courbes montrent l'existence d'un pic diélectrique vers 344 K, puis la conductivité et la constante diélectrique diminuent jusque 650 K. Enfin, elles augmentent progressivement avec la température. Cependant dans toute la gamme de températures étudiée, la conductivité électrique est inférieure à $7,5 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\rho > 0,133 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$). Avec une résistivité supérieure à $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, ce matériau peut donc être intrinsèquement considéré comme un isolant. Le pic observé à 344 K est absent pour l'échantillon traité au préalable à 200°C pendant 4 heures (Fig.n°55,56), il correspond vraisemblablement au phénomène de déshydratation observé précédemment.

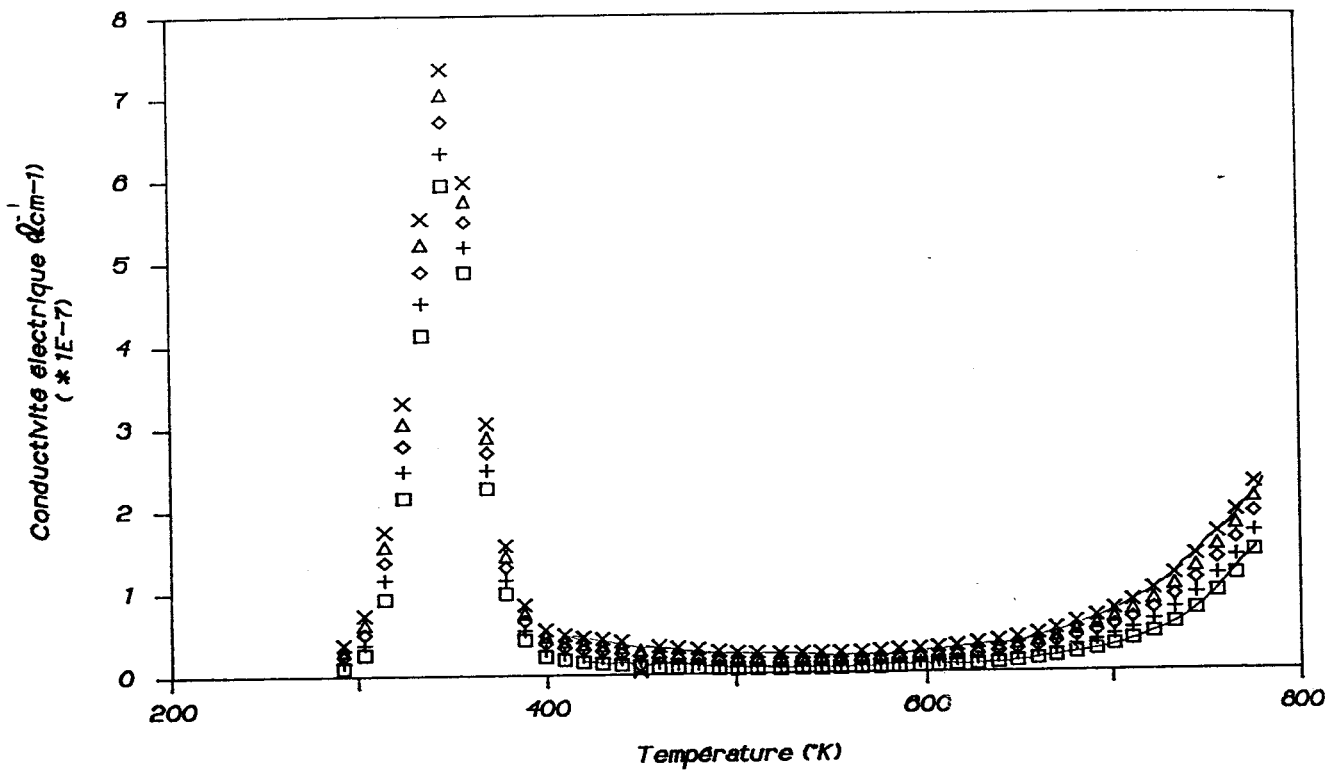


Fig.n°53 : Conductivité en fonction de la température de l'échantillon non traité

□ 1 KHz, + 5 KHz, ◆ 10 KHz, △ 15 KHz, × 20 KHz

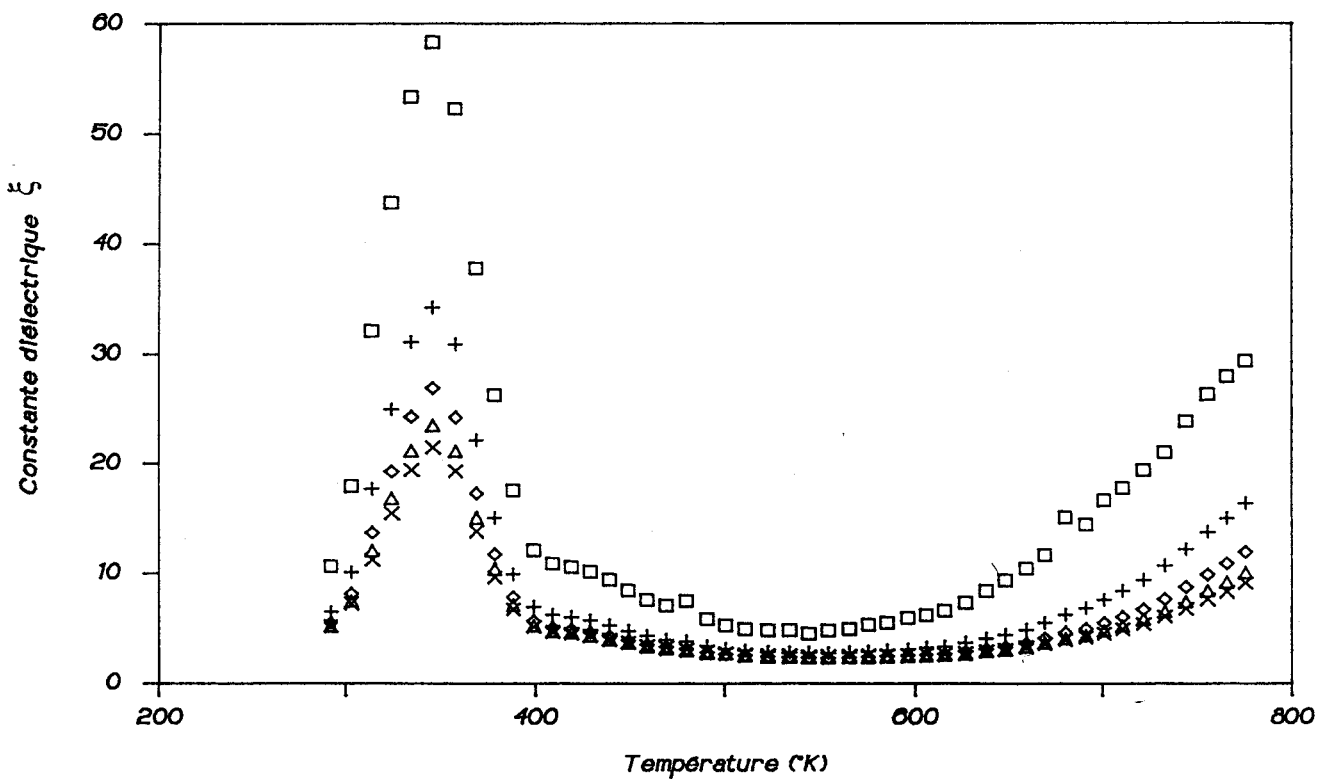


Fig.n°54 : Constante diélectrique en fonction de la température de l'échantillon non traité

□ 1 KHz, + 5 KHz, ◆ 10 KHz, △ 15 KHz, × 20 KHz

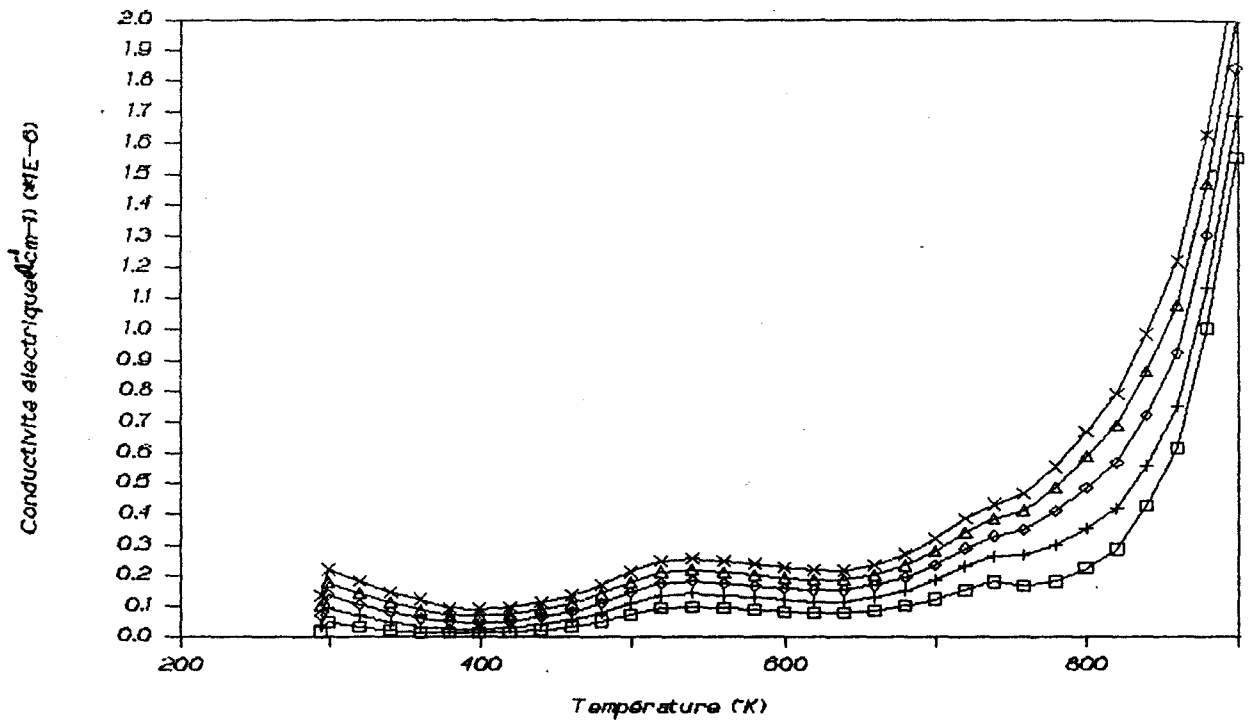


Fig.n°55 : Conductivité en fonction de la température de l'échantillon traité à 200°C pendant 4 heures

□ 1 KHz, + 5 KHz, ◆ 10 KHz, Δ 15 KHz, × 20 KHz

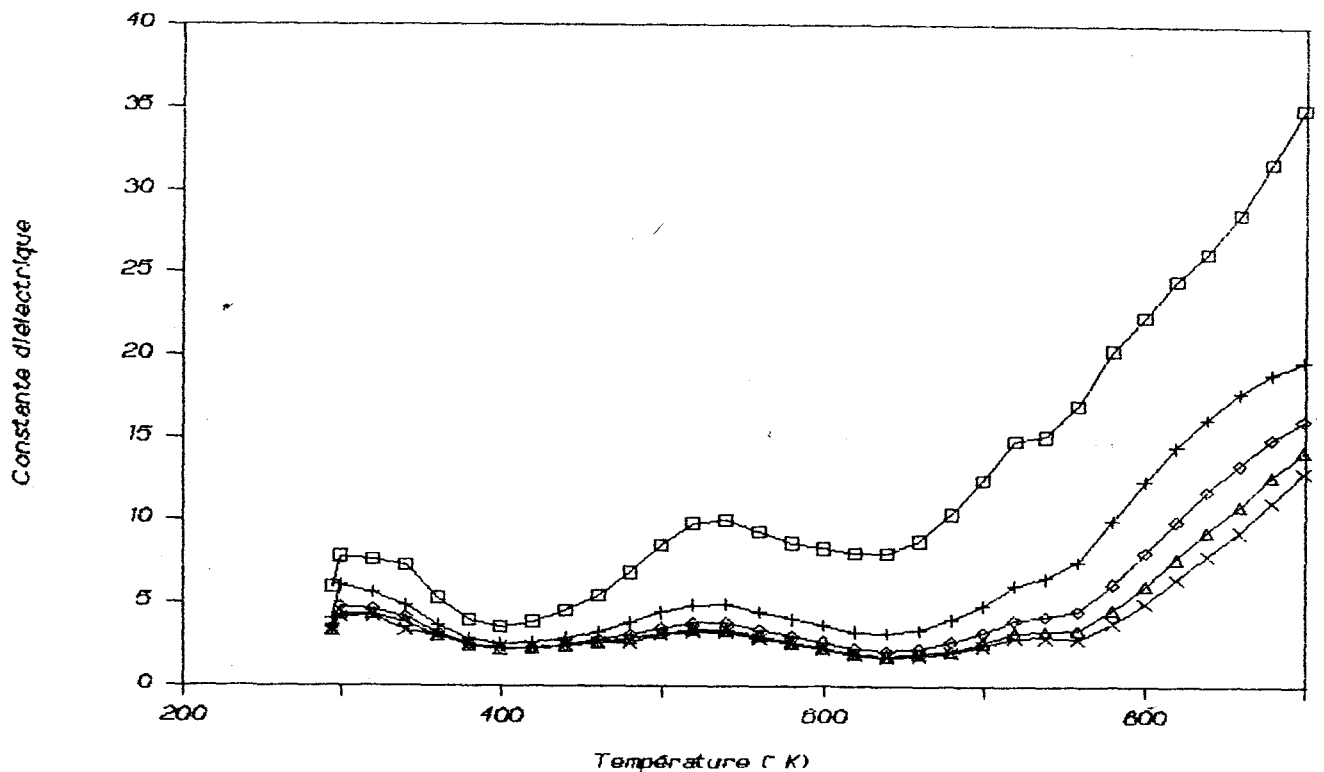


Fig.n°56 : Constante diélectrique en fonction de la température de l'échantillon traité à 200°C pendant 4 heures

□ 1 KHz, + 5 KHz, ◆ 10 KHz, Δ 15 KHz, × 20 KHz

- *La rigidité diélectrique*

Parmi les matériaux utilisés en électrotechnique et en technologie des hautes tensions, les isolants sont caractérisés par la mesure de la rigidité diélectrique, ou claquage des diélectriques (champ électrique donnant naissance à un courant incontrôlable à travers le matériau). Elle est définie comme étant le quotient de la tension disruptive sur l'épaisseur du diélectrique.

$$\text{Rigidité} = \frac{U_d}{e}$$

Plusieurs théories complémentaires peuvent expliquer la rupture diélectrique des isolants solides:

- la théorie thermique
- la théorie ionique
- la théorie disruptive.

La théorie thermique est basée sur le fait qu'à l'échelle microscopique la constitution d'un isolant n'est pas uniforme. Par conséquent, certaines parties de celui-ci ont une résistance plus faible que d'autres. Le courant à travers l'isolant n'est donc pas uniformément réparti et il peut se développer sous des contraintes diélectriques élevées des points chauds qui vont conduire à la rupture diélectrique de l'isolant par voie thermique.

La théorie ionique est basée sur l'hypothèse qu'un matériau isolant solide peut être assimilé à un électrolyte et que sous l'influence d'un champ électrique, des ions peuvent se mettre en mouvement en son sein. Lorsque la contrainte diélectrique appliquée sur un matériau isolant augmente, les ions vont s'animer, entrer en collision avec les molécules et générer d'autres ions. Il y a alors accumulation de charges dans certaines zones du matériau,

puis création de chemins de faibles résistances entre les surfaces de potentiels différents et enfin rupture diélectrique de l'isolant.

Selon la théorie disruptive, la rupture diélectrique d'un isolant survient lorsque les forces d'interaction entre les molécules sont rompues. Cette théorie semble la mieux adaptée pour expliquer certains phénomènes de rupture diélectrique.

La rigidité diélectrique obtenue sur un échantillon cru est très faible (0,09 KV/mm). Sur un échantillon traité à 220°C pendant 4 heures, elle augmente sensiblement, mais reste néanmoins trop faible (2,03 KV/mm) pour l'application envisagée.

II.3.2.4 Tentatives d'amélioration de la rigidité diélectrique

Dans le but d'améliorer ces propriétés diélectriques, nous avons étudié l'influence de l'eau et de la porosité.

a) Influence de l'eau

Nous avons éliminé l'acide acétique et chlorhydrique puis diminué progressivement la proportion de liant MAP dans les mélanges sans tenir compte de leur viscosité, nous avons ensuite caractérisé du point de vue diélectrique les céramiques obtenues. Le tableau n°17 regroupe les résultats des différentes formulations étudiées. Celles-ci sont représentées dans le diagramme ternaire (Fig.n°57).

Les échantillons contenant 5, 10, 15, 20% d'eau sont élaborés différemment des échantillons contenant 25, 30, 35% d'eau. Les premiers contiennent une phase liquide minoritaire et sont donc mis en forme par compressage isostatique à froid (CIP) à 500 bars, après mélange de tous les constituants au broyeur planétaire pendant deux heures.

Les derniers sont préparés de la même façon que ceux destinés à l'essai de viscosité (Fig.n°23), et caractérisés lorsqu'ils ont pris en masse.

Nous remarquons que la rigidité diélectrique augmente, mais reste néanmoins faible (2,20 KV/mm) pour un % d'eau relativement bas (5%).

Compositions	MAP %	% Al ₂ O ₃ (Merck)	% MgO (Prolabo)	Tension disruptive (KV)	épaisseur (mm)	Rigidité diélectrique (KV/mm)
5% d'eau	10	88,87	1,13	6,8	3,09	2,20
10% d'eau	20	77,70	2,30	9,97	4,91	2,03
15% d'eau	30	66,60	3,40	4,57	3,56	1,28
20% d'eau	40	55,5	4,50	4,77	4,40	1,08
25% d'eau	50	44,3	5,70	0,87	3,86	0,23
30% d'eau	60	33,2	6,80	0,63	3,06	0,21
35% d'eau	70	22,0	8,0	très faible	/	/

Tableau n° 17 : Résultats de rigidité diélectrique des différentes formulations étudiées

Compositions	Tension disruptive (KV)	épaisseur (mm)	Rigidité diélectrique (KV/mm)	Perte en poids %
5% d'eau	9,0	3,14	2,87	3,7
10% d'eau	6,1	3,19	1,91	7,6
15% d'eau	7,6	3,45	2,20	9,70
20% d'eau	12,9	4,12	3,13	12,5
25% d'eau	6,1	2,83	2,16	14,2
30% d'eau	7,7	3,75	2,05	17,7
35% d'eau	3,7	3,46	1,07	18,5

Tableau n° 18 : Résultats de la rigidité diélectrique et de la perte en poids (%) des différentes compositions mises à l'étuve à 60°C pendant une nuit

La rigidité diélectrique est améliorée par le traitement thermique pour la plupart des échantillons, sauf celui contenant 10% d'eau. Notons que l'analyse par diffraction X de ces échantillons donne des clichés identiques qu'ils soient traités thermiquement à 60°C ou non. Les résultats de l'analyse radiocristallographique sont résumés dans le tableau n° 19.

Compositions	Analyse radiocristallographique
5% d'eau	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$
10% d'eau	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$
15% d'eau	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O-Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$
20% d'eau	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O-Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$
25% d'eau	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
30% d'eau	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
35% d'eau	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Tableau n° 19 : Résultats de l'analyse radiocristallographique des formulations étudiées

Les deux premières compositions ne présentent aucune trace de composé à base de phosphate cristallisé. La phase liante n'est pas suffisante pour produire une réaction chimique. Pour les autres compositions, les diagrammes de diffraction X témoignent de l'existence des phases cristallines suivantes : Al_2O_3 , MgO et $\text{MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Les compositions contenant 15 et 20% d'eau initialement présentent en plus la phase Kingite $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (fiche ASTM n°24010). Pendant le traitement thermique, il se produit une perte en eau sans modification structurale. Ces essais permettent de conclure que l'eau joue un rôle défavorable sur la tenue diélectrique du matériau. L'optimisation de la quantité d'eau au départ, et son élimination pendant le traitement thermique augmentent les valeurs de rigidité diélectrique, mais celles-ci demeurent encore insuffisantes en raison de la porosité importante des échantillons.

b) Influence de la porosité

Les essais au porosimètre à Hg ont été réalisés sur les échantillons étuvés à 60°C (tableau n°20).

Compositions	5% eau	10% eau	15% eau	20% eau	25% eau	30% eau	35% eau
Intrusion totale de Hg (cm ³ /g)		0,2145	0,1699	0,1341	0,1545	0,1987	0,2759
Surface totale des pores (m ² /g)		5,06	3,11	3,38	3,28	1,89	16,69
Diamètre de pore moyen en volume (μm)		0,31	0,61	0,66	0,45	4,34	0,09
Diamètre de pore moyen en surface (μm)		0,092	0,07	0,04	0,09	0,04	0,05
Densité apparente (g/cm ³)		1,54	1,72	1,71	1,72	1,56	1,35
Densité squelettique (g/cm ³)		2,29	2,43	2,23	2,34	2,27	2,15
% porosité ouverte en volume		32,94	29,22	22,98	26,54	31,08	37,27

Tableau n°20 : Résultats de porosité et de densité des échantillons traités à 60°C pendant une nuit

La porosité n'a pu être déterminée sur l'échantillon contenant 5% d'eau, car celui-ci ne présentait aucune tenue mécanique. La porosité est importante au sein des autres échantillons. En effet, ceux-ci sont totalement imbibés de Hg après les essais. Malgré une certaine dispersion des résultats de la rigidité diélectrique en fonction du % de porosité en volume (Fig.n°58), on observe comme il fallait s'y attendre, une influence de la porosité sur la rigidité diélectrique. Une diminution de la porosité tend à accroître la rigidité diélectrique.

De 1,07 KV/mm pour une porosité en volume de 37,27%, on passe à 3,13 KV/mm pour une porosité en volume de 22,98%.

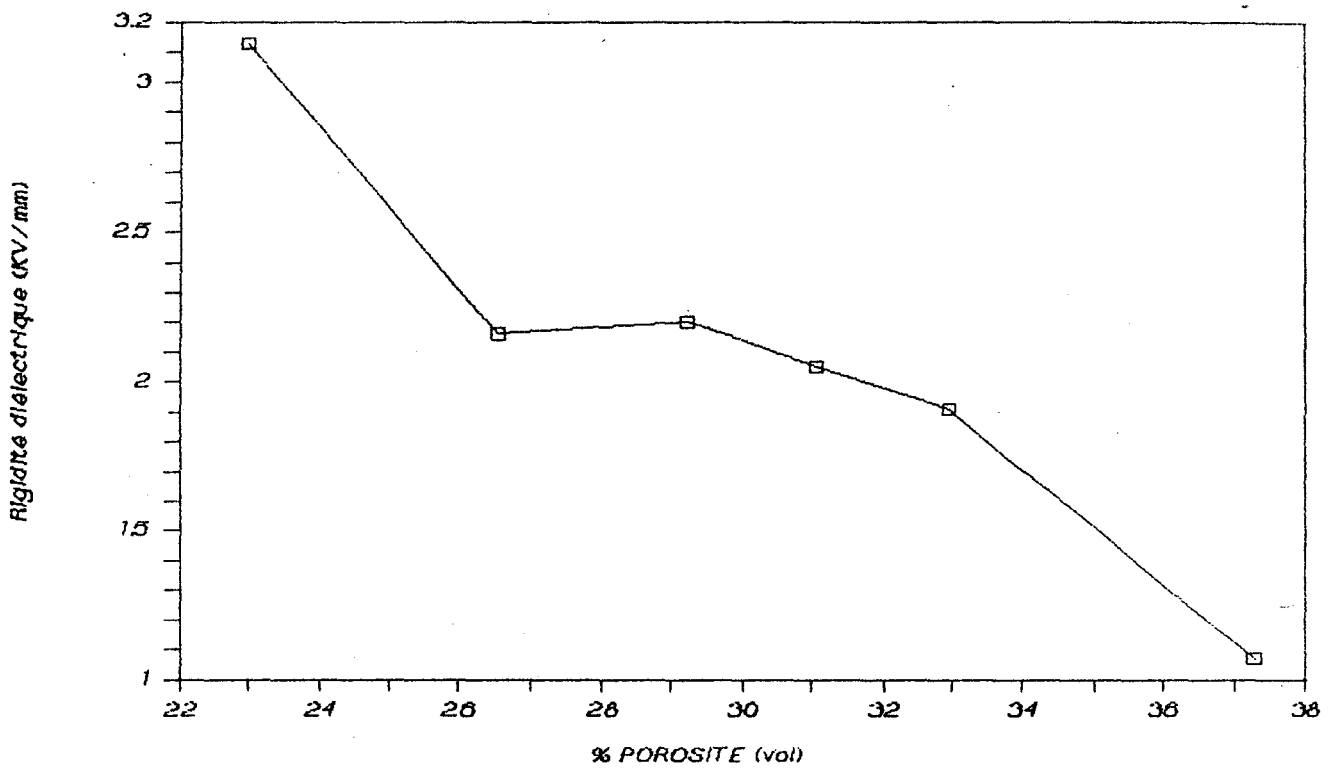


Fig.n°58 : Rigidité diélectrique en fonction du % de porosité en volume

Haussonne (75) stipule que la rigidité diélectrique dépend de nombreux facteurs notamment la porosité, la taille et l'homogénéité de taille de grains, la présence d'une manière générale de défauts de microstructure.

La rigidité diélectrique de ces matériaux est faible. Elle est liée à leur formulation (teneur en eau) et surtout aux conditions de prise et de préparation, génératrices d'une porosité importante.

Il s'avère donc indispensable d'améliorer la porosité de ces matériaux. Bien qu'aucune étude systématique complète n'ait été entreprise, il est possible de dégager certaines pistes quant à son origine :

- 1) cinétique de la réaction trop rapide, due à l'exothermicité de la réaction acido-basique
- 2) départ d'eau lors de la réaction chimique
- 3) présence de gaz occlus dans le mélange
- 4) procès réalisé à l'ambiante.

La cinétique de la réaction trop rapide a déjà été longuement évoquée dans le paragraphe II.3.1.2.

Le départ d'eau libre se produisant lors de la réaction chimique a pu être mis en évidence grâce aux thermogrammes réalisés sur les échantillons contenant initialement 15, 20, 25 et 35% d'eau. En effet les thermogrammes reportés (Fig.n°59), montrent un % de perte de masse inférieur au % initial d'eau dans le matériau. Les % de perte de masse sont repris dans le tableau n°21.

% initial d'eau	% perte d'eau	
	pendant le traitement thermique	pendant la synthèse
15	13,3	1,7
20	16,8	3,2
25	18,4	6,6
35	26,1	8,9

Tableau n°21 : % de perte de masse dû au traitement thermique et % de perte de masse dû à la réaction chimique

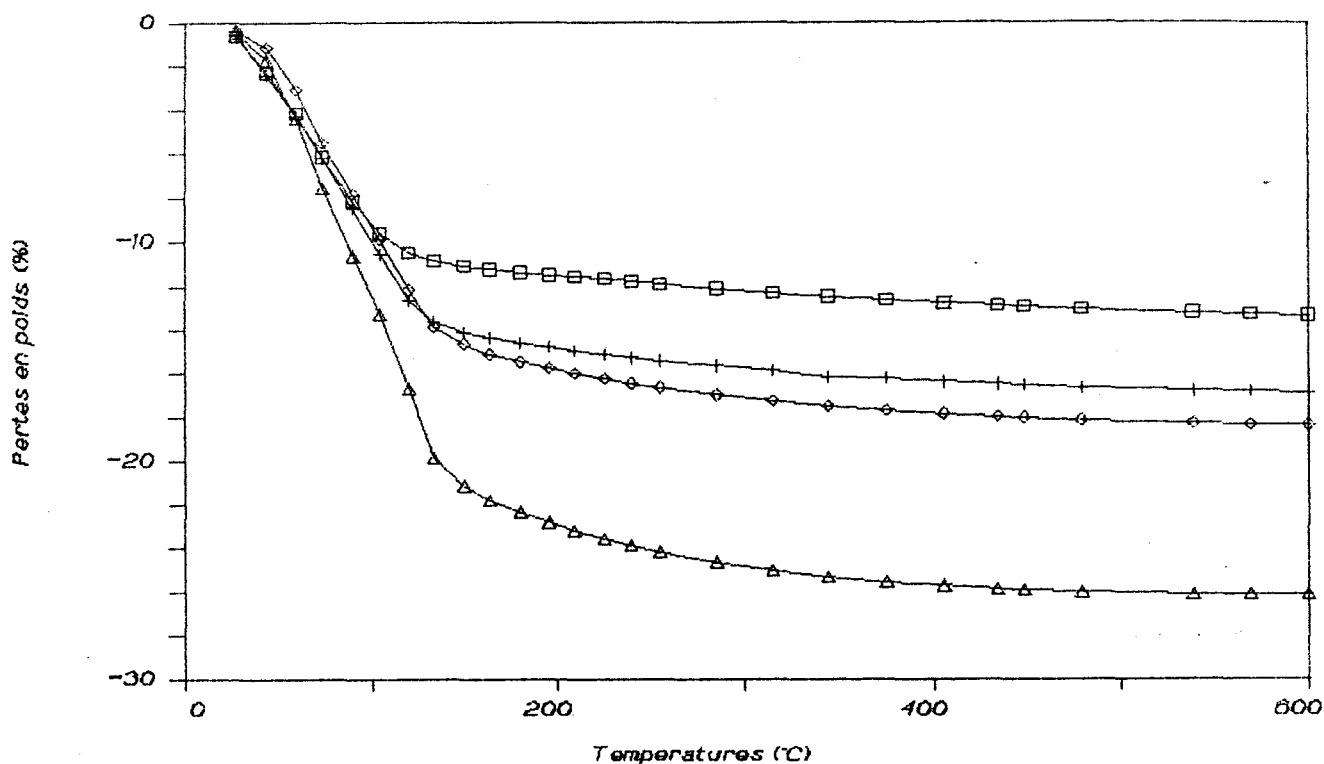


Fig.n°59 : Thermogrammes des échantillons contenant 15, 20, 25 et 35% d'eau

□ :15 % d'eau, + :20 % d'eau, ◆:25 % d'eau, Δ:35 % d'eau

Il est également intéressant de noter que le phénomène de perte de masse débute dès l'ambiante, et est continu jusque 200°C. Les thermogrammes ont été réalisés à la vitesse de 0,5°C/mn.

Nous avons tenté d'entraîner les gaz occlus dans le mélange par différentes méthodes

- le traitement sous vide du mélange encore à l'état liquide
- le compressage isostatique à froid (500 bars) du mélange pendant la prise en masse
- la vibration du mélange encore à l'état liquide.

Ces techniques n'ont pas permis de diminuer la porosité et par conséquent n'ont pas amélioré la rigidité diélectrique.

Il apparait clairement que seule une connaissance précise du mécanisme réactionnel peut permettre d'influencer les paramètres responsables de cette porosité.

CHAPITRE III

ETUDE DES MECANISMES REACTIONNELS

III. ETUDE DES MECANISMES REACTIONNELS

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, les différents travaux menés sur la nature des solutions de phosphate d'aluminium ne concordent pas, c'est pourquoi nous avons entrepris une étude systématique avant de chercher à définir les mécanismes réactionnels entre le phosphate d'aluminium et la magnésie.

III.1 Etude de la nature de la solution aqueuse de phosphate d'aluminium

Nous avons tout d'abord caractérisé les solutions de phosphate d'aluminium par volumétrie, diffraction X, thermogravimétrie, spectroscopies (Raman, Infra-Rouge, RMN du liquide ^{27}Al , ^{31}P , ^1H).

III.1.1 Dosage de l'alumine (Al_2O_3) et du pentoxyde de phosphore (P_2O_5)

Les solutions commerciales de phosphate d'aluminium sont annoncées avec un rapport molaire $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ égal à 3. Notre premier souci a été de vérifier cette valeur. Nous avons dosé l'alumine par l'EDTA et CuSO_4 , et l'acide phosphorique par la soude.

Nous obtenons les % en poids suivants :

% P_2O_5 : $(37,5 \pm 0,6)$

% Al_2O_3 : $(8,6 \pm 0,2)$

ce qui conduit à un rapport molaire compris entre 3,01 et 3,3 , ce qui est en accord avec la bibliographie.

III.1.2 Propriétés thermiques

a) analyse radiocristallographique

La première analyse radiocristallographique a été effectuée de 45°C à 543°C à la vitesse de 2 mm/h sur un échantillon préalablement séché à l'étuve (100°C), afin d'éviter la

production de bulles lors du dégazage. Le deuxième diagramme a été réalisé sur le même échantillon reporté à l'ambiante, de 98°C à 747°C à la même vitesse.

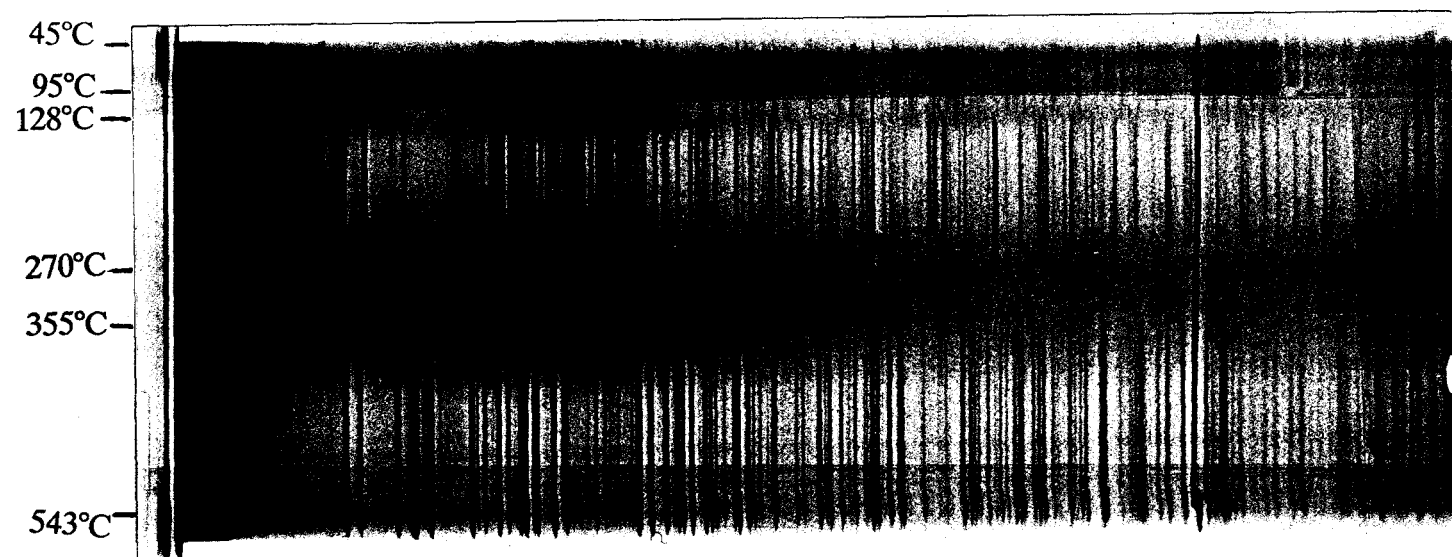


Fig.n°60 : Comportement radiocristallographique en fonction de la température de la solution aqueuse de phosphate d'aluminium préalablement séchée à l'étuve (100°C)

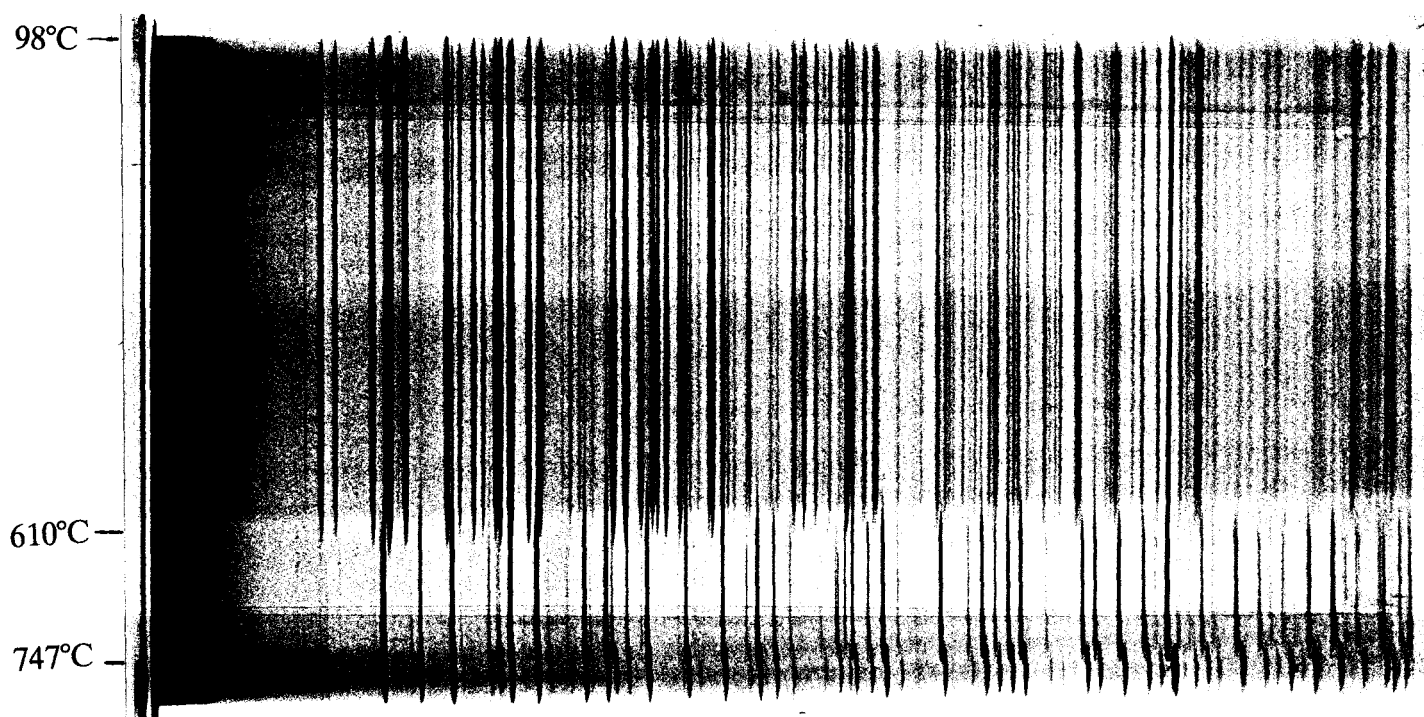


Fig.n°61 : Comportement radiocristallographique en fonction de la température de la solution aqueuse de phosphate d'aluminium préalablement traitée à 543°C

Nous n'avons pu identifier la composition de cet échantillon en dessous de 128°C, cependant nous remarquons l'apparition de raies supplémentaires à partir de 95°C. A 128°C, celles-ci disparaissent pour laisser place aux systèmes de raies du monoaluminium phosphate $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ sous la forme B et sous la forme C. Au dessus de 270°C se forme un tripolyphosphate d'aluminium acide ($\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$). A partir de 355°C, ce dernier se décompose en métaphosphate d'aluminium de type A, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. La transformation est irréversible. A 610°C, le métaphosphate précédent se transforme en métaphosphate de type B.

b) analyse thermogravimétrique

Afin de vérifier la teneur en eau, nous avons effectué une analyse thermogravimétrique de 15 à 600°C à la vitesse de 5°C/mn (Fig. n°62).

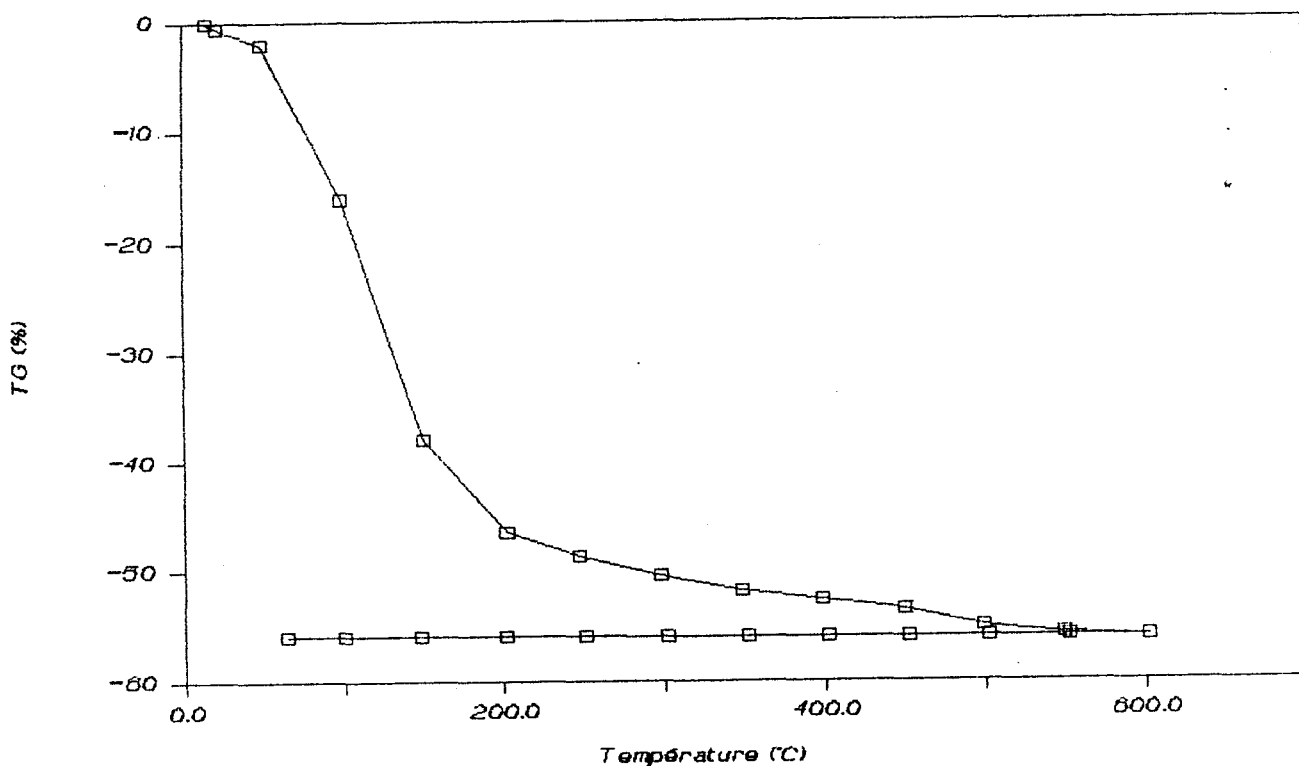


Fig.n°62 : Thermogramme de la solution aqueuse de phosphate d'aluminium

Nous relevons une perte totale de 56% en poids. La plus grande partie de l'eau est essentiellement libre, l'autre partie provient de la décomposition de H_3PO_4 ou de ses anions.

III.1.3 Spectroscopie vibrationnelle

a) Etude par Raman et Infra-Rouge

Les spectres vibrationnels obtenus par diffusion Raman sur des solutions aqueuses servant de référence et contenant les ions orthophosphates (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-), ont été reportés sur la Fig.n°63. Le relevé et l'attribution de ces différentes bandes sont détaillés dans le tableau n°22.

Echantillons	Solution $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ à 50% poids	Solution $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ à 20% poids	Solution H_3PO_4 à 85% poids	Solution $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ à 50% poids
δ_s O-P-O	400	374	363	396
δ_{as} O-P-O	515	521	495	544
γ_s P-O				875
γ_s P-O		886		
γ_s P-O			913	
γ_s P-O	913			
γ_s P-O				986
		1030		
γ_{as} P-O			1059	
γ_s PO ₂	1063			
γ_s PO ₂		1072		
γ_{as} P-O				1073
γ_{as} P-O	1156			

Tableau n°22 : Fréquences en cm^{-1} et attribution des bandes Raman des solutions aqueuses contenant les ions PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-

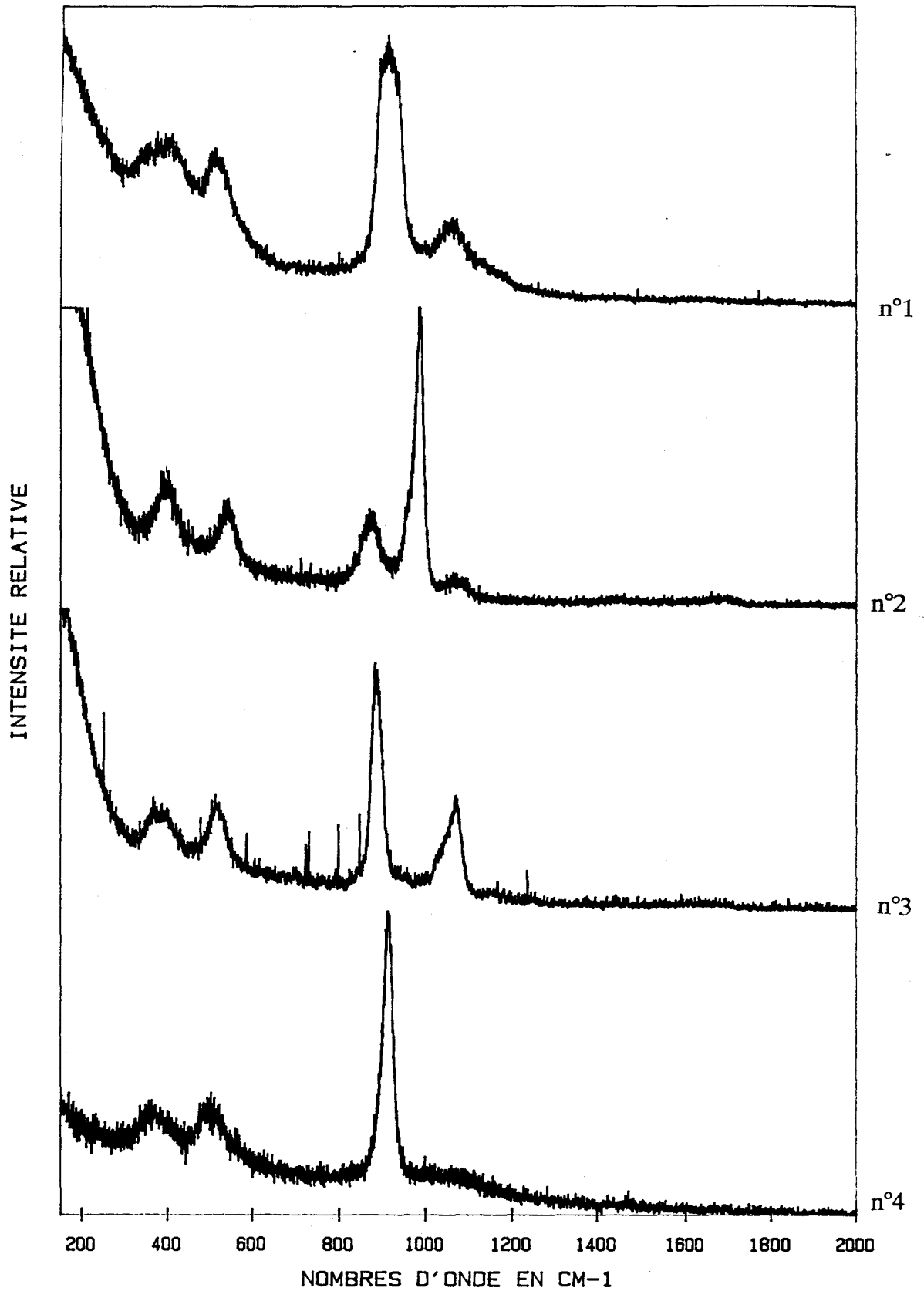


Fig.n°63: Spectres Raman de solutions aqueuses contenant les ions PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} et $H_2PO_4^-$

1 - MAP , 2 - $(NH_4)_2HPO_4$, 3 - $NH_4H_2PO_4$, 4 - H_3PO_4

L'ion PO_4^{3-} à l'état libre possède une symétrie tétraédrique, le dénombrement des modes normaux de vibration donne

$$\Gamma_v = A_1 + E + 2F_2$$

Dans le cas du monohydrogène et dihydrogène orthophosphate (76), la plus grande symétrie possible est C_{3v} pour l'anion HPO_4^{2-} et C_{2v} pour l'anion H_2PO_4^- en considérant le groupe OH comme ponctuel. Mais celles-ci peuvent être encore abaissées en fonction de l'arrangement des liaisons hydrogènes dans la structure.

Le spectre Raman de la solution aqueuse de phosphate d'aluminium (Fig.n°63) montre l'absence de raies entre 650 et 800 cm^{-1} , et peut par conséquent ne suggérer aucune liaison covalente entre l'aluminium et le phosphore par pontage P-O-Al. Les spectres laissent penser que les phosphates présents dans la solution sont constitués principalement des espèces H_3PO_4 et de H_2PO_4^- . D'ailleurs le PH de cette solution est de 0,54, qui est le domaine d'existence de H_3PO_4 principalement et de H_2PO_4^- . Les structures polymères proposées par Callis et Van Wazer (40,41) ou l'hypothèse d'une complexation de l'aluminium avec les groupements phosphates (Fig.n°64) ne peuvent être à priori retenues.

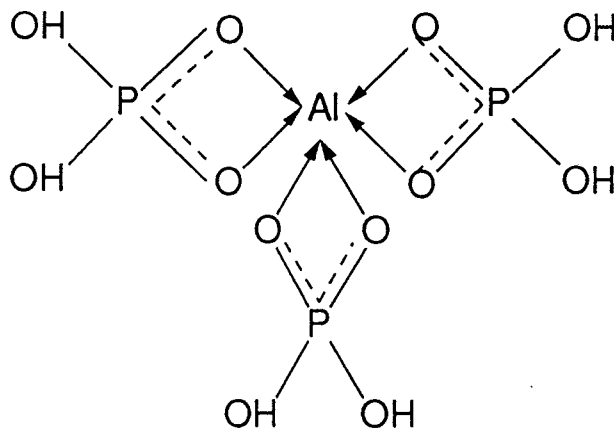


Fig.n°64 : Structure proposée dans le cas d'un complexe de tridihydrogénophosphate d'aluminium

La bande observée à 913 cm^{-1} pour la solution $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ est toutefois plus large que celle obtenue pour les solutions contenant les espèces H_3PO_4 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Le profil de cette bande suggère l'existence des deux composantes attribuables à deux fréquences d'élongation de la liaison P-O différentes par leur ordre de liaison résultant d'interactions ioniques faibles entre l'aluminium et plusieurs centres phosphoreux. La bande observée à 875 cm^{-1} pour la solution de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, caractéristique du monohydrogène phosphate (HPO_4^{2-}) n'apparaît pas dans le spectre de la solution de phosphate d'aluminium, ce qui semblerait dire que cette espèce est minoritaire ou même absente par rapport au dihydrogénophosphate (H_2PO_4^-) et à H_3PO_4 .

Une étude de la solution aqueuse de phosphate d'aluminium MAP en fonction de la dilution a été menée à la fois par spectroscopie Raman et Infra-Rouge.

Les spectres en diffusion Raman de la solution commerciale de MAP sont comparés à ceux de cette même solution diluée 2 fois et 10 fois dans un volume d'eau (Fig.n°65,66). On voit apparaître pour la solution la plus diluée, une bande vers 798 cm^{-1} qui pourrait caractériser l'interaction des ions aluminium avec les molécules d'eau du solvant, et serait alors attribuable à la vibration $\nu\text{Al-O}$. Nous distinguons également un dédoublement de la bande à 913 cm^{-1} pour les solutions les plus diluées, traduisant l'existence de deux vibrations $\nu\text{P-O}$ relatives aux espèces H_3PO_4 et H_2PO_4^- .

Les spectres infra-rouges des solutions étudiées en fonction de la dilution (Fig.n°66) sont très proches, hormis le fait que les intensités des bandes sont de plus en plus faibles, dues probablement à l'effet de concentration. Le tableau n°23 regroupe les valeurs de fréquences et les attributions des bandes correspondantes.

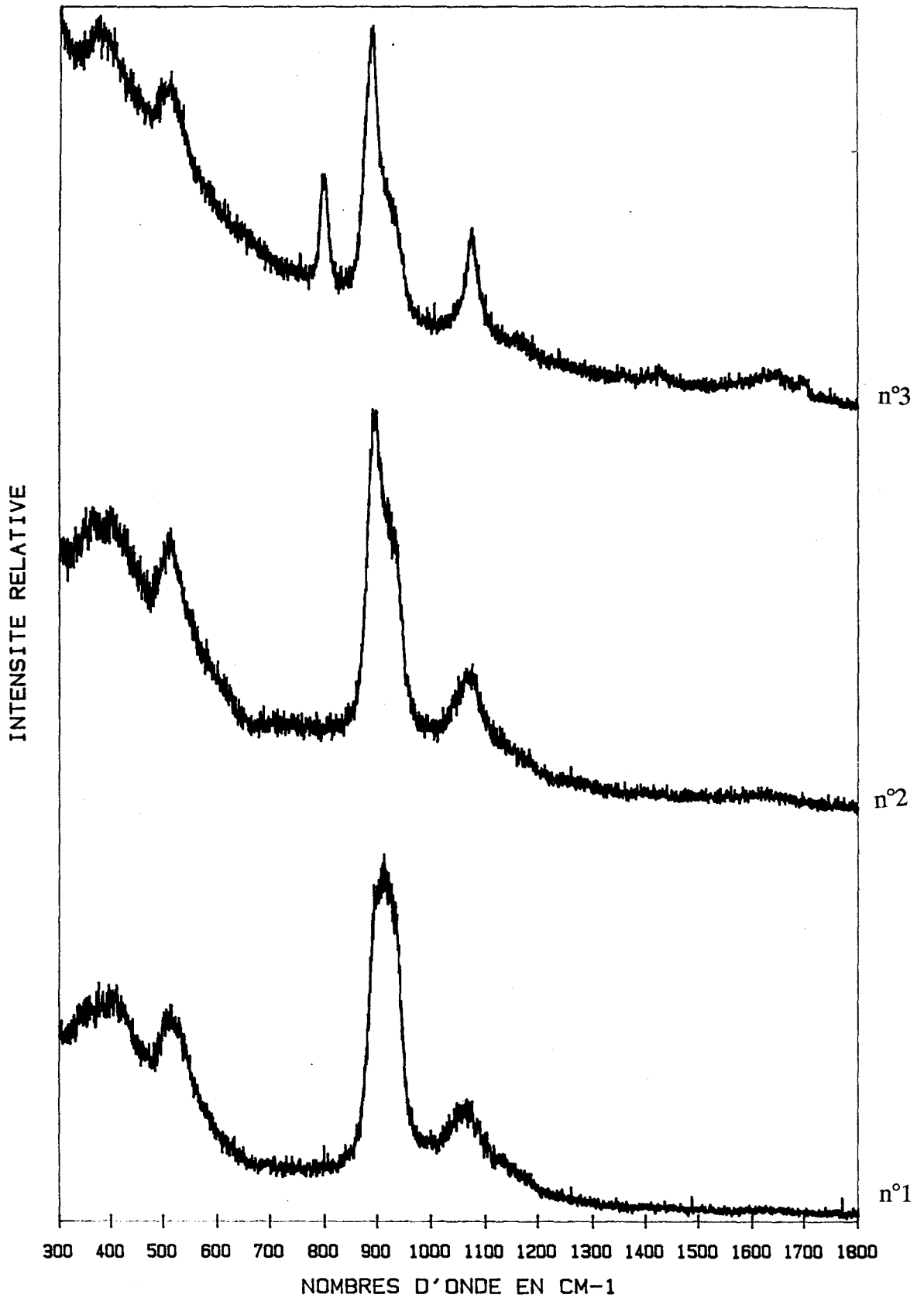


Fig.n°65 : Spectres Raman de la solution aqueuse de phoshate d'aluminium en fonction de la dilution

1) Solution commerciale à 50%, 2) solution diluée 2 fois, 3) solution diluée 10 fois

ABSORBANCE

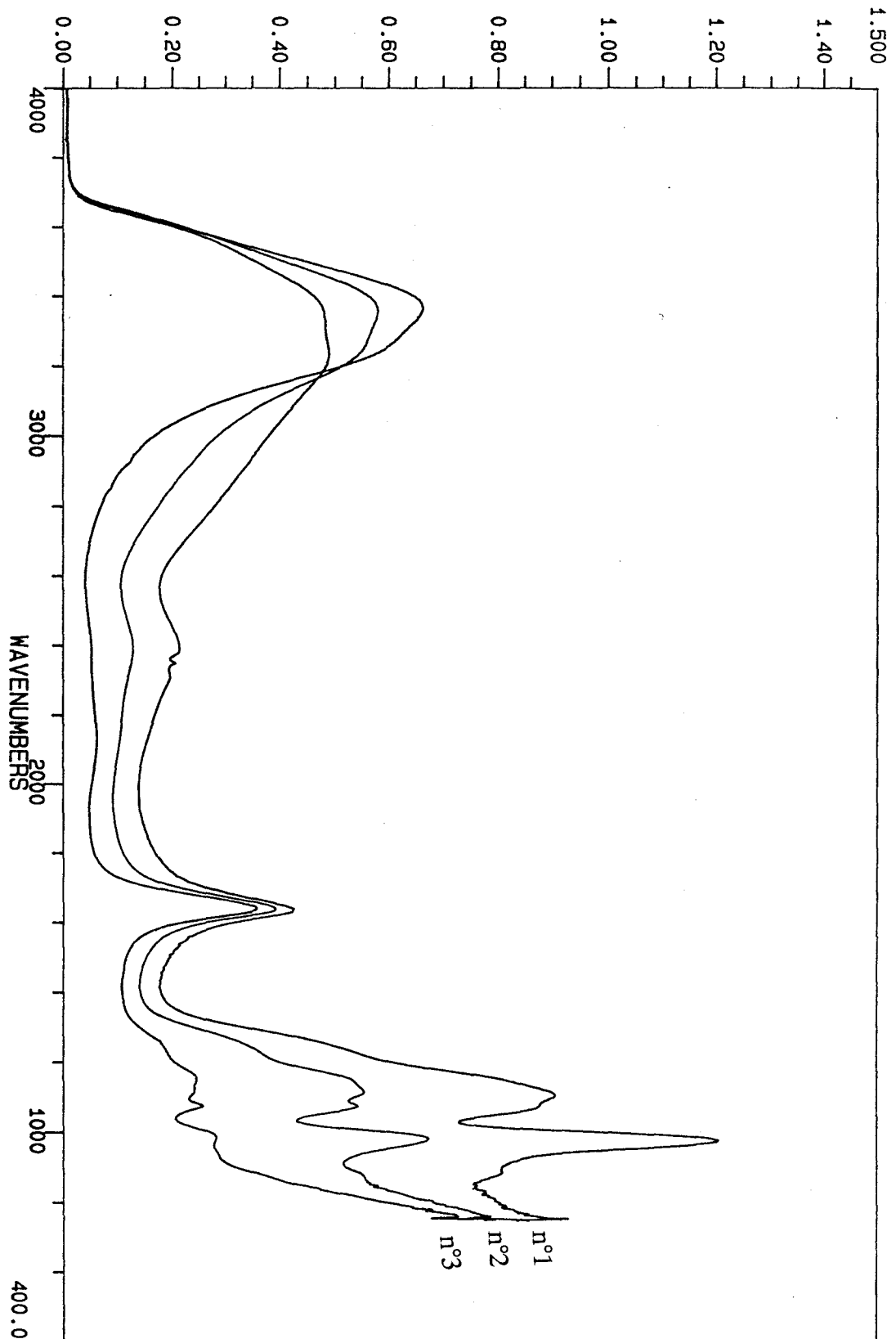


Fig.n°66: Spectres infra-rouge de la solution aqueuse de phosphate d'aluminium en fonction de la dilution

1) solution commerciale à 50%, 2) solution diluée 2 fois, 3) solution diluée 10 fois

Echantillons	solution n°1 : Al(H ₂ PO ₄) ₃ à 50% poids	Solution n°1 diluée 2 fois	Solution n°1 diluée 10 fois
γ_s P-O	885	877	
γ_s P-O	975	975	984
γ_s P-O	1074	1074	1074
γ_{as} P-O	1103	1111	
γ_{as} P-O		1144	1152
γ_a PO ₂		1226	1258
δ_s H-O-H	1639	1631	1631
γ_s OH	3365	3355	3355

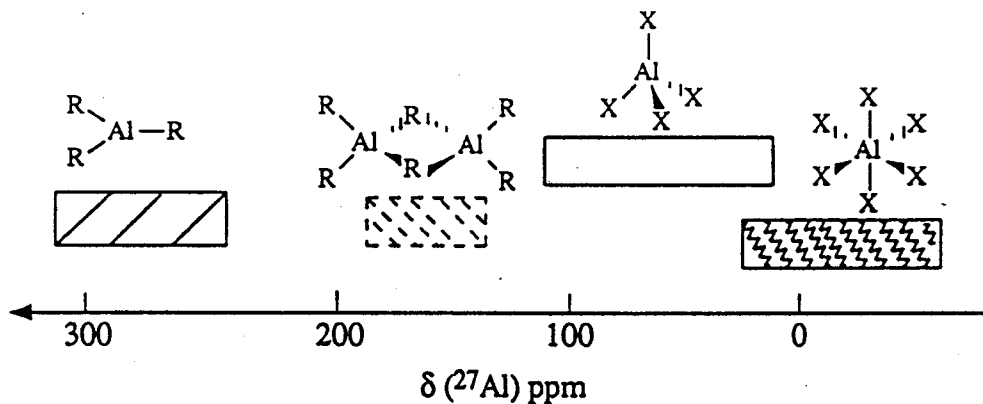
Tableau n°23 : Fréquences en cm^{-1} et attribution des bandes infra-rouges des solutions aqueuses

1) solution commerciale à 50% en poids, 2) solution diluée 2 fois, 3) solution diluée 10 fois

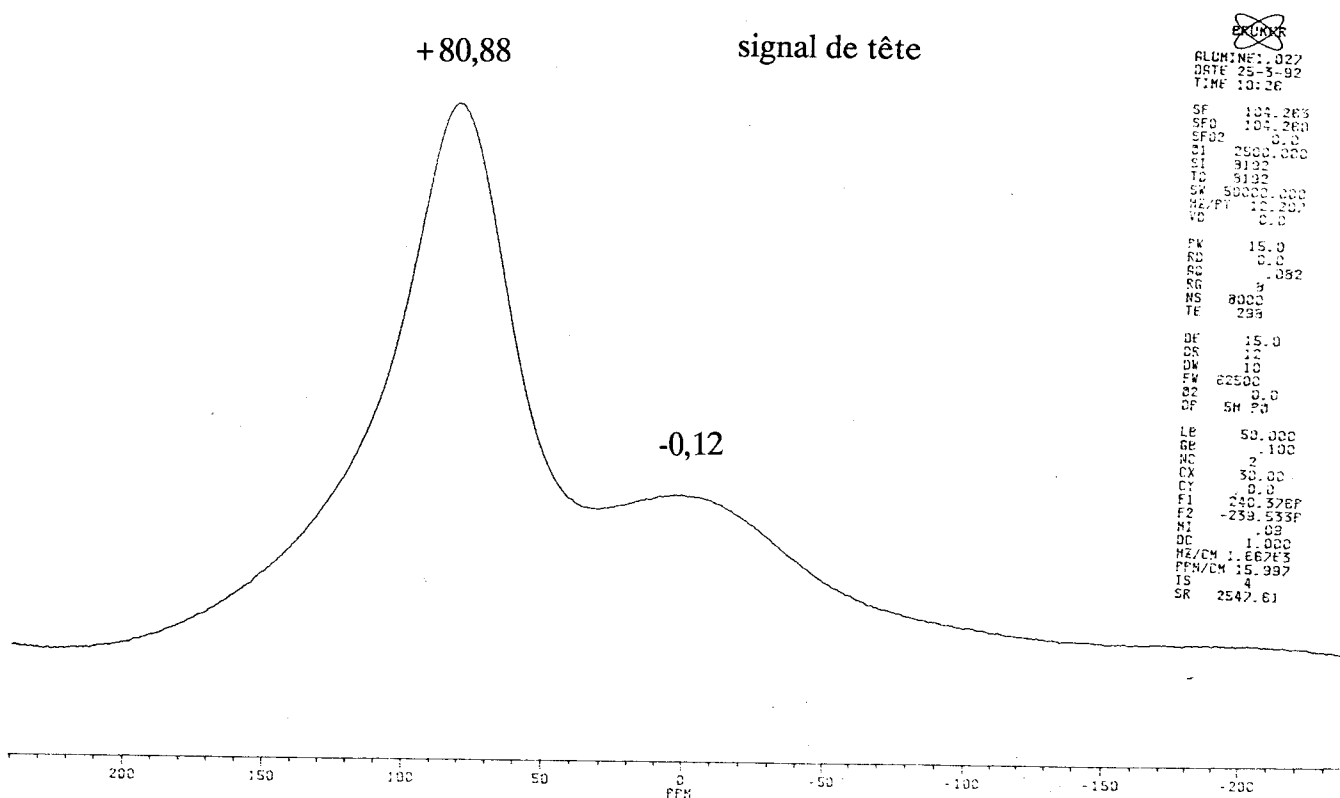
b) Etude par R.M.N.

- Etude par R.M.N. de ^{27}Al

Les propriétés du spin nucléaire du noyau aluminium sont favorables à l'utilisation de la R.M.N., l'abondance naturelle en aluminium 27 est de 100%. Toutefois le noyau aluminium présente un moment quadripolaire lié important ($Q = 1,9 \times 10^{-29} m^2$, soit 6 fois plus important que celui de l'oxygène). Les spectres R.M.N. présentent donc des largeurs de raies à mi-hauteur souvent élevées $3 Hz < W_{1/2} < 10000 Hz$. Mais ces dernières peuvent fournir de précieux renseignements quant à la symétrie des complexes formés (77). Les déplacements chimiques en R.M.N. de l'aluminium sont aussi représentatifs de la symétrie du complexe ayant l'aluminium comme atome central (78).



L'une des difficultés majeures rencontrées lors de la mise en oeuvre de la R.M.N. du noyau d'aluminium provient de la sonde. En effet, il est presque impossible de fabriquer une sonde multinoyaux sans aluminium (79). Les spectres présentent donc toujours un bruit de fond qui peut être plus ou moins important selon la sonde. Afin de minimiser cet inconvénient, il convient de travailler avec les solutions les plus concentrées possibles et d'effectuer des spectres "blancs". Le spectre suivant présente le bruit de fond observé avec l'appareil que nous avons utilisé.



Malgré cette difficulté, nous avons examiné par R.M.N. ^{27}Al la solution commerciale de phosphate d'aluminium et la même solution diluée 11 fois dans un volume d'eau. Les spectres * sont représentés sur les Fig.n°67,68.

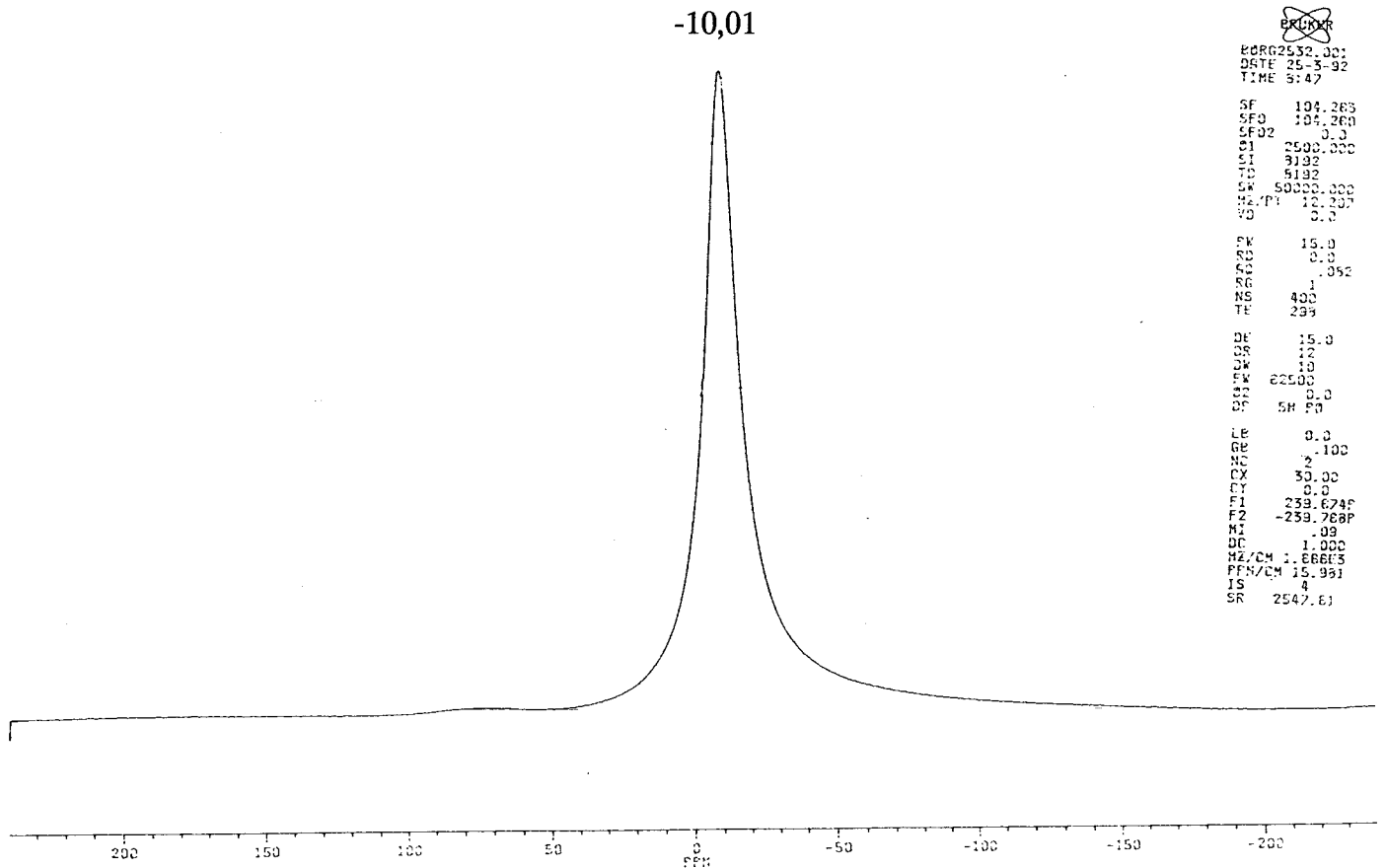


Fig.n°67 : Spectre R.M.N. ^{27}Al de la solution commerciale de phosphate d'aluminium
*104 MHz, 25°C, déplacement chimique par rapport à $\text{Al}(\text{H}_2\text{O}_6)^{3+}$ (référence externe)

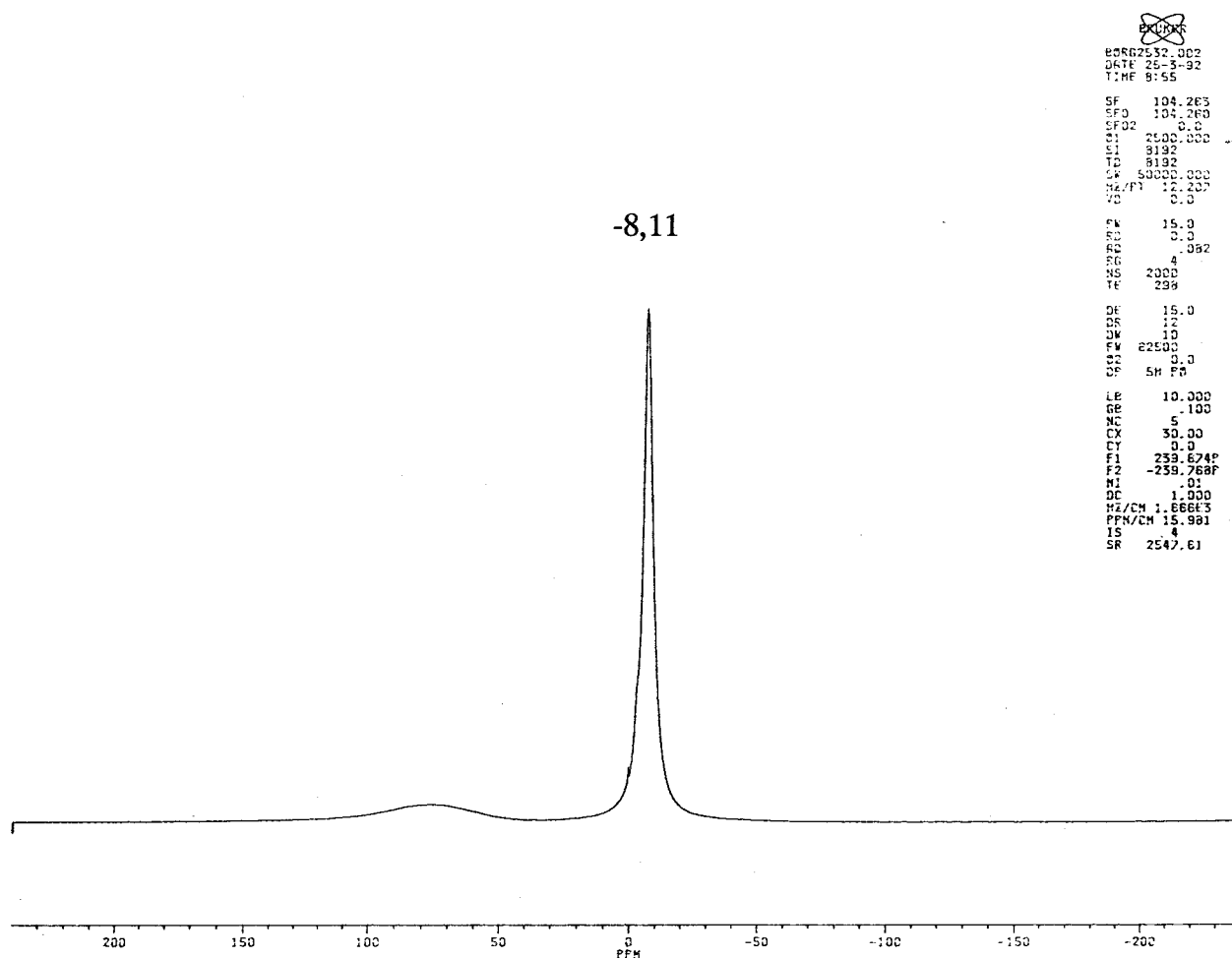


Fig.n°68 : Spectre R.M.N. ^{27}Al de la solution de phosphate d'aluminium diluée 11 fois dans un volume d'eau

Le premier spectre présente un signal à - 10 ppm, tandis que le deuxième présente un signal à - 8 ppm. Ces résultats rappellent les travaux réalisés par Laure Coury et al (80). Ils ont montré que lorsque l'acide orthophosphorique est ajouté à une solution de chlorure d'aluminium, deux pics supplémentaires apparaissent ($\delta = 3,4$ ppm et $-7,9$ ppm) en plus de celui observé pour la solution aqueuse de chlorure d'aluminium ($\delta = 0$ ppm). Ils attribuent ces nouveaux signaux, à des espèces dans lesquelles l'ion aluminium complexé par des groupements phosphates est dans un environnement octaédrique. Dans notre cas, l'étude en diffusion Raman ne montre aucune bande caractéristique de ce type de complexation. Les déplacements chimiques observés peuvent provenir des interactions ioniques faibles entre

l'aluminium et les groupements phosphates. L'effet de dilution tend à abaisser les valeurs de déplacement chimique et de largeur à mi-hauteur, à cause vraisemblablement d'interactions ioniques de plus en plus faibles entre l'aluminium et le phosphore. La R.M.N. liquide ^{27}Al permet d'éliminer la structure polymère du phosphate d'aluminium proposée par J.R. Van Wazer (41), car le spectre ne présente aucun signal représentatif d'ions aluminium tétracoordinés.

- étude par R.M.N. ^{31}P

Le phosphore 31 est un noyau relativement facile à observer par R.M.N.. L'abondance naturelle en phosphore 31 est de 100%. J.R. Van Wazer en 1956, a réalisé une étude par R.M.N. liquide ^{31}P de nombreux composés phosphatés (81). Il ne cite, pour le monohydrogène et dihydrogène orthophosphate aucun déplacement par rapport à H_3PO_4 . Nous avons réalisé une analyse en R.M.N. liquide ^{31}P de la solution commerciale de MAP (Fig.n°69) et de cette même solution diluée 2 fois (Fig.n°70) puis 10 fois (Fig.n°71).

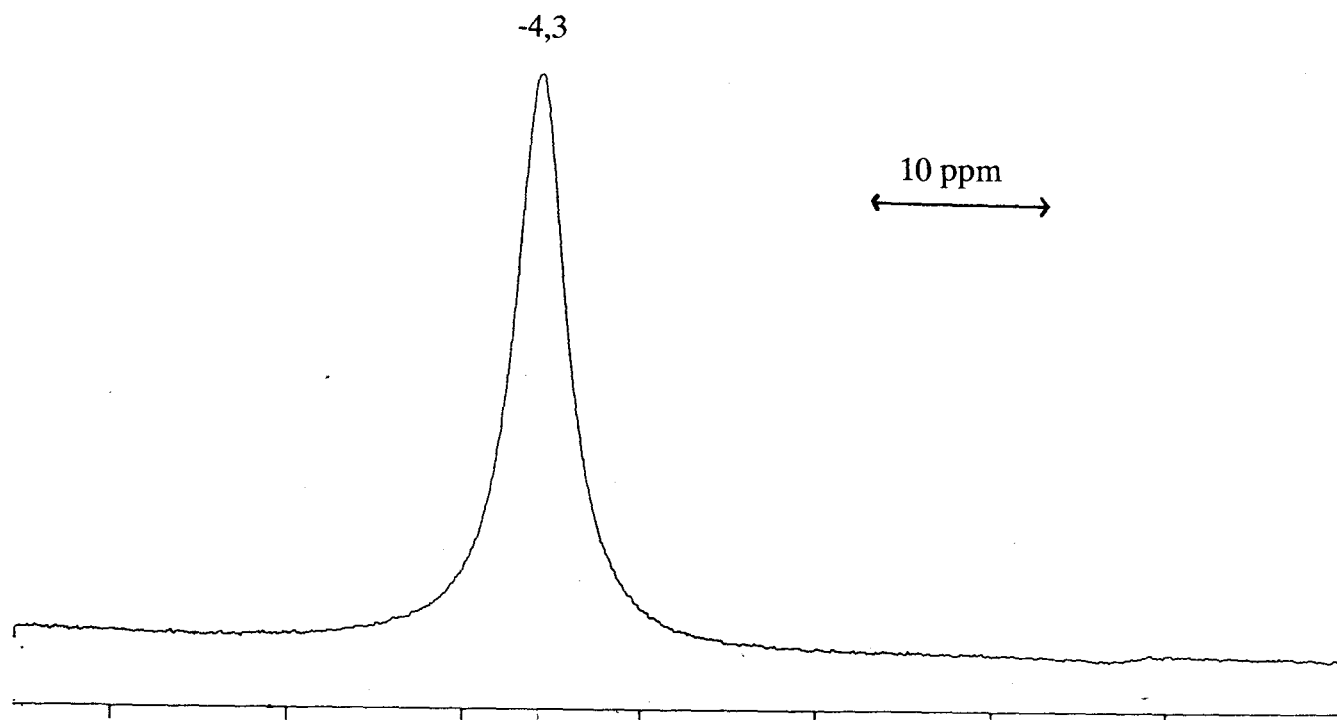


Fig.n°69 : Spectre R.M.N. ^{31}P de la solution commerciale de phosphate d'aluminium

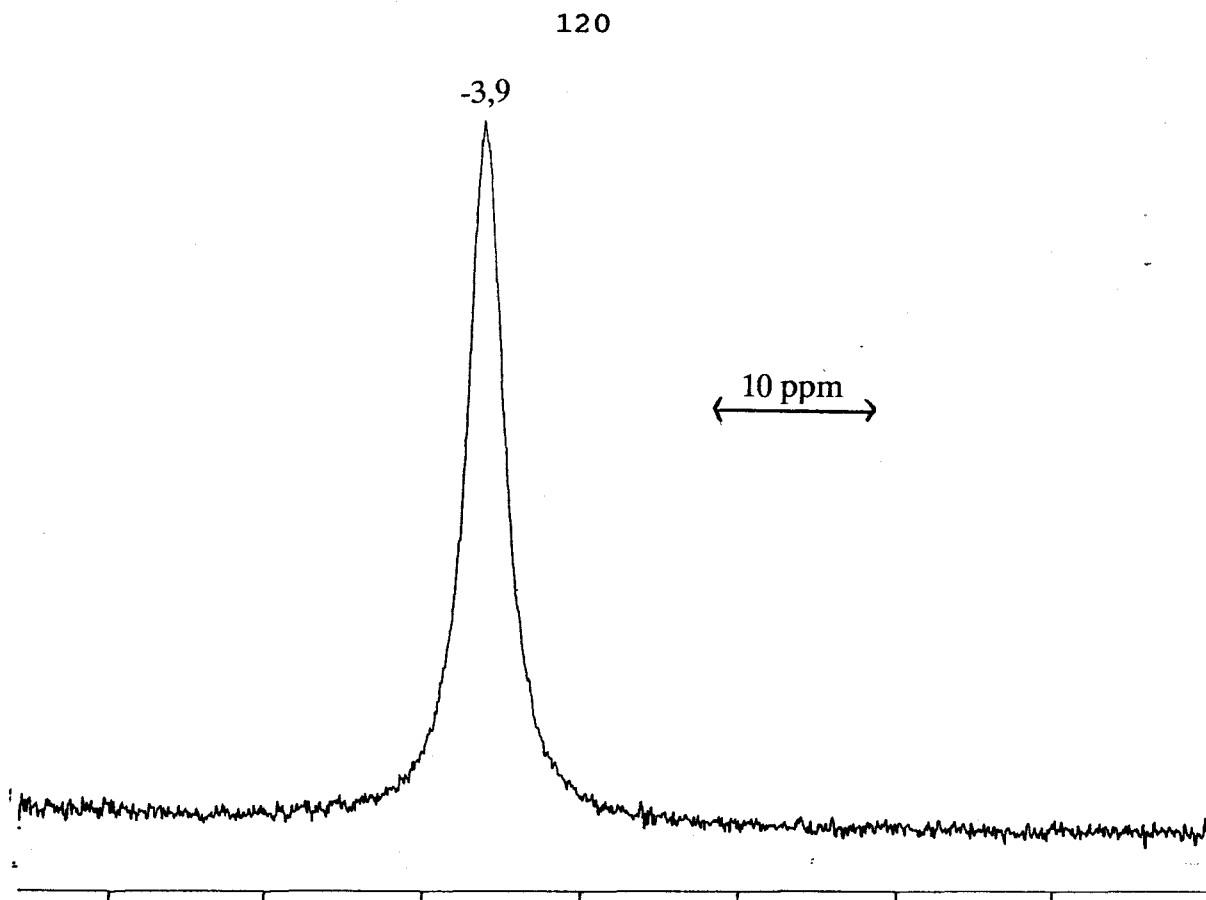


Fig.n°70 : Spectre R.M.N. ^{31}P de la solution de phosphate d'aluminium diluée 2 fois dans un volume d'eau

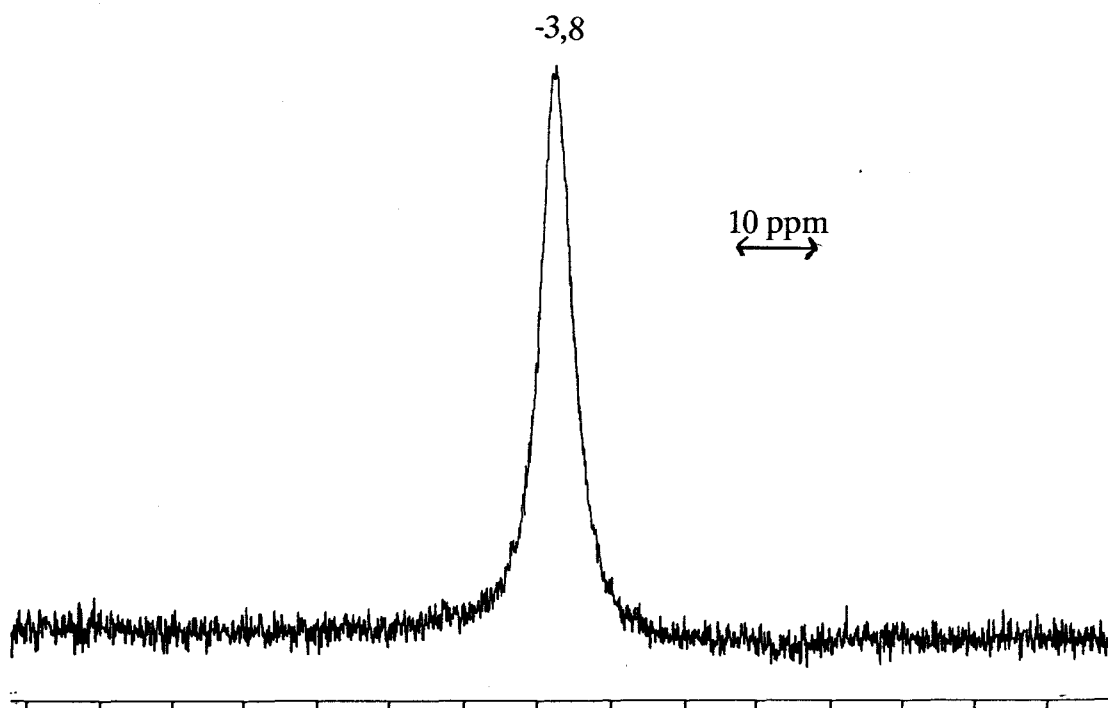


Fig.n°71 : Spectre R.M.N. ^{31}P de la solution phosphate d'aluminium diluée 10 fois dans un volume d'eau

Pour toutes les solutions étudiées, nous n'avons observé en R.M.N. liquide ^{31}P qu'un seul type de pic, et un déplacement chimique très peu affecté par la dilution (- 4,3 ; -3,9 ; - 3,8 ppm). Nous attribuons ces déplacements chimiques à des interactions ioniques faibles entre les ions aluminium et les groupements phosphates.

- Etude par R.M.N. de ^1H

Le spectre de résonance magnétique nucléaire (400 MHz) de la solution aqueuse $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ dans l'eau lourde ne révèle aucun pic du proton, à part ceux de l'eau (déplacement chimique 4,79 ppm)(Fig.n°72).

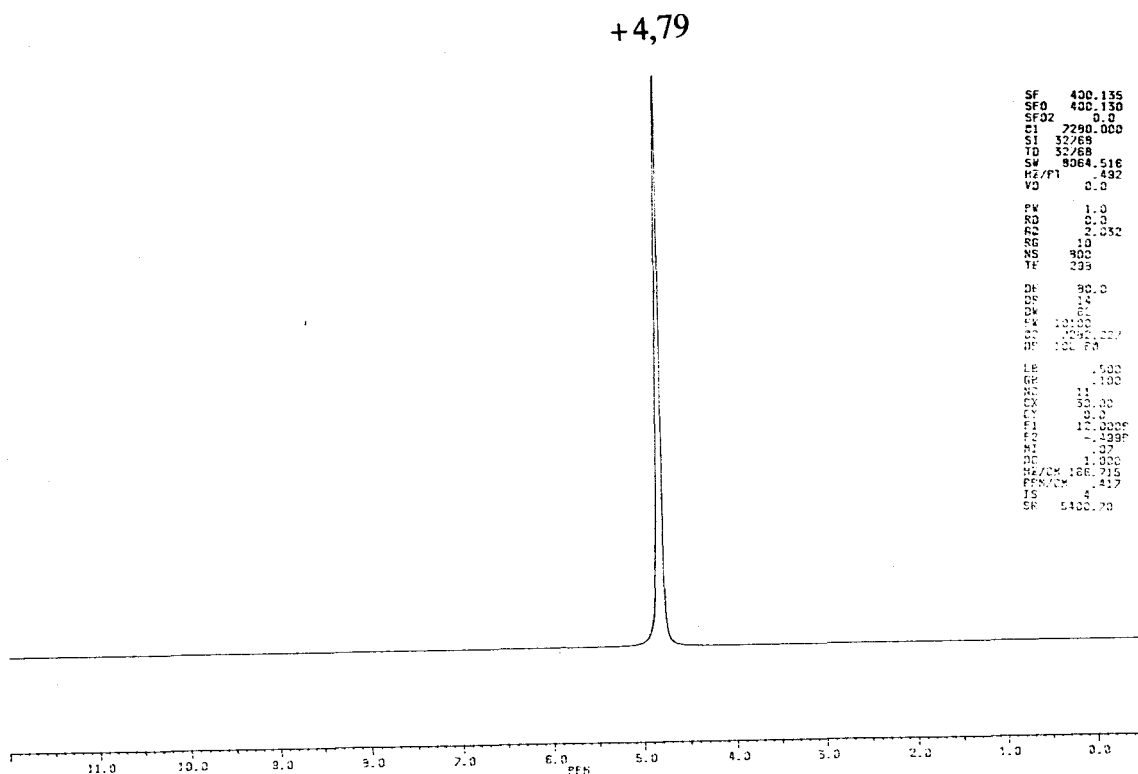


Fig.n°72 : Spectre R.M.N. ^1H de la solution commerciale de phosphate d'aluminium

En résumé, il a pu être démontré par la spectroscopie vibrationnelle (Raman, Infra-Rouge et R.M.N. ^{27}Al , ^{31}P , ^1H), que ces solutions aqueuses étaient constituées principalement des espèces H_3PO_4 et de H_2PO_4^- , avec des interactions ioniques faibles entre les ions Al^{3+} et les groupements phosphates.

III.2. Etude des mécanismes réactionnels du système MgO-MAP-H₂O en solution diluée

L'amélioration des propriétés électriques implique la connaissance détaillée des mécanismes réactionnels. Il est en effet important de déterminer sans ambiguïté quelles sont les espèces formées et quels sont les phénomènes physico-chimiques susceptibles de se produire.

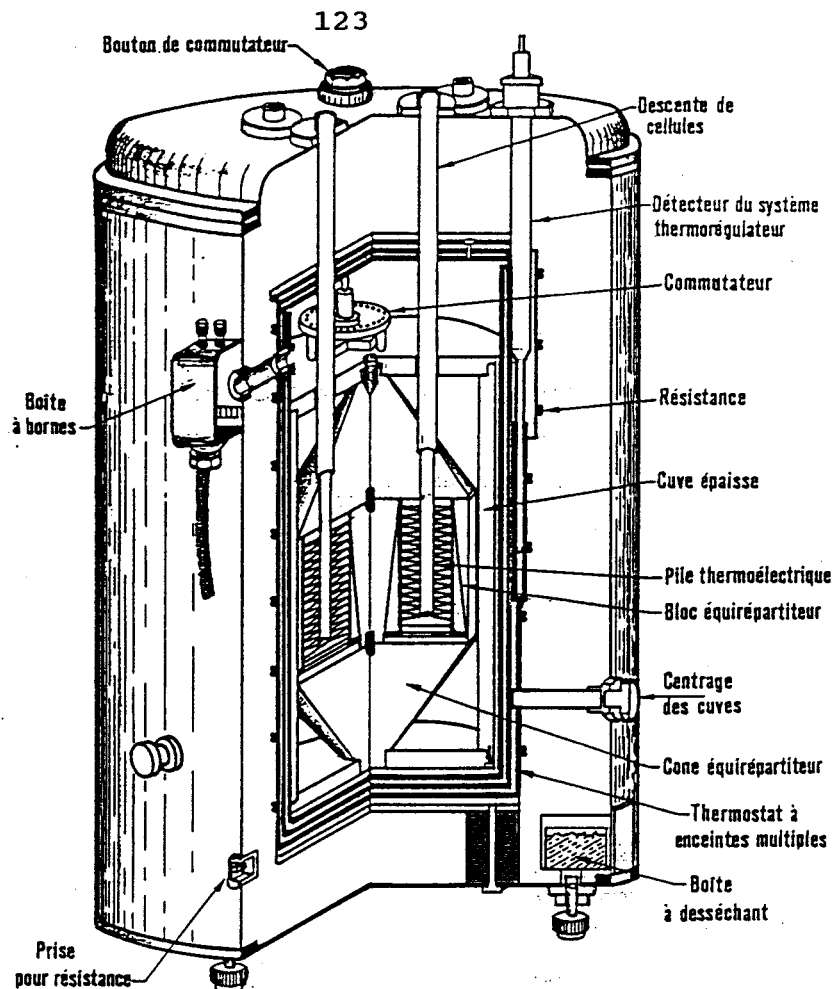
Afin de déterminer l'évolution chimique du système, nous avons d'abord étudié le système dans des conditions diluées non seulement pour ralentir la réaction, mais aussi pour éviter la prise et avoir une quantité notable de liquide et de solide pour analyse après séparation, ce qui n'est pas possible dans les conditions normales.

III.2.1 Etude microcalorimétrique (vitesse de la réaction globale)

Afin d'évaluer quantitativement les phénomènes thermiques, une étude microcalorimétrique a été entreprise.

Le microcalorimètre de flux Tian-Calvet (Fig n°73) possède une grande sensibilité, il permet des études non seulement thermodynamiques, mais également cinétiques par suivi de l'évolution des transformations au cours du temps (82).

Le dégagement de chaleur qui se manifeste au cours de la réaction joue un rôle très important. En effet, il intervient directement sur la cinétique et conditionne au moins partiellement la porosité.



Mesures de microquantités de chaleur

Puissance limite: un millième de petite calorie par heure

Fig.n° 73 : Microcalorimètre E. Calvet

III.2.1.1 Mise en oeuvre des courbes de flux thermique

Pour les différents essais effectués, la même procédure a été adoptée.

- L'échantillon contenant la solution commerciale MAP diluée est placé au fond de la cellule calorimétrique de mesure.
- La magnésie (MgO) est placée dans un réservoir au dessus de la cellule.

Une fois atteint l'équilibre en température entre les échantillons et le microcalorimètre, la magnésie est ajoutée à la solution (MAP + eau) dans la cellule de mesure, le mélange est agité pendant l'essai. Les thermocouples du calorimètre sont connectés à un microvoltmètre interfacé avec un microordinateur qui permet d'obtenir les courbes de flux thermique.

Ce système de montage est particulièrement intéressant, il permet de travailler en milieu fermé, étanche.

Nous avons étudié deux compositions de même rapport $P/(Al + Mg) = 1$. Les proportions de la solution commerciale de MAP et de magnésie sont respectivement 0,7851 g et 0,100 g. Seule diffère la quantité d'eau introduite.

Le premier échantillon contient une teneur en eau de 6,31 ml, tandis que le deuxième n'en contient que 3,15 ml. La deuxième composition est donc deux fois plus concentrée.

Dans les deux cas, les courbes (Fig.n° 74) donnant le flux de chaleur en fonction du temps montrent que la réaction exothermique démarre instantanément même en milieu dilué et se termine au bout de 30 mn. Les flux de chaleur passent par un maximum au bout de 5 mn.

Il est vraisemblable que la réaction soit encore plus rapide qu'il n'y paraît compte-tenu de l'inertie assez importante du calorimètre.

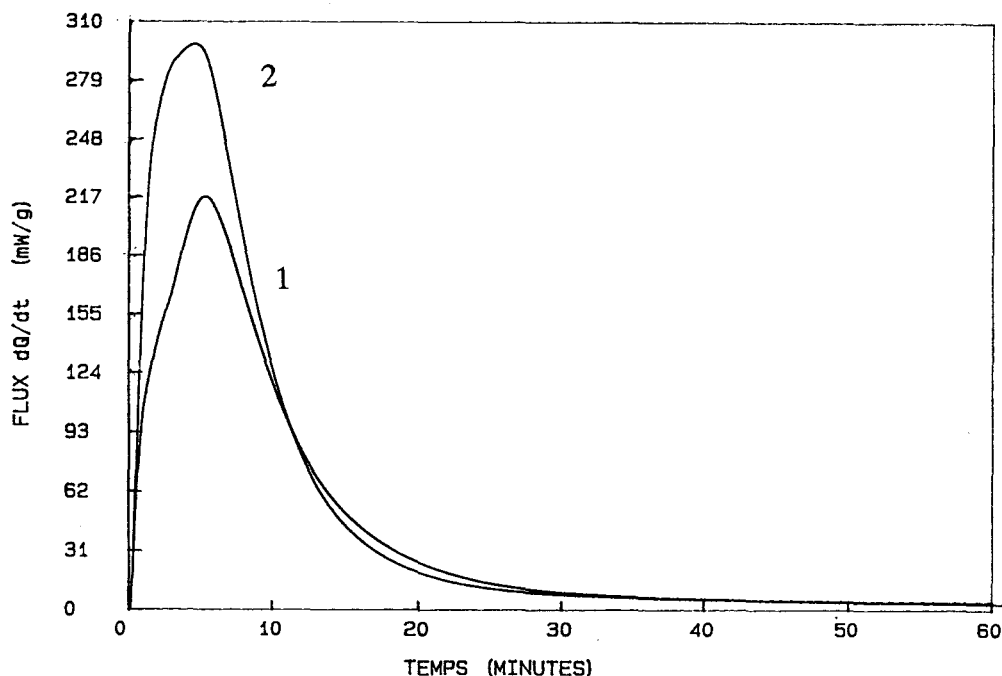


Fig.n° 74 : Courbes de microcalorimétrie pour les compositions

1) MAP à 50% en poids : 0,7851 g	2) MAP à 50% en poids : 0,7851 g
Magnésie (Prolabo) : 0,100 g	Magnésie (Prolabo) : 0,100 g
Eau : 6,31 ml	Eau : 3,15 ml

L'intégration des pics en fonction du temps donne les chaleurs libérées lors de la réaction. Nous avons obtenu 169 joules pour la quantité de produit utilisé dans l'essai n° 1 (7.19 g), et 226 joules pour l'essai n° 2 (4.030 g). Les chaleurs de réaction varient avec la teneur en eau introduite, ce qui sembleraient dire qu'il existerait des réactions différentes.

A titre de comparaison, le maximum du flux thermique dégagé par la dissolution de 0,100 g de MgO dans 6,31 ml d'eau (sans MAP) est d'environ 20 mW/g, valeur négligeable par rapport aux valeurs obtenues lors des expériences précédentes (Fig n° 74). La dissolution de MgO pendant la réaction, participe donc très peu au phénomène thermique observé.

III.2.2 Etude conductimétrique et pHmétrique (mise en évidence des différentes réactions et relations entre leurs vitesses)

Dans un premier temps, nous avons suivi l'évolution du système MAP -MgO en solution diluée par mesure de la conductivité et par pH-métrie, à différentes dilutions et pour deux variétés de magnésie : une magnésie très réactive (MgO, réf Baikalox, ss : 120 m²/g), et une magnésie peu réactive (MgO, réf Prolabo, ss : 4,5 m²/g).

Dans un second temps, à la fin de l'étude menée en pH-métrie et conductimétrie, nous avons récupéré le mélange le plus dilué préparé avec la magnésie réf Baikalox, nous l'avons filtré sur verre fritté et avons effectué des analyses sur le filtrat et le résidu solide.

Pour les deux grades de magnésie utilisés en pH-métrie et conductimétrie, trois concentrations où le rapport $P/(Al + Mg) = 1$ reste identique, ont été testées. Les compositions n°2 et n°3 sont respectivement 2 fois plus concentrées et 5 fois plus concentrées que la composition n°1.

Compositions (g)	Essai n°1	Essai n°2	Essai n°3
Sol. MAP	2,564	5,128	12,821
MgO	0,326	0,652	1,629
Eau	100	100	100

Tableau n° 24 : Concentrations étudiées en pH-métrie et conductimétrie

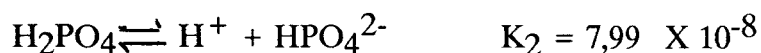
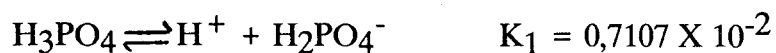
L'eau et le monoaluminium phosphate sont introduits dans une cellule thermostatée à 20°C, où plongent les électrodes de pH et de conductivité. Le mélange est agité mécaniquement (agitateur magnétique). Une circulation d'azote traversant un adsorbant à gaz carbonique constitué par un piège rempli d'amiante sodée, est maintenue au dessus de la solution, afin d'éviter une éventuelle carbonatation.

Lorsque l'équilibre en température est atteint, la magnésie est ajoutée progressivement au mélange, et le pH et la conductivité sont enregistrés au cours du temps jusqu'à la fin de la réaction.

Les courbes obtenues sont reportées sur la fig n° 75 pour la magnésie (réf BaikaloX) et sur la fig n° 76 pour la magnésie (réf Prolabo).

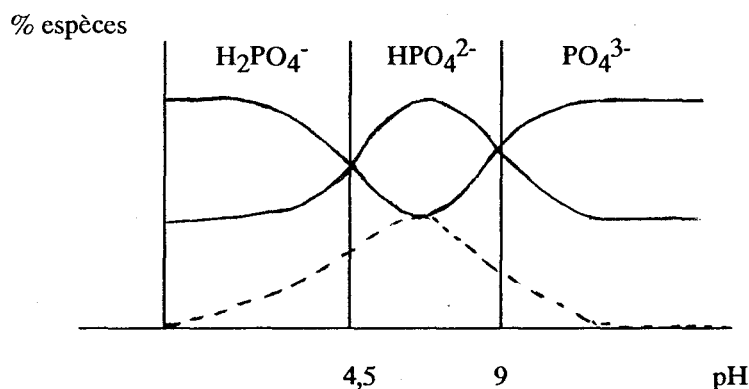
Avant d'interpréter les courbes par les réactions qui se produisent, nous rappellerons les constantes de solubilité, les pK, et les pH de précipitation de certains composés susceptibles de se former (tableau n° 25).

L'acide orthophosphorique (H₃PO₄) est un triacide dont les constantes d'ionisation, déterminées à 25°C, valent respectivement :



D'où pK₁ = 2,148, pK₂ = 7,097, pK₃ = 12,32

Le pourcentage des espèces présentes en fonction du pH peut donc être schématisé de la façon suivante :

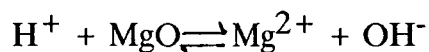


Composés	pK	pH de précipitation (83)
Mg(OH) ₂	11	9,5
MgHPO ₄	11 < pK < 14	
AlPO ₄	18,24	
Al(OH) ₃	14,4	4

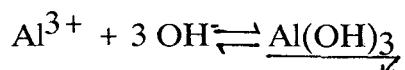
Tableau n° 25 : Données de quelques pK et pH de précipitation

Dans le cas de la solution la plus diluée (courbe 75 a), les différentes réactions susceptibles de se produire dans ces conditions de pH sont :

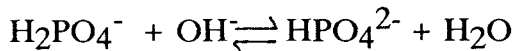
1) la dissolution de MgO



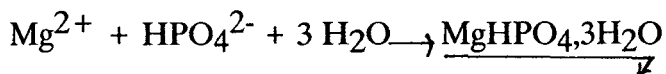
2) la précipitation de Al(OH)₃



3) Le déplacement de l'équilibre



4) la précipitation de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Ceci correspond aux variations de pH et conductivité observées ; nous observons quatre étapes:

1) la dissolution de MgO se traduit par une augmentation de conductivité et de pH

2) le pH et la conductivité restent constants lors de la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$

3) la dissolution de MgO entraînant une variation du pH implique un déplacement de l'équilibre H_2PO_4^- vers HPO_4^{2-}

4) la précipitation de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se produit à pH constant et pour une conductivité qui tend à diminuer puis à se stabiliser.

Les ions PO_4^{3-} ne peuvent exister dans ces conditions de pH ($\text{pH} < 5,40$). N'existant pas en solution diluée, ils n'existent pas plus en solution plus concentrée (c'est à dire pour les essais 2 fois concentrés et 5 fois concentrés), où les pH finaux atteints respectivement à l'équilibre sont encore plus faibles (5,13 ; 4,55), et par conséquent non plus lors de la synthèse de la céramique, où le milieu est encore plus concentré. La formation du composé $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ n'est donc pas envisageable.

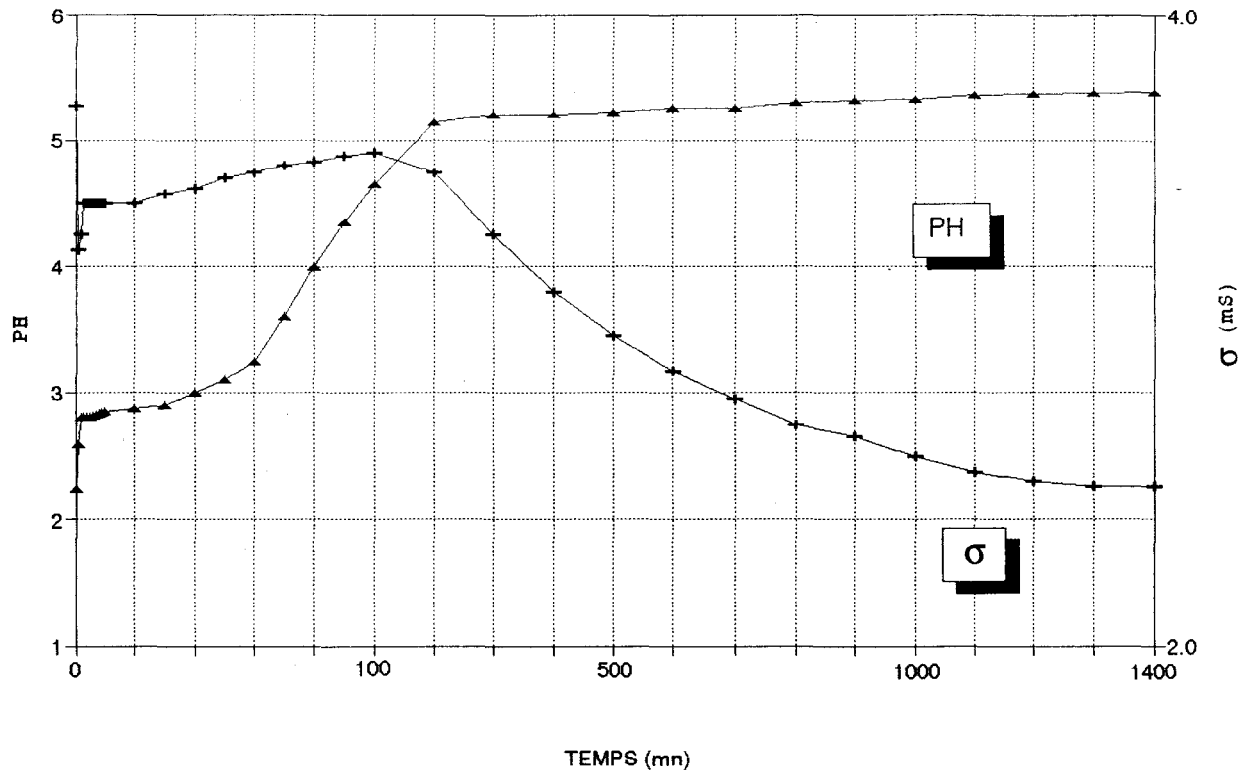
La figure 76 a, obtenue pour une magnésie moins réactive, présente les mêmes types de phénomènes. Cependant la dissolution étant moins rapide, une modification dans l'échelle de temps est à noter, la réaction est plus lente. De plus, le palier de précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ est réduit et le pH de précipitation de $\text{MgHPO}_4,3\text{H}_2\text{O}$ plus élevé (6 au lieu de 5,25).

Dans le cas des solutions plus concentrées (fig 75b, 75c), la précipitation de $\text{MgHPO}_4,3\text{H}_2\text{O}$ se produit à pH plus faible, la concentration en Mg^{2+} étant plus importante, le produit de solubilité est plus vite atteint.

Pour une solution 5 fois concentrée (fig 75c), le palier à $\text{pH} = 2,8$ a disparu : il semblerait que $\text{Al}(\text{OH})_3$ ne précipite pas. De plus, alors que dans les expériences précédentes (75a, 75b) le pH augmentait quand $\text{MgHPO}_4,3\text{H}_2\text{O}$ commençait à précipiter, ici le pH diminue comme si il n'y avait pas assez d'ions OH^- .

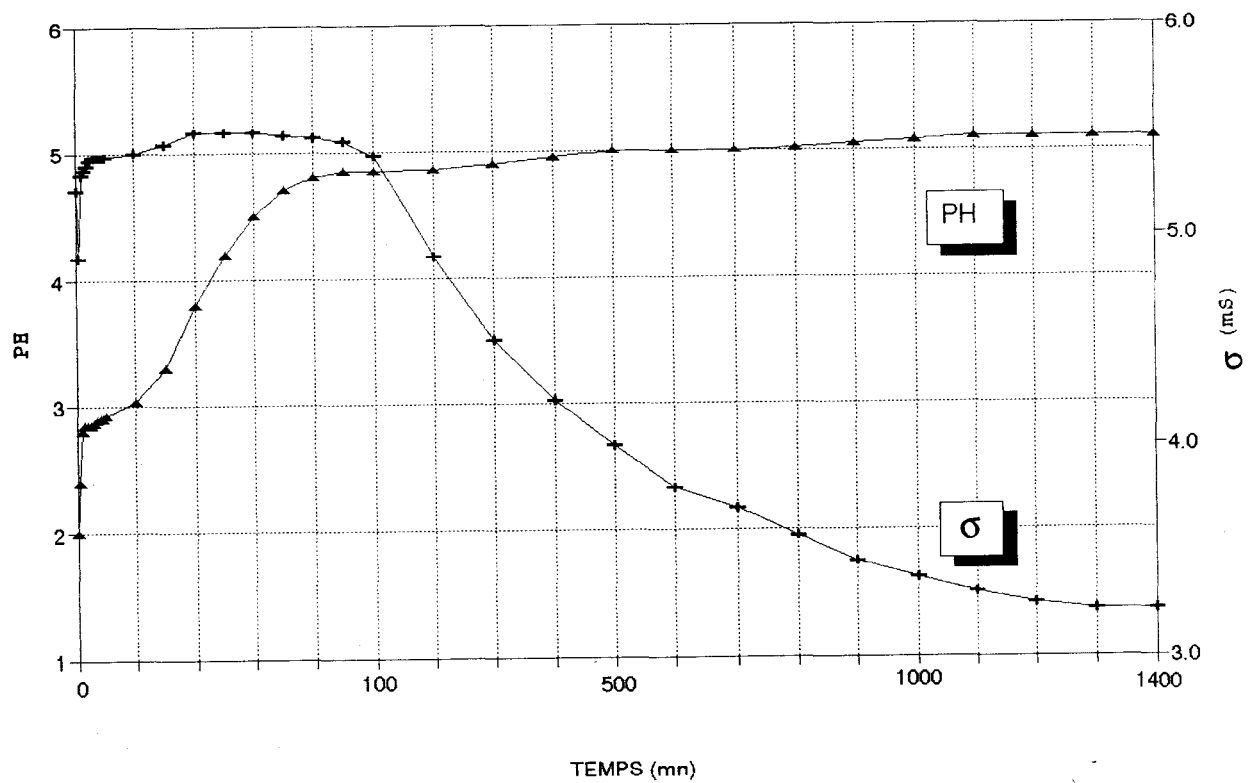
Un phénomène analogue est observé pour tous les essais menés sur la magnésie Prolabo (76a, b, c). Cette dernière magnésie ne se dissoudrait donc pas assez vite.

Notons toutefois que les échelles de temps de la pH-métrie et de la calorimétrie ne sont pas comparables (Fig 74, Fig 76c). L'élévation de température dans le calorimètre augmente probablement la vitesse de réaction, les conditions d'expérience notamment d'agitation sont différentes.



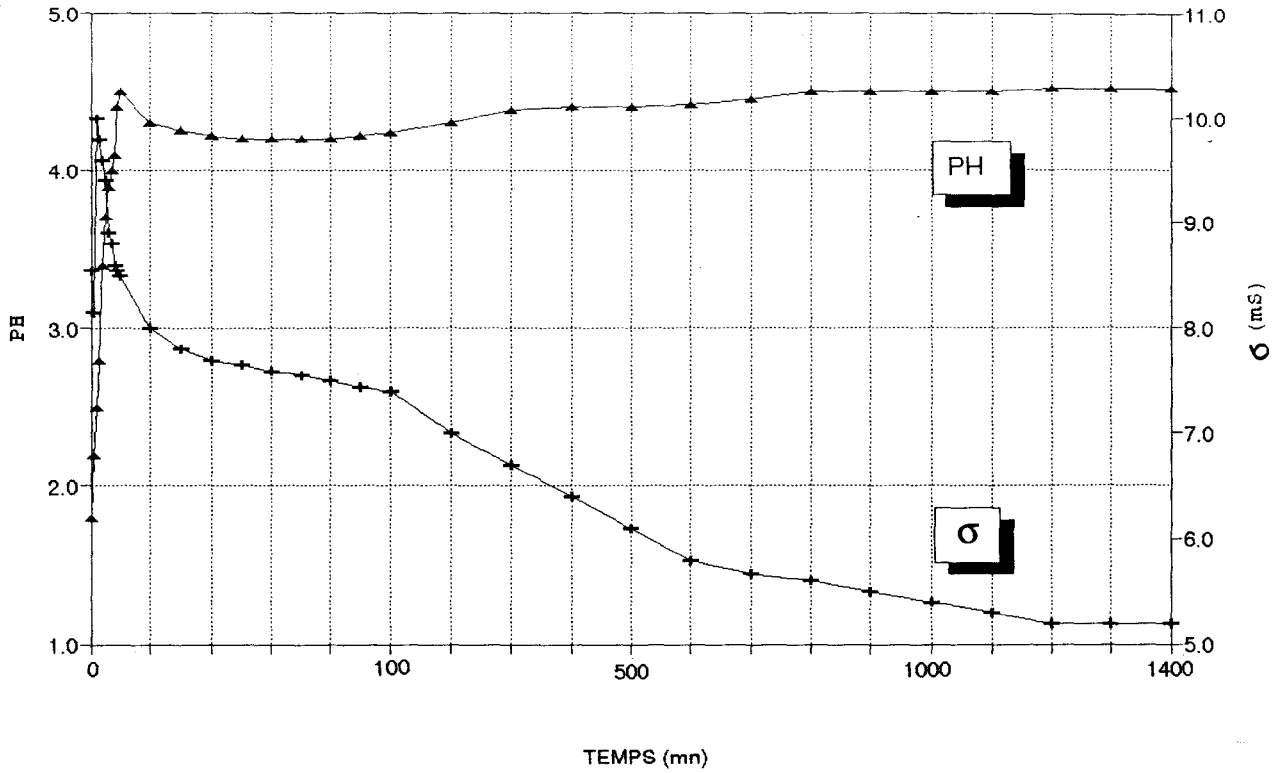
Courbe de conductivité et de pH (MgO réf BaikaloX M120)

a) Essai 1 fois concentré



Courbe de conductivité et de pH (MgO réf BaikaloX M120)

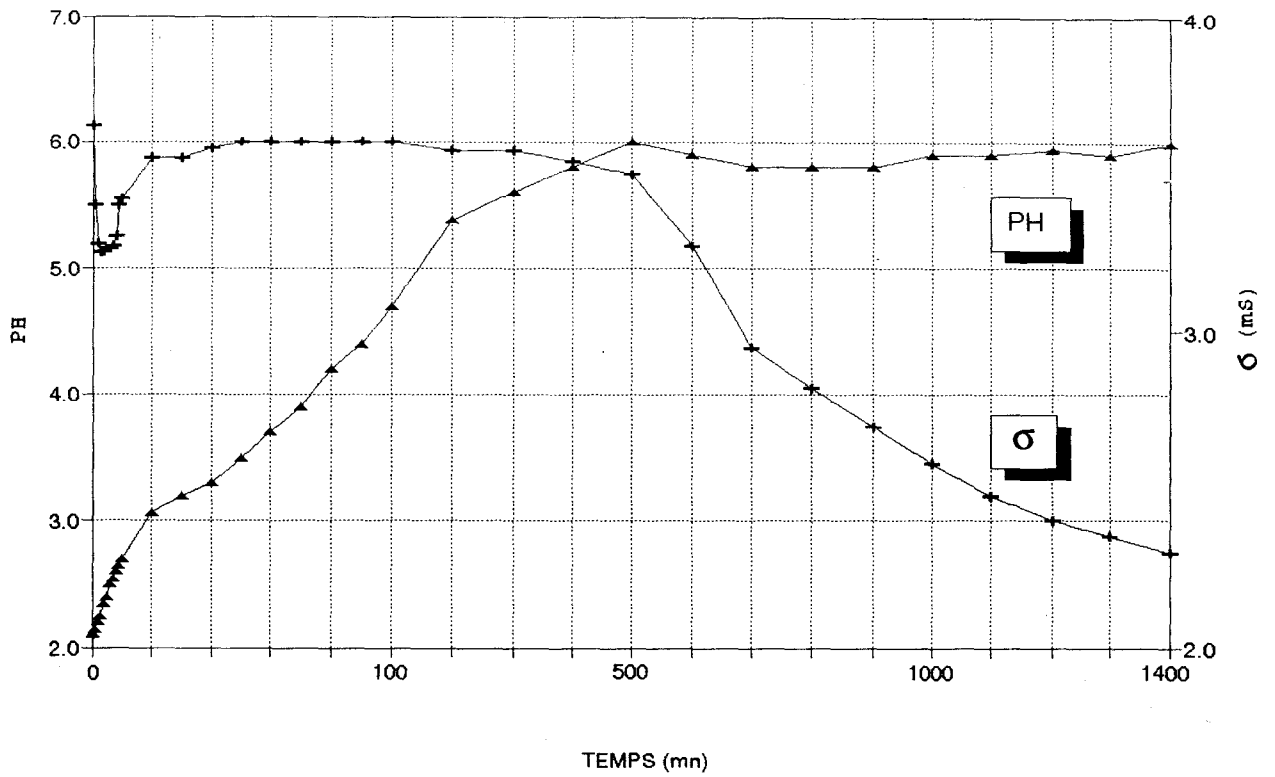
b) Essai 2 fois concentré



Courbe de conductivité et de pH (MgO réf Baikalox M120)

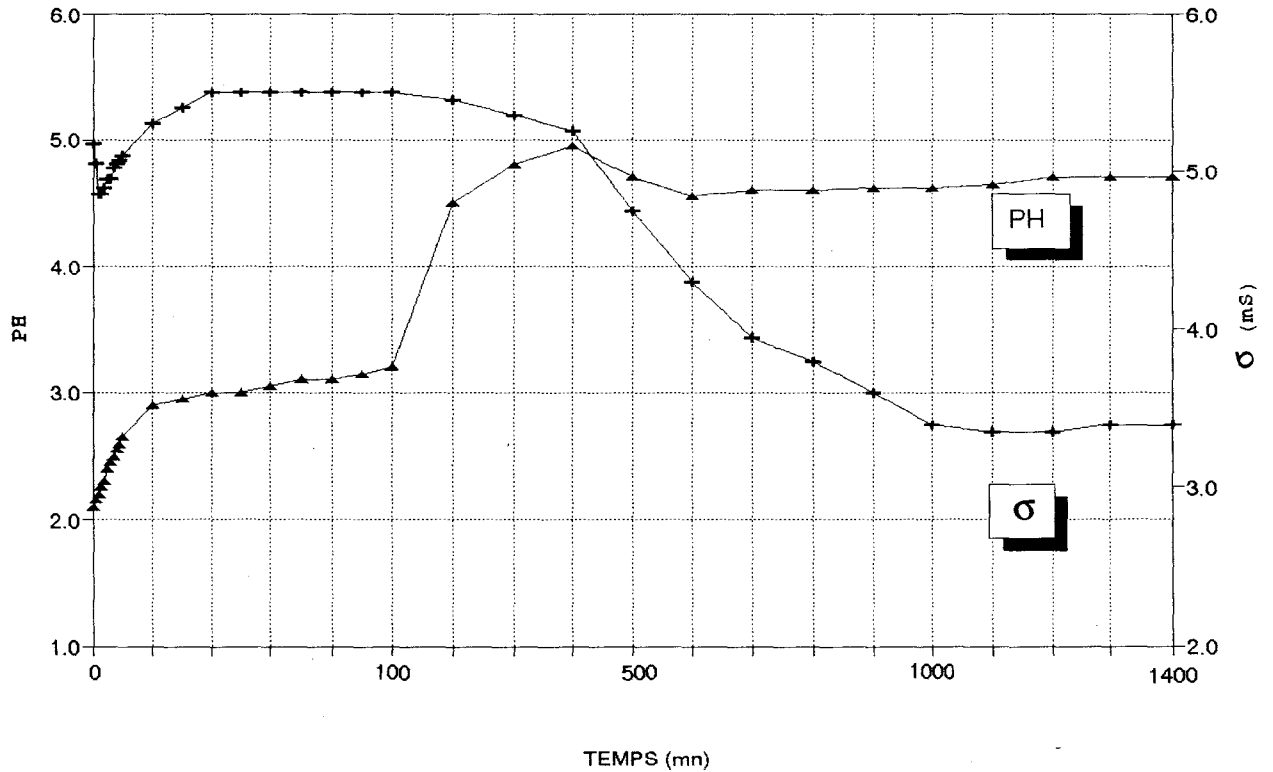
c) Essai 5 fois concentré

Fig. n° 75 : Courbes de conductivité et de pH (MgO réf Baikalox M120)



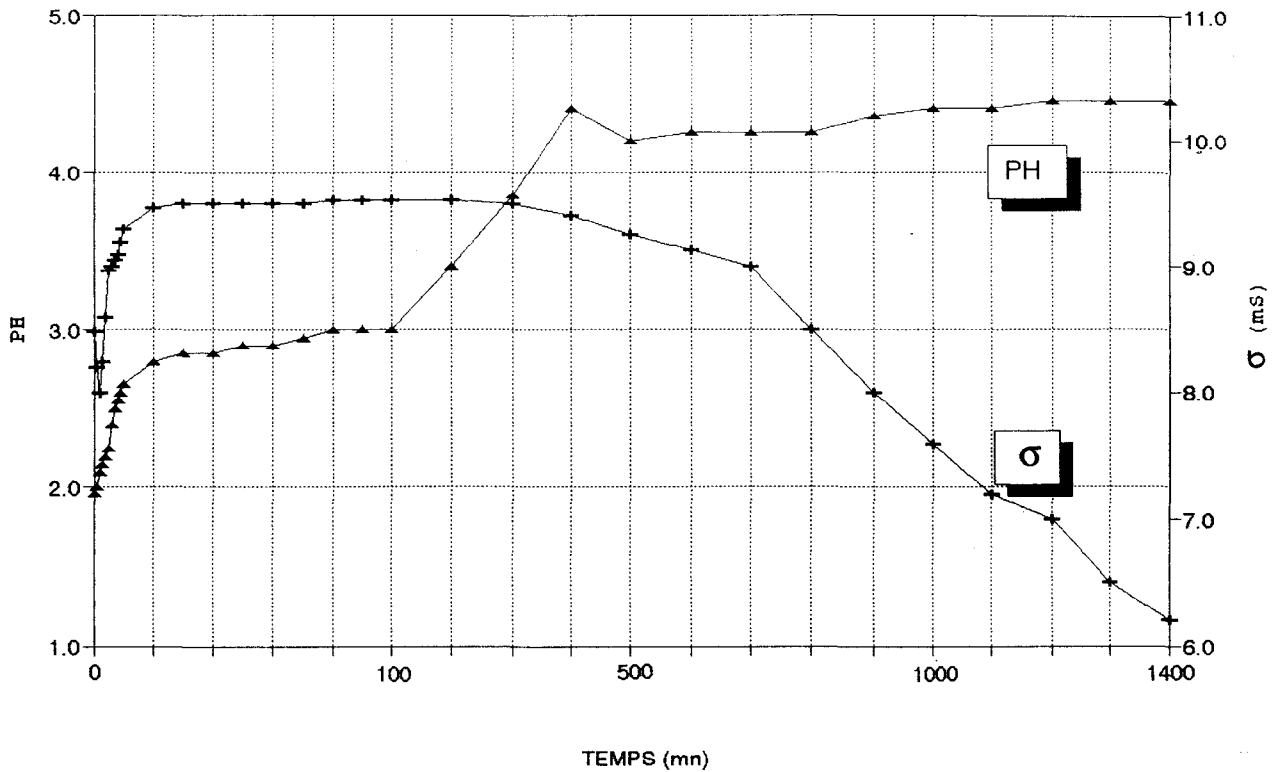
Courbe de conductivité et de pH (MgO réf Prolabo)

a) Essai 1 fois concentré



Courbe de conductivité et de pH (MgO réf Prolabo)

b) Essai 2 fois concentré



Courbe de conductivité et de pH (Mgo réf Prolabo)

c) Essai 5 fois concentré

Fig.n° 76 : Courbes de conductivité et de pH (MgO réf Prolabo)

III.2.3 Caractérisation du filtrat et du résidu solide

Le filtrat et le résidu solide sont tous deux analysés par différentes méthodes.

III.2.3.1 Caractérisation et dosages du filtrat

Le dosage des ions Al^{3+} et Mg^{2+} est effectué par spectrométrie d'absorption atomique, et le dosage de l'élément P par volumétrie.

Les résultats de dosage sont répertoriés dans le tableau n° 26.

Composition initiale		Analyse du filtrat			
mmoles	(g)	Etat initial	nbre de mmoles	Etat final	nbre de mmoles
Al ₂ O ₃ : 6,88	Sol.MAP : 8,86	Al ³⁺	13,76	Al ³⁺	0
P ₂ O ₅ : 20,64	MgO : 1,13	P	41,28	P	24,68
MgO: 27,52	Eau : 345,62	Mg ²⁺	0	Mg ²⁺	12,87
		Eau (g)	345,62	Eau (g)	345,62
		[P ₂ O ₅]mmol/kg	59,79	P ₂ O ₅	35,70
		pH	2,24	pH	5,40

Tableau n° 26 : Résultats des dosages effectués sur le filtrat 1 fois concentré (MgO Baikalox)

L'analyse du filtrat montre que 14,65 mmoles de MgO ont réagi contre 16,6 mmoles de P. Presque tout l'anhydride phosphorique a réagi avec la magnésie, et l'aluminium a complètement précipité.

III.2.3.2 Caractérisation du résidu solide

Le résidu solide est analysé quant à lui par diffraction X, et par spectroscopies Infra-Rouge, Raman et R.M.N. du solide ²⁷Al et ³¹P.

a) Analyse par diffraction X

L'analyse par diffraction X met en évidence la formation de MgHPO₄.3H₂O. Le profil de la ligne de base du diffractogramme indique toutefois que le produit contient des phases amorphes.

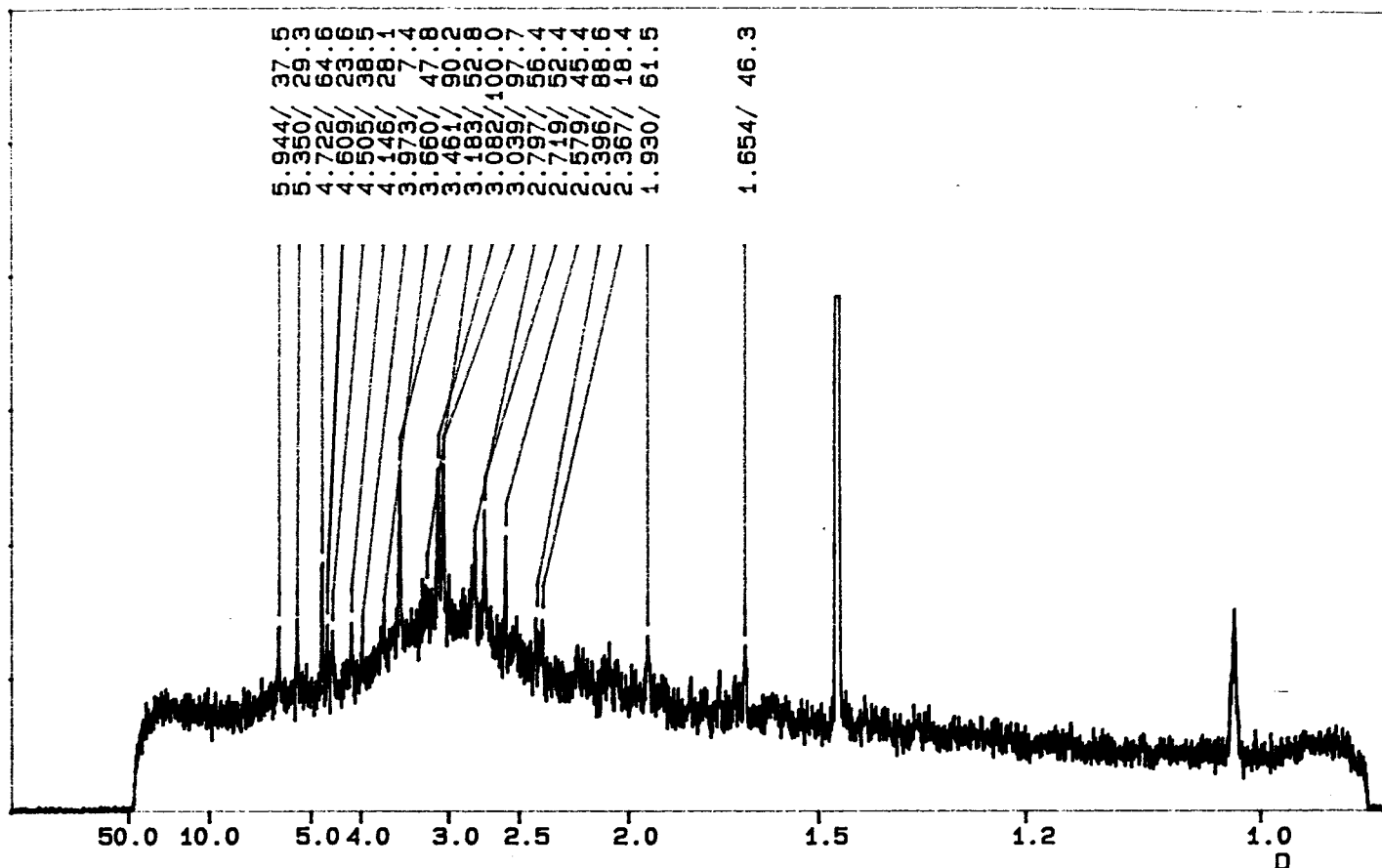


Fig.n° 77 : Diagramme de diffraction X du résidu (présence de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

b) Analyse Infra-Rouge

Les spectres Infra-Rouge sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier. Les échantillons sont dispersés dans du KBr puis pressés sous forme de pastille.

A titre de comparaison, nous avons également effectué une analyse Infra-Rouge du composé $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en provenance de Aldrich-Chimie (pureté 99%), et du composé $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (réf Merck).

Les spectres Infra-Rouge sont représentés sur les figures n° 78,79,80.

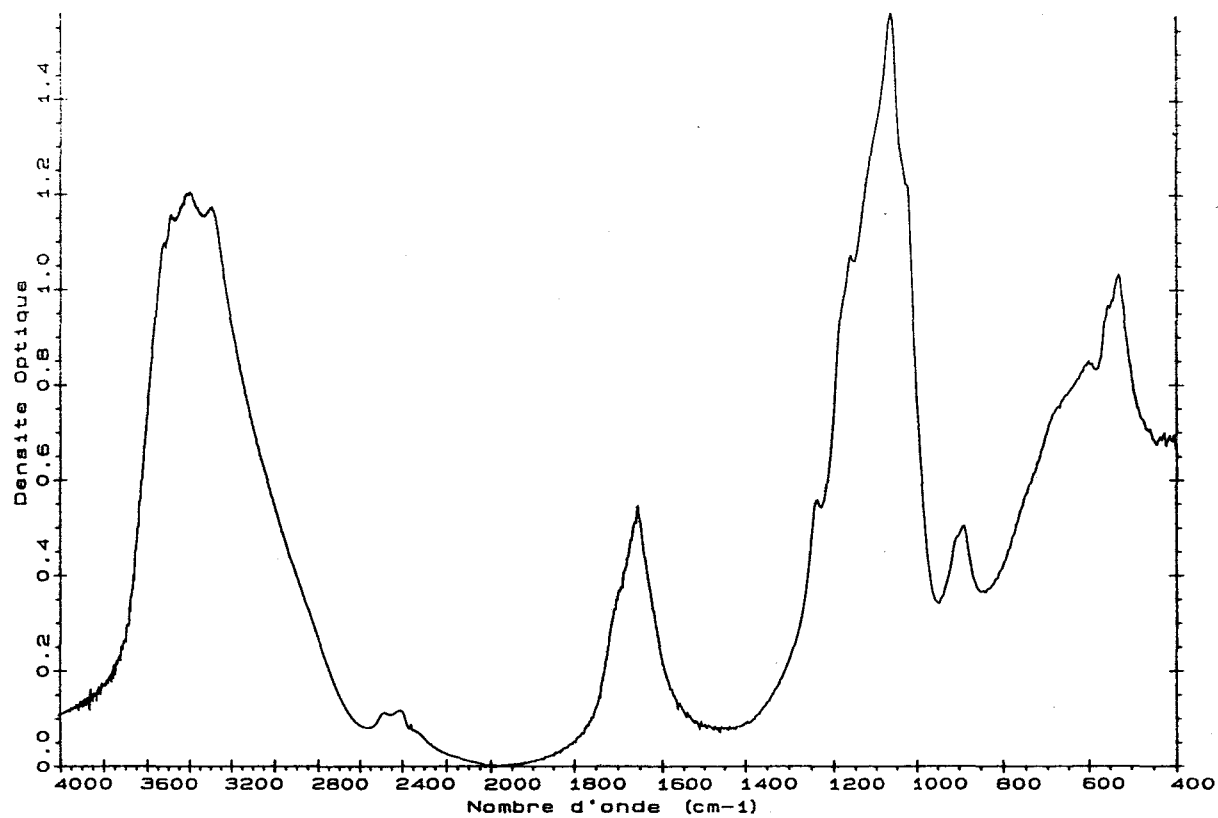


Fig.n° 78 : Spectre Infra-Rouge du résidu

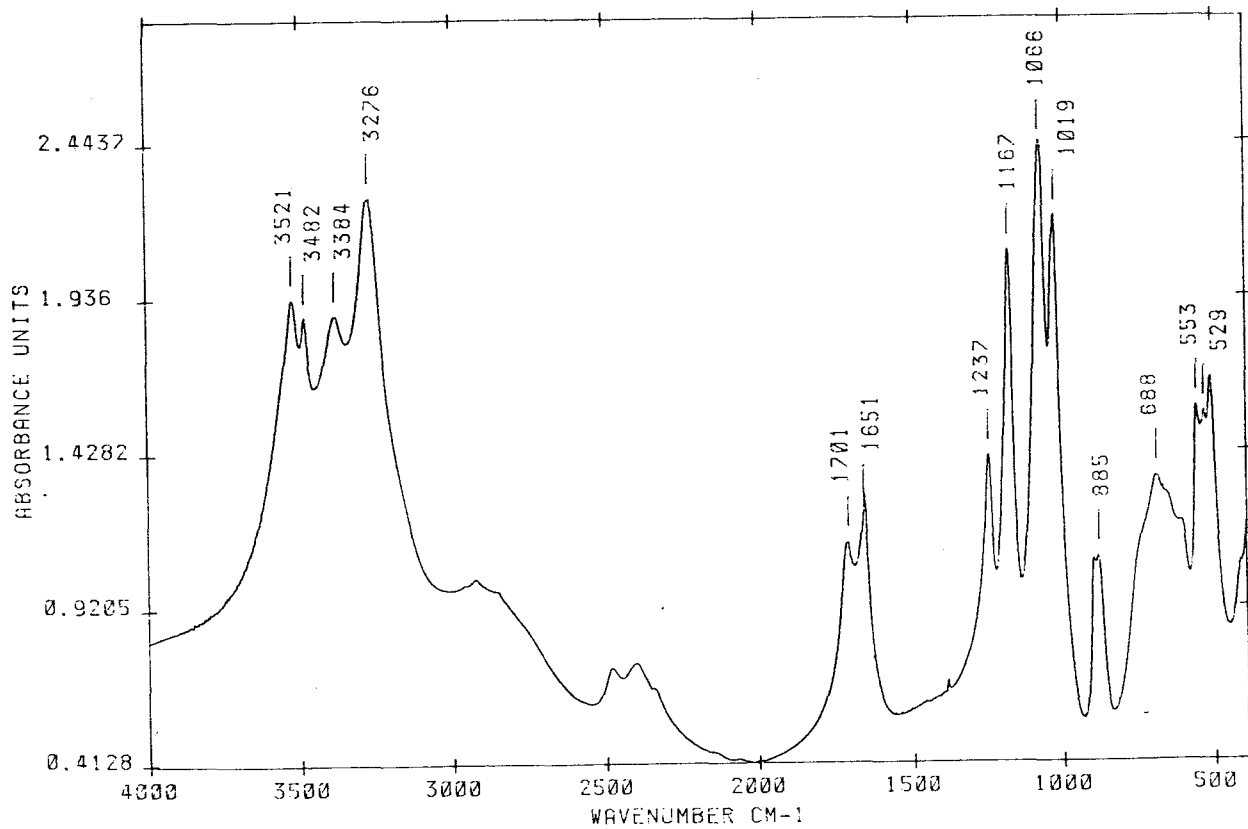


Fig.n° 79 : Spectre Infra-Rouge de $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$

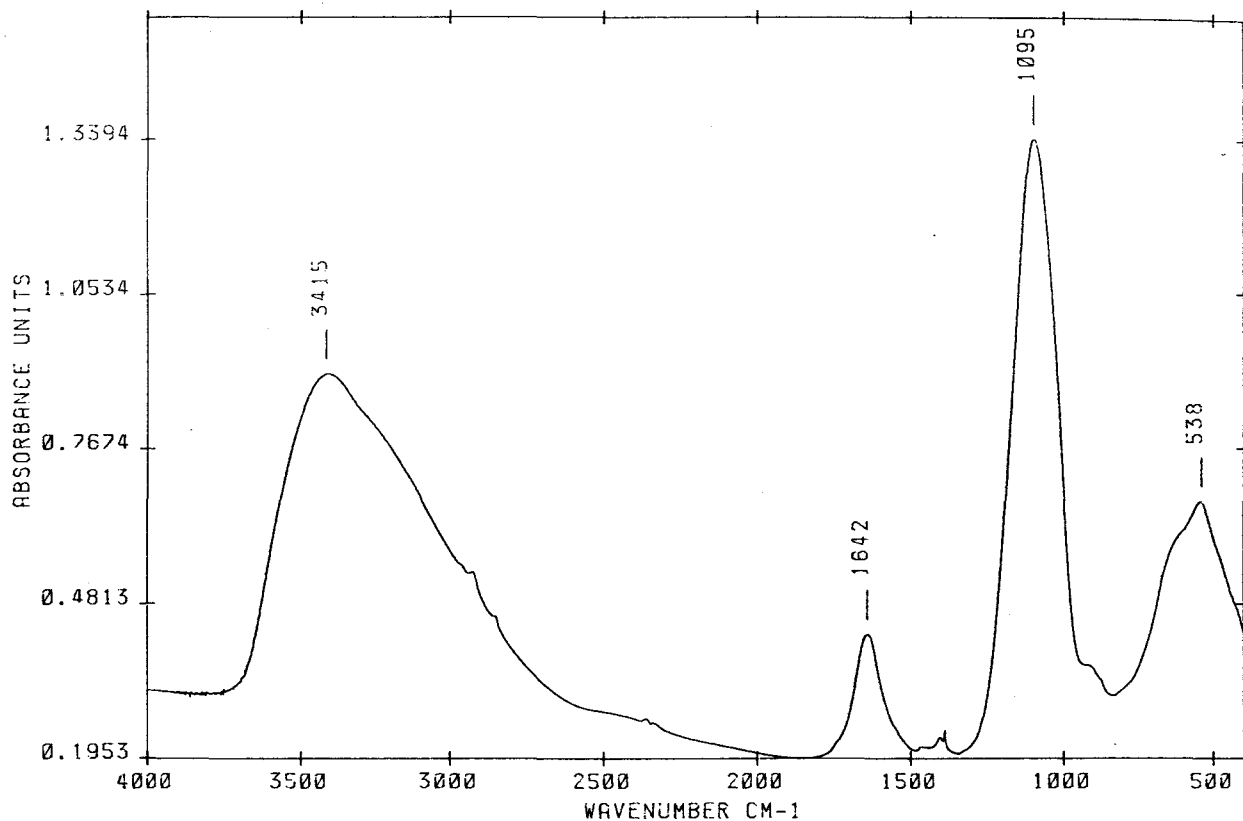


Fig.n° 80 : Spectre Infra-Rouge de $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Le spectre du résidu présente les mêmes bandes de vibration que le composé $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Par contre, on ne retrouve pas la bande principale du composé $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ observée à 1095 cm^{-1} , ce qui confirme bien les études conductimétriques et pH-métriques qui ont montré que la formation de $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ était impossible. L'analyse Infra-Rouge ne donne aucune information supplémentaire par rapport à la diffraction X.

A partir des travaux de A.C. Chapman et Al (84), nous avons pu indexer les principales bandes de vibration observées (tableau n° 27).

La présence de phases amorphes dans le résidu est également confirmée par la largeur des bandes d'absorption du spectre Infra-Rouge (Fig n° 78).

Nom du composé	Résidu	MgHPO ₄ ·3H ₂ O	AlPO ₄ ·xH ₂ O
Fréquences IR (cm ⁻¹) Attributions			
δ _{as} O-P-O	532 555	529 553	538
δ P-O-H ?	601 674	688	
γ _s P-O	893 910		
Combinaison ou harmonique ?	1020	1019	
γ _{as} PO ₃	1063	1066	
γ _s P-O			1095
γ _s P-O ₂ (mode dégénéré PO ₄ ³⁻)	1168	1167	
γ _{as} PO ₂	1243	1237	
δ _s H-O-H	1656	1651 1701	1642
γ _s O-H	3291 3394 3486 3509	3276 3384 3482 3521	3415

Tableau n° 27 : Fréquences en cm⁻¹ et attributions des bandes Infra-Rouge, du résidu, de MgHPO₄·3H₂O et de AlPO₄·xH₂O

c) Analyse Raman

L'analyse en diffusion Raman du résidu, de MgHPO₄·3H₂O et de AlPO₄·xH₂O confirme les interprétations précédentes. D'une part, on observe uniquement les fréquences de vibration de MgHPO₄·3H₂O (fig n° 82) dans le spectre du résidu (fig n° 81). Et d'autre part bien que le composé AlPO₄·xH₂O diffuse très peu en Raman nous voyons sur le spectre (fig n° 83) deux bandes très faibles (1023, 1323 cm⁻¹) que l'on ne retrouve pas dans le spectre du résidu.

L'analyse en Infra-Rouge et Raman ne permet pas d'obtenir des renseignements complémentaires sur la nature des phases amorphes présentes dans le résidu.

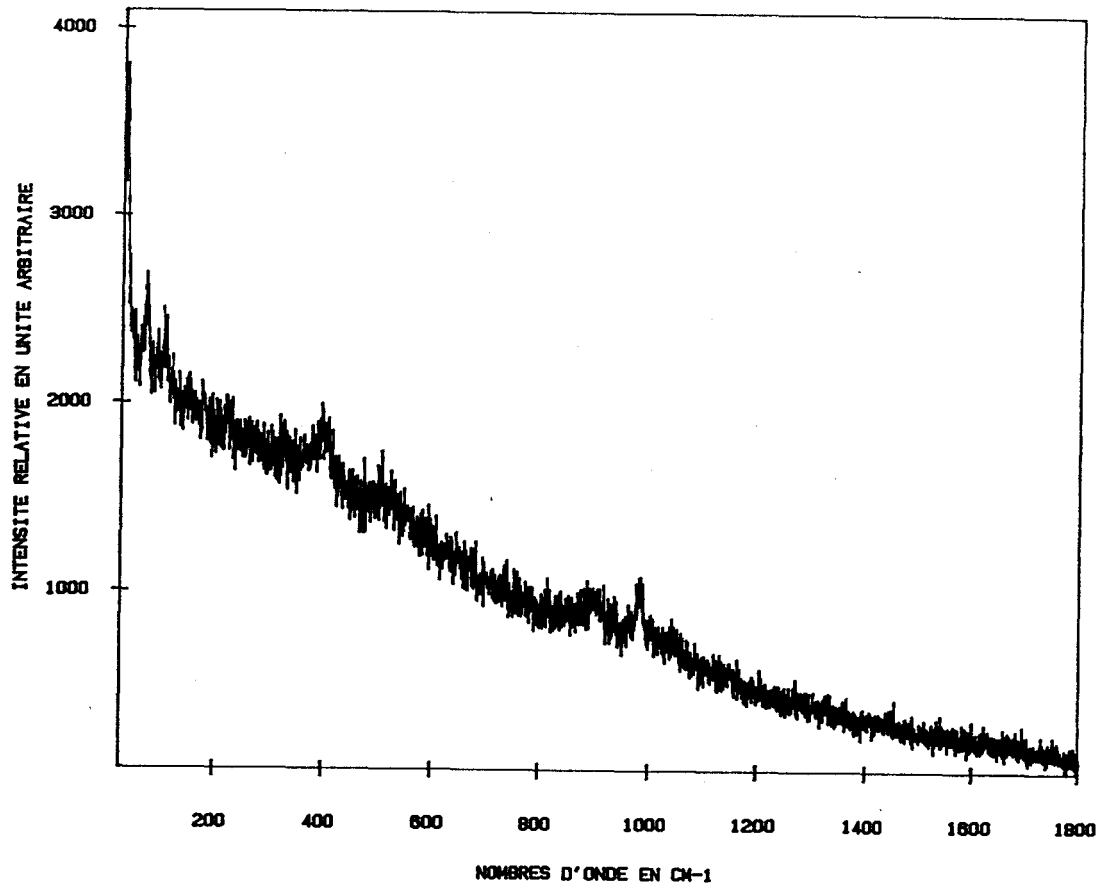


Fig.n° 81 : Spectre Raman du résidu (nombre d'accumulations: 4)

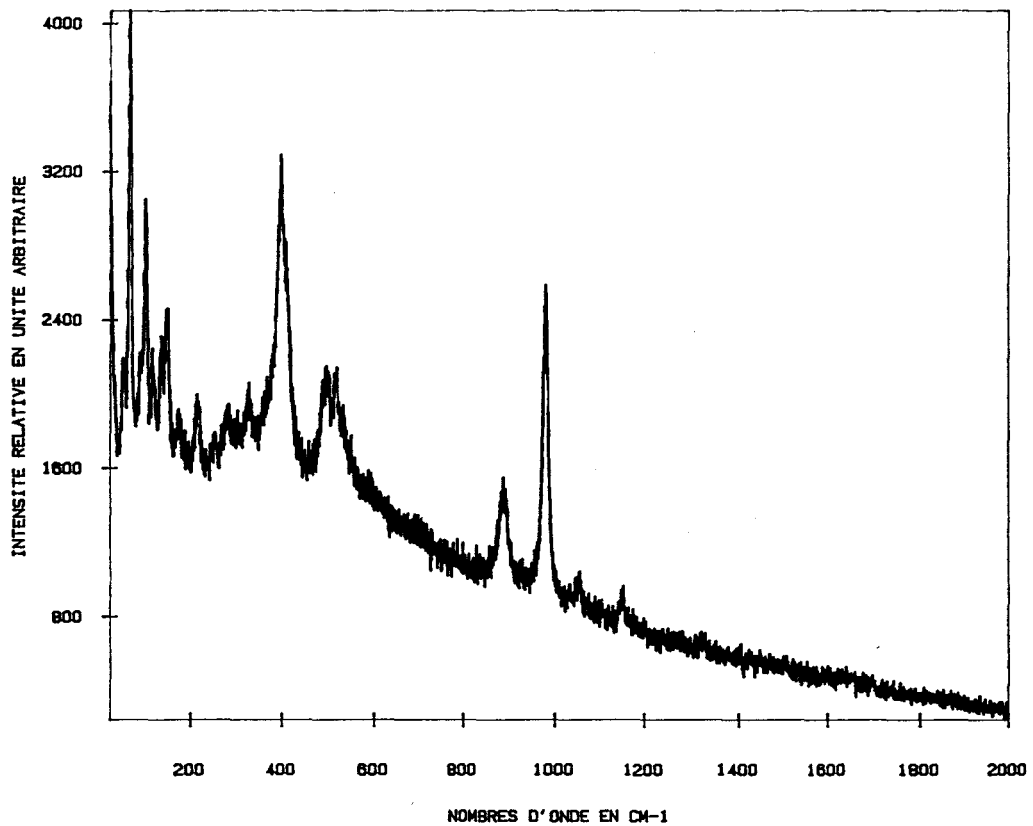


Fig.n° 82 : Spectre Raman de MgHPO₄·3H₂O (nombre d'accumulations: 2)

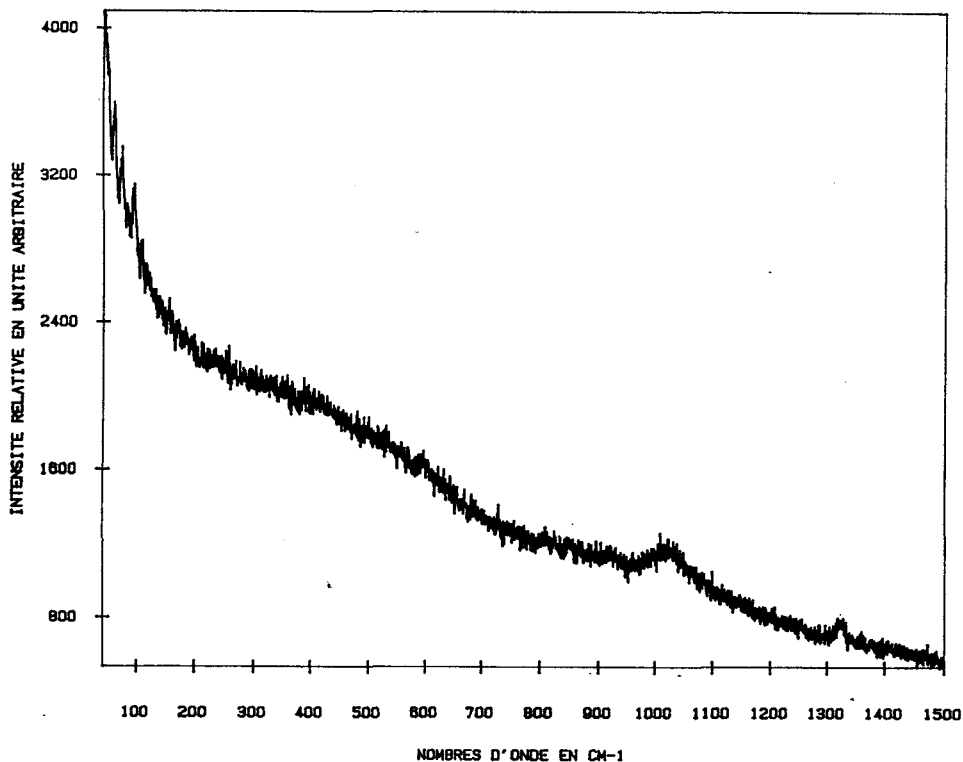


Fig.n° 83 : Spectre Raman de $AlPO_4 \cdot xH_2O$ (nombre d'accumulations: 4)

Nom du composé	Résidu	$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$	$AlPO_4 \cdot xH_2O$
Fréquences Raman (cm^{-1}) Attributions			
δ_s O-P-O (mode E PO_4^{3-})	402,5	401 500	
δ_{as} O-P-O (mode F_2 PO_4^{3-})	523	523	
γ P-O-(H) (mode A_1 PO_4^{3-})	906 982	894 986	
γ_s P-O (mode A_1 PO_4^{3-})			1023
γ_{as} PO_3 (mode F_2 PO_4^{3-})	1053	1051 1155	
γ_{as} P-O (mode F_2 PO_4^{3-})			1323

Tableau n° 28 : Fréquences en cm^{-1} et attributions des bandes Raman du résidu, de $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ et de $AlPO_4 \cdot xH_2O$

d) Analyse par RMN du solide ^{31}P et ^{27}Al

Nous avons réalisé une analyse R.M.N. ^{31}P et ^{27}Al du résidu, ainsi qu'une R.M.N. ^{31}P de $\text{MgHPO}_4,3\text{H}_2\text{O}$ et une R.M.N. ^{31}P et ^{27}Al de $\text{AlPO}_4,x\text{H}_2\text{O}$.

Nous avons observé pour le résidu en R.M.N. du solide ^{31}P (fig n° 84) par rapport à H_3PO_4 , deux déplacements chimiques : un pic intense à - 7,33 ppm et l'autre nettement moins intense à 0,25 ppm.

Par comparaison avec le spectre R.M.N. ^{31}P de $\text{MgHPO}_4,3\text{H}_2\text{O}$ (fig n° 86), il ressort que le déplacement à -7,33 ppm est attribué à l'hydrogénophosphate de magnésium trihydraté, l'autre déplacement à 0,25 ppm est caractéristique d'orthophosphate, mais ne correspond pas à l'orthophosphate d'aluminium ($\text{AlPO}_4,x\text{H}_2\text{O}$) car celui-ci présente un déplacement chimique vers les champs plus élevés (-11,73 ppm, fig n° 87).

On relève également un massif qui s'étend de 10 ppm à - 30 ppm. Il pourrait être attribué à des polyphosphates, mais les différentes analyses telles que la diffraction X, Infra-Rouge, Raman ne mettent en évidence que la formation de $\text{MgHPO}_4,3\text{H}_2\text{O}$, puis l'analyse du filtrat (Tableau n°26) montre que presque tout l'anhydride phosphorique a réagi avec la magnésie.

Il semblerait donc que ce massif provienne des principales causes d'élargissement de raies dans les solides (85) c'est à dire :

- l'interaction dipolaire magnétique

Un moment magnétique associé à un spin 1/2 crée un champ magnétique local au niveau de ses proches voisins

- le déplacement chimique

Il correspond à l'effet d'écran par les électrons

- le couplage indirect

Il est responsable des structures hyperfines que l'on rencontre par exemple dans le cas de la R.M.N. du proton en phase liquide.

Ce paramètre passe souvent inaperçu dans le cas de la R.M.N. des solides.

- le couplage avec des électrons célibataires (solides paramagnétiques)

Le spectre R.M.N. du solide ^{27}Al du résidu (Fig.n° 85), ne présente qu'un seul type de signal assez large à - 16,71 ppm par rapport à $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (référence externe). La valeur du déplacement chimique est typique d'un atome d'aluminium en position hexacoordinée.

Robert C.T Slade et ses collaborateurs (86) ont pu étudier par R.M.N. du solide ^{27}Al quelques gibbsites ($\text{Al}(\text{OH})_3$) à l'état naturel ou commercial. Les deux formes de gibbsite obtenues par le procédé Bayer présentent des déplacements chimiques à 6 et 4,7 ppm, tandis que la gibbsite à l'état naturel possédant une cristallinité et une pureté moindre, présente un déplacement chimique vers les champs plus élevés (- 13 ppm). Dans les trois cas, la position des pics est représentative d'un aluminium hexacoordiné.

En conclusion, le signal observé en R.M.N. ^{27}Al peut être attribué à $\text{Al}(\text{OH})_3$, mais il pourrait également être attribué à un aluminophosphate (par exemple $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$). Mais pour que l'ion Al^{3+} forme un composé défini amorphe avec le phosphate, il faudrait que la solubilité de ce dernier soit inférieure à la solubilité de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et qu'il se forme à partir des ions HPO_4^{2-} . Pour confirmer ce point, il faudrait connaître la stéréochimie du composé $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$, mais malheureusement nous n'avons trouvé aucune donnée bibliographique dans la littérature.

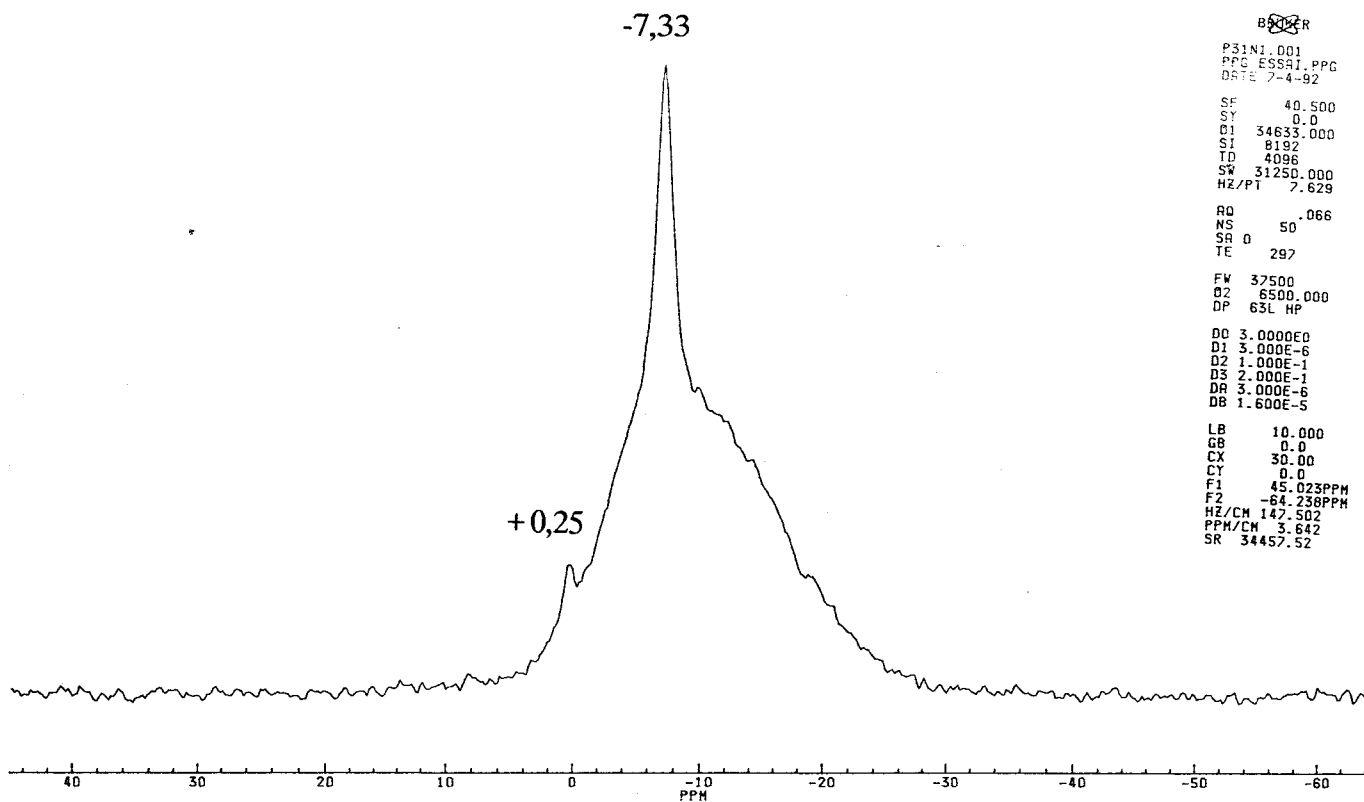


Fig.n° 84 : Spectre R.M.N. solide ^{31}P du résidu

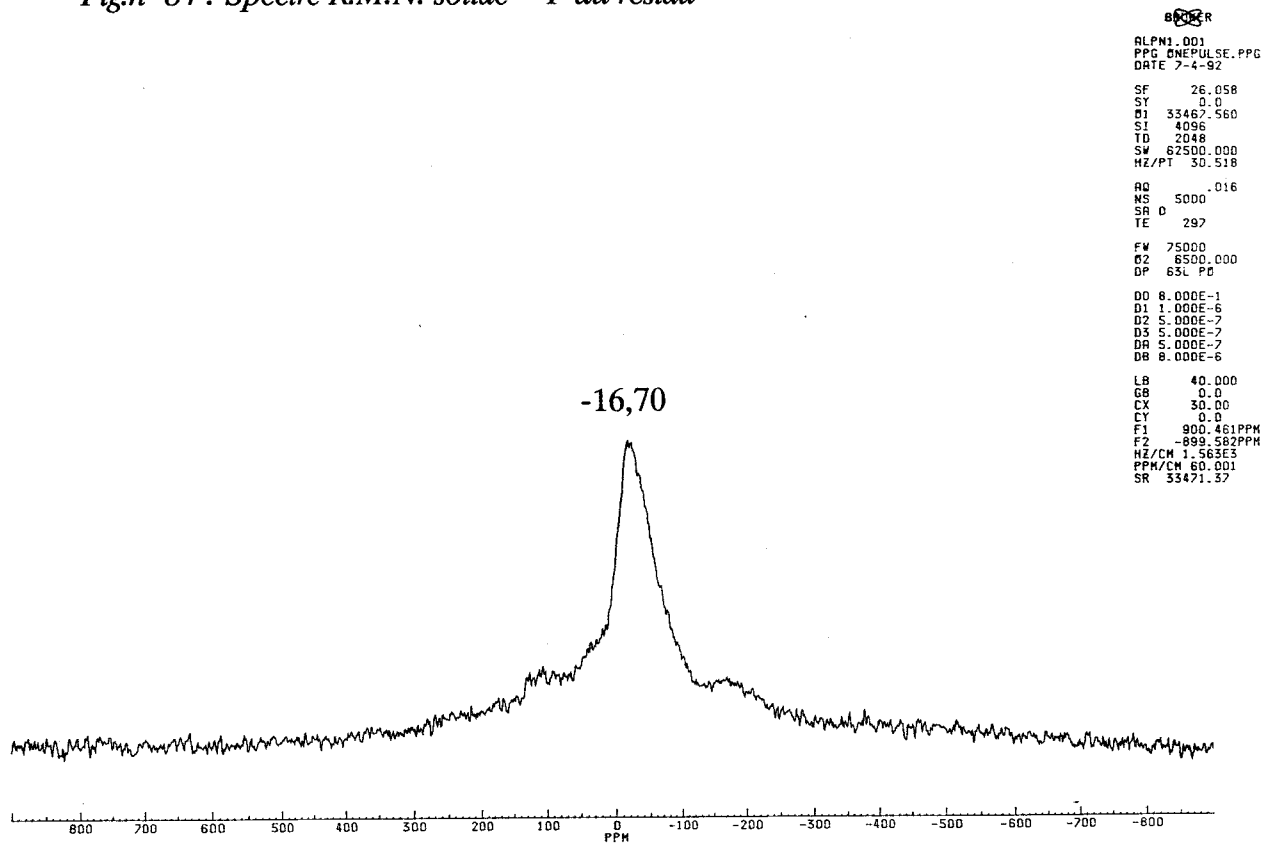


Fig.n° 85 : Spectre R.M.N. solide ^{27}Al du résidu

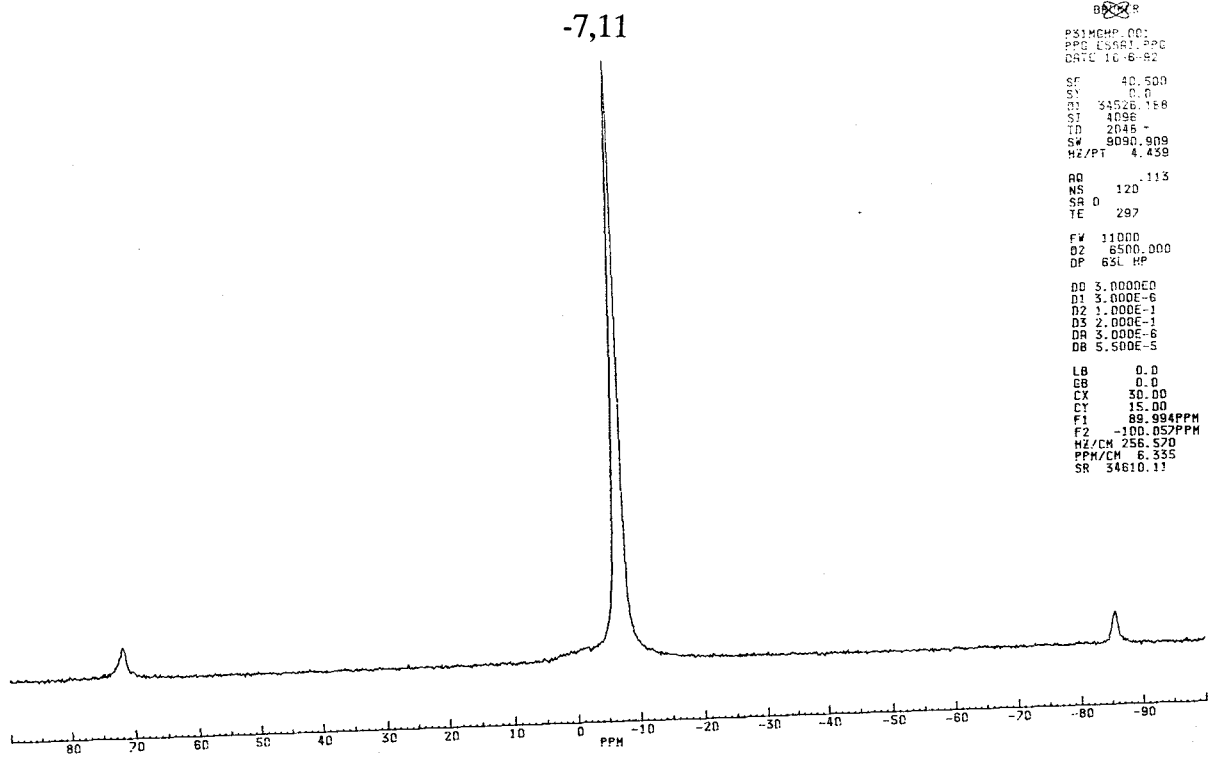


Fig.n° 86 : Spectre R.M.N. solide ^{31}P de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (réf Aldrich-Chimie)

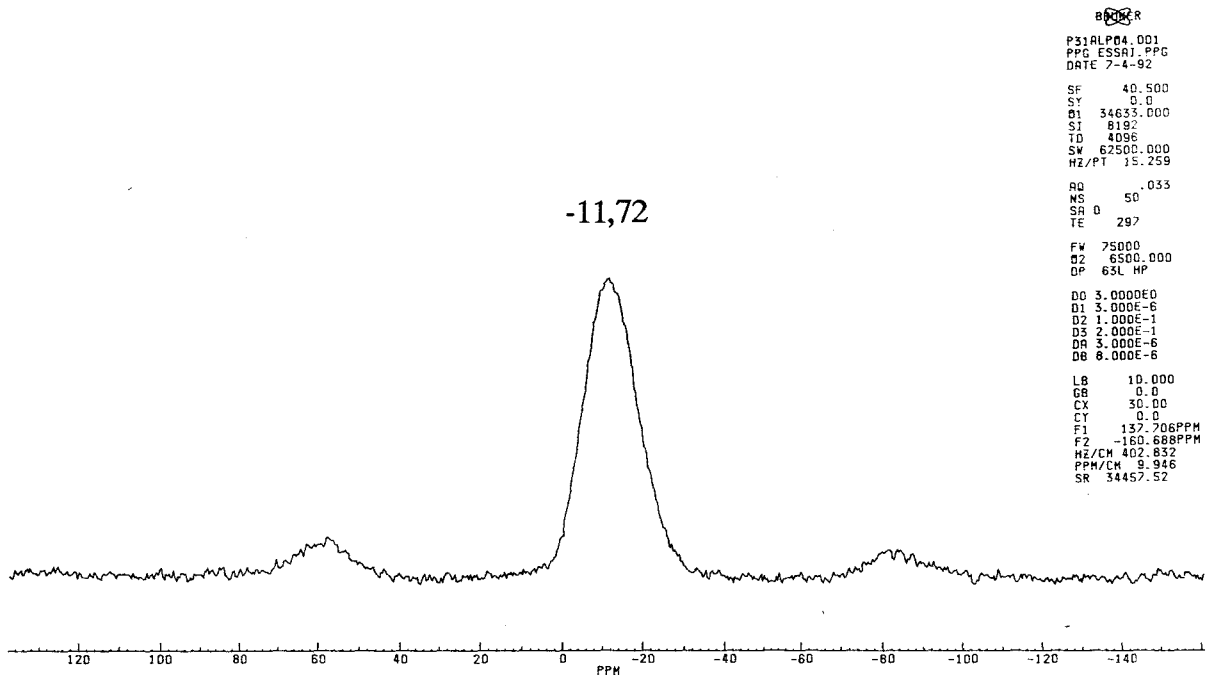


Fig.n° 87 : Spectre R.M.N. solide ^{31}P de $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (réf Merck)

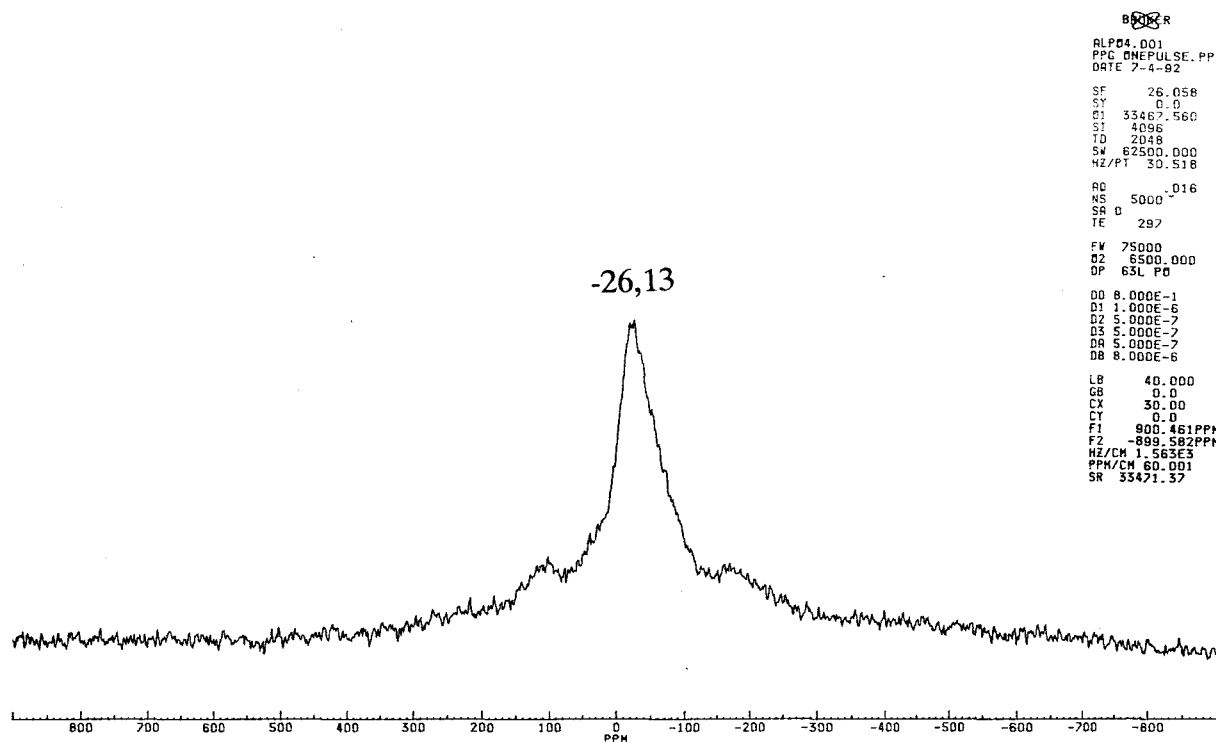


Fig.n° 88 : Spectre R.M.N. solide ^{27}Al de $\text{AlPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (réf Merck)

e) Evolution thermique du résidu

Afin de quantifier les proportions relatives de $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, H_2O libre ou autres phosphates, nous avons étudié l'évolution thermique du résidu par diffraction X, ATG et DSC .

- diffraction X

La figure n° 89 présente le cliché du résidu, enregistré de 32°C à 951°C à la vitesse de 2 mm/h. Les résultats obtenus en diffraction des rayons X, permettent de proposer l'évolution thermique suivante :

- de 32°C à 190°C , le résidu est composé de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en plus des phases amorphes présentes.

- de 190°C à 648°C , le résidu est amorphe, aucune raie de diffraction n'est visible. Seules les raies du porte échantillon en platine sont observées.

- A partir de 648°C , intervient la cristallisation de AlPO_4 .

- Puis à 693°C, une autre phase cristallise, dont les raies correspondent au pyrophosphate de magnésium ($Mg_2P_2O_7$). Le résidu devient polyphasé et contient les phases $AlPO_4$ et $Mg_2P_2O_7$.

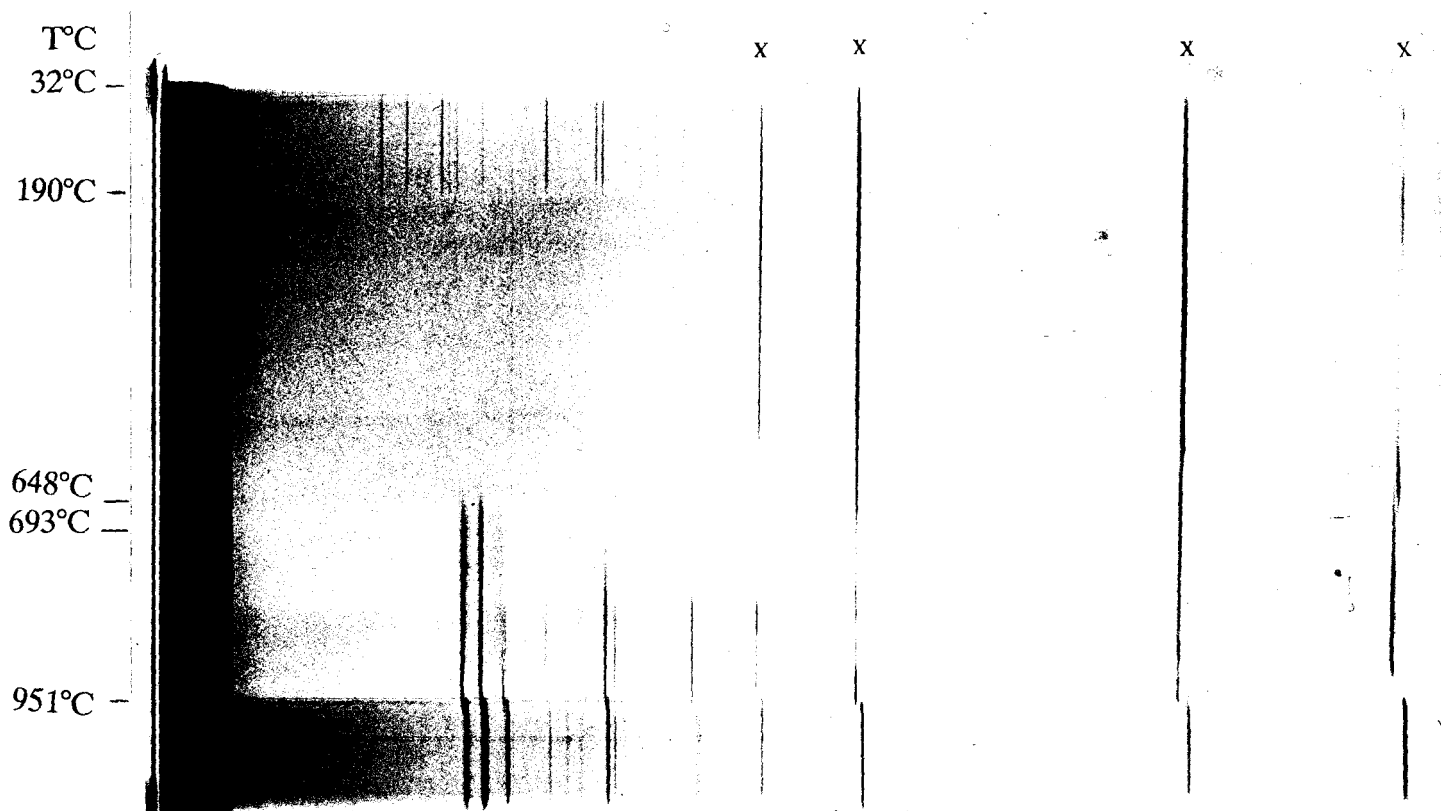


Fig.n° 89 : Cliché de diffraction X en fonction de la température du résidu (x : raies de la grille de platine, $v = 2 \text{ mm/h}$)

- ATG et DSC

Les analyses thermogravimétriques et calorimétriques ont été effectuées simultanément en montée lente de température ($0,30^\circ\text{C}/\text{mn}$) entre 20° et 250°C , et rapide ($5^\circ\text{C}/\text{mn}$) entre 250°C et 800°C .

A titre de comparaison, la même analyse a été réalisée sur le composé $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ en provenance de la société Aldrich-Chimie. Les courbes de DSC, ATG, DTG sont représentées en fonction du temps (Fig.n° 90, 91).

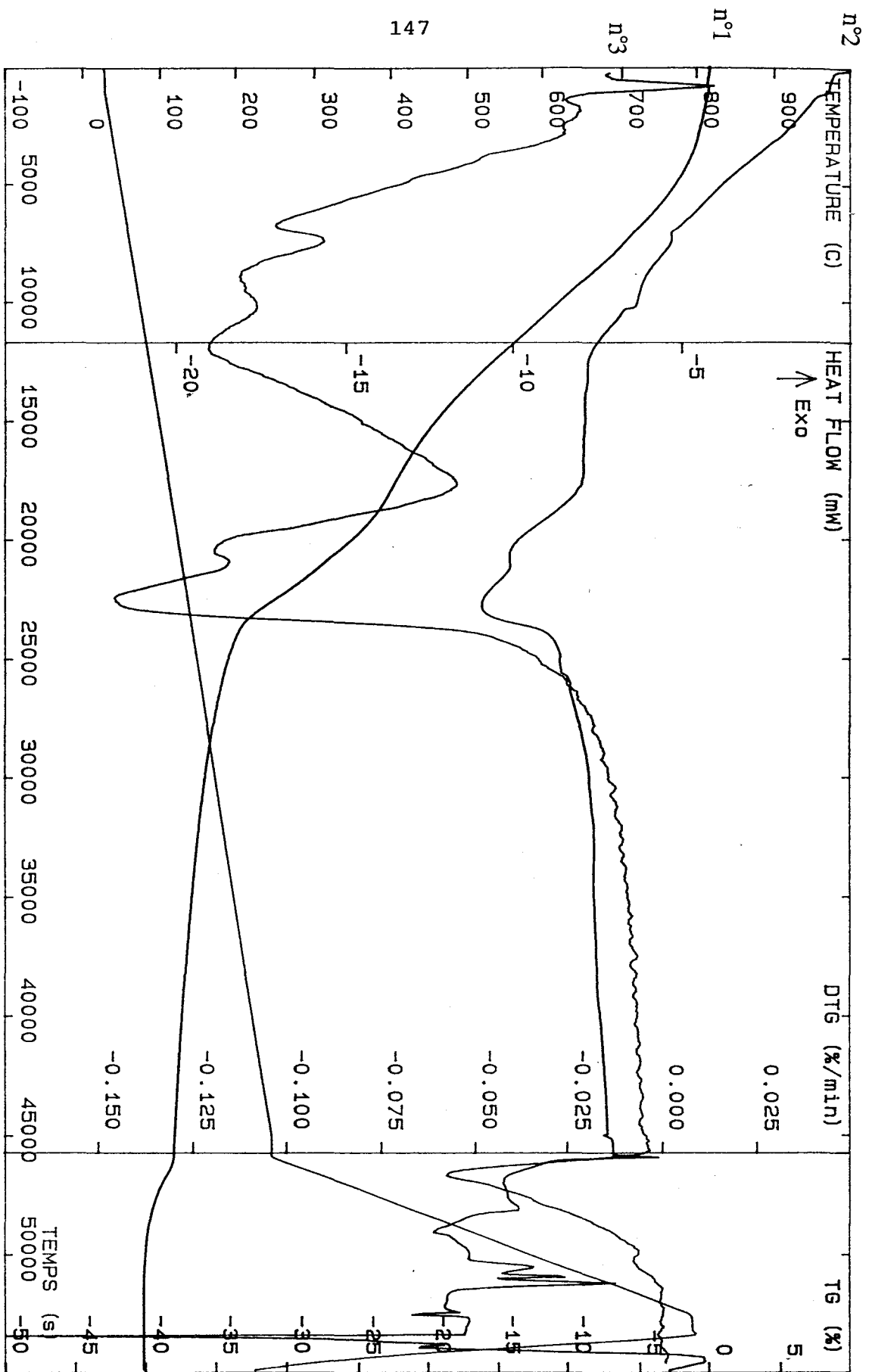


Fig.n° 90 : Analyse thermogravimétrique et calorimétrique différentielle du résidu
n°1 : ATG, n°2 : DSC, n°3 : DTG

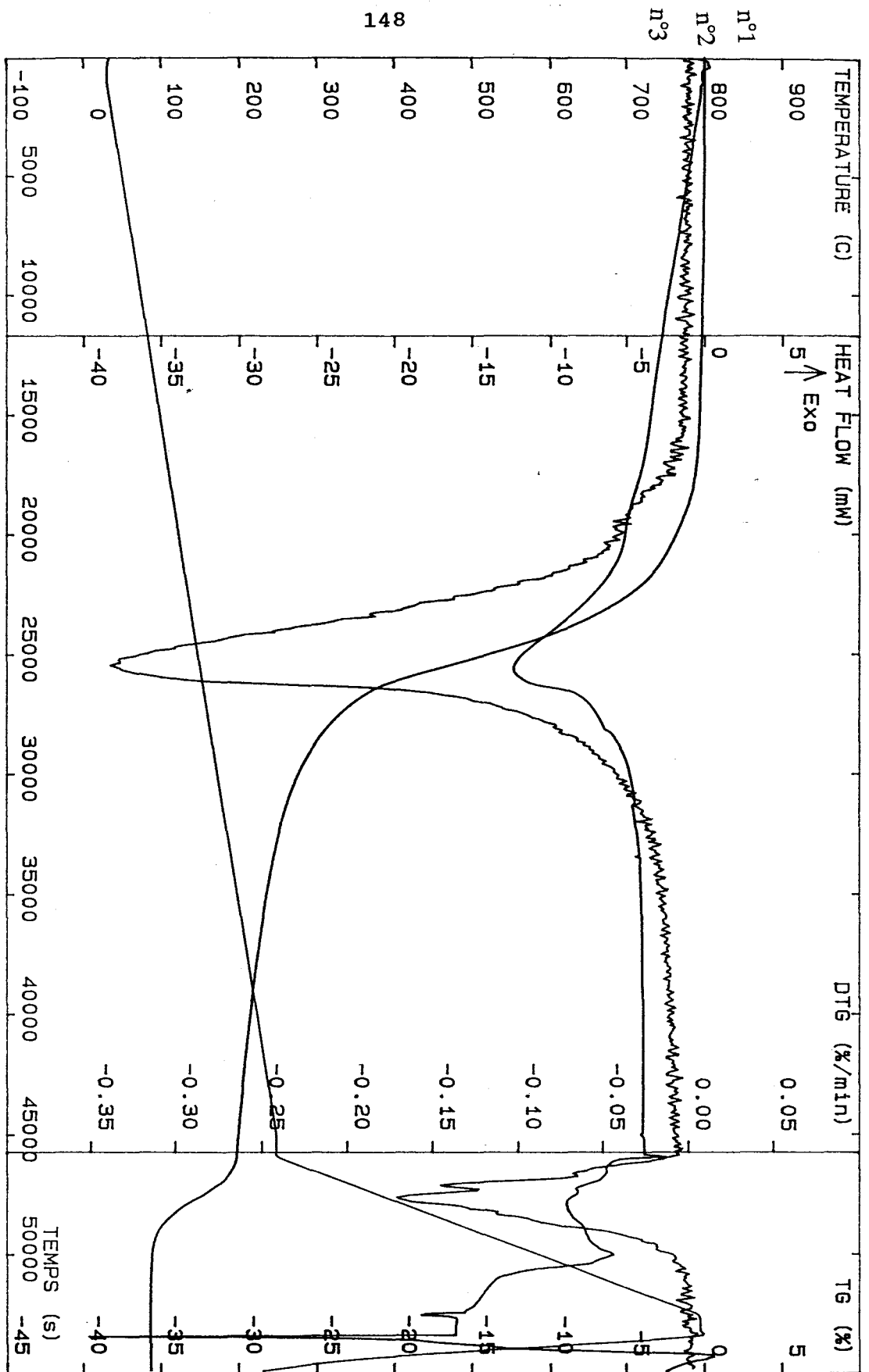


Fig.n° 91 : Analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle de $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$

n°1 : ATG, n°2 : DSC, n°3 : DTG

MgHPO₄·3H₂O commence à se déshydrater vers 100°C et semble se décomposer en deux étapes (perte totale 35,7%). Deux phénomènes endothermiques sont enregistrés à 100°C et 208°C.

T. Kanazawa et al (87) proposent le schéma de décomposition thermique suivant :



La perte théorique en eau est estimée à 36,16%, mais comme MgHPO₄·3H₂O de Aldrich-Chimie possède une pureté de 99%, sa perte théorique est de 35,8%, ce qui est en accord avec la perte mesurée expérimentalement.

Le thermogramme du résidu (Fig.n° 90) est plus complexe, il présente une perte totale de 40 %.

L'ensemble des données de l'analyse thermique, de l'analyse du filtrat, des analyses spectrométriques et diffractométriques, permettent de déduire les conclusions suivantes:

- les analyses spectroscopiques et diffractométriques montrent que toute la magnésie a réagi et que la seule phase cristallisée formée est MgHPO₄·3H₂O,

- à partir de l'analyse du filtrat on déduit que 14,65 mmoles de Mg ont consommé 7,32 mmoles de P₂O₅ soit la quasi totalité de ce qui a disparu de la solution (8,3 mmoles).

La totalité de Al a donc disparu sous forme de Al(OH)₃ ou tout au moins la plus grande partie (92%), il pourrait y avoir au maximum (8%) de Al₂(HPO₄)₃ si ce composé existe.

Il est difficile de retrouver ces pourcentages quantitativement dans les analyses thermiques du fait de la présence probable d'une grande quantité d'eau faiblement liée. Cependant, d'après des travaux réalisés sur les gels d'alumine (88), le maximum du pic endothermique de déshydratation d'un gel de Al(OH)₃ se situe à 112°C, ce qui

correspond à la composante précédent la déshydratation de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Fig. n°90).

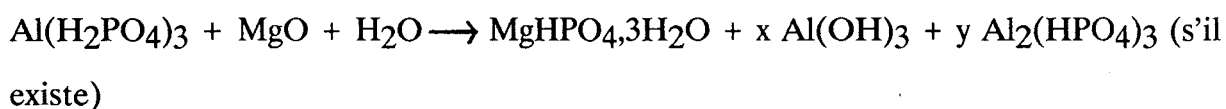
Si on fait le rapport des deux pertes de masse (Fig.n°90), on trouve 30% pour $\text{Al}(\text{OH})_3$ et 70% pour $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ce qui est proche des résultats trouvés à partir de l'analyse chimique:

13,76 mmoles $\text{Al}(\text{OH})_3$ libèrent 20,6 mmoles d' H_2O (371 mg)

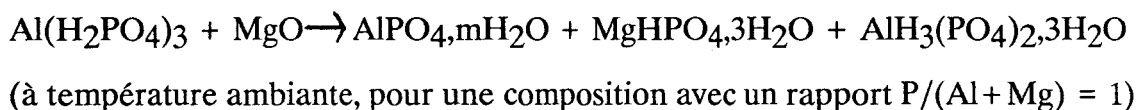
14,7 mmoles $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ libèrent 44,1 mmoles d' H_2O (794 mg) soit respectivement 32% et 68% de la perte de masse due à la déshydratation de ces deux composés.

L'étude de l'évolution chimique du système en suspension diluée et l'analyse des produits obtenus nous permet d'établir les réactions successives qui interviennent :

- la dissolution de MgO
- la précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$
- la précipitation de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- la précipitation de $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$ (s'il existe)



Ceci est en contradiction avec le mécanisme de réaction proposé par Ando et Al (62) :



III.3 Caractérisation de la céramique

Nous avons repris la méthode de synthèse de la céramique décrite à la figure n° 23, et avons étudié la composition suivante issue du système MgO-MAP à 50% :

MAP à 50% : 43,75 g

MgO (réf Prolabo) : 5,546 g

Nous avons gardé le rapport $P/(Al+Mg)=1$, cependant l'eau contenue dans la céramique ne provient que du liant MAP, et nous avons caractérisé la céramique par les mêmes méthodes d'analyse que celles utilisées pour le résidu.

a) Analyse radiocristallographique

Sur le diffractogramme de la céramique, nous retrouvons bien celui de $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, obtenu également en solution diluée. Cependant nous observons des raies supplémentaires correspondant à la magnésie. La dissolution des grains de magnésie n'est que partielle en milieu concentré.

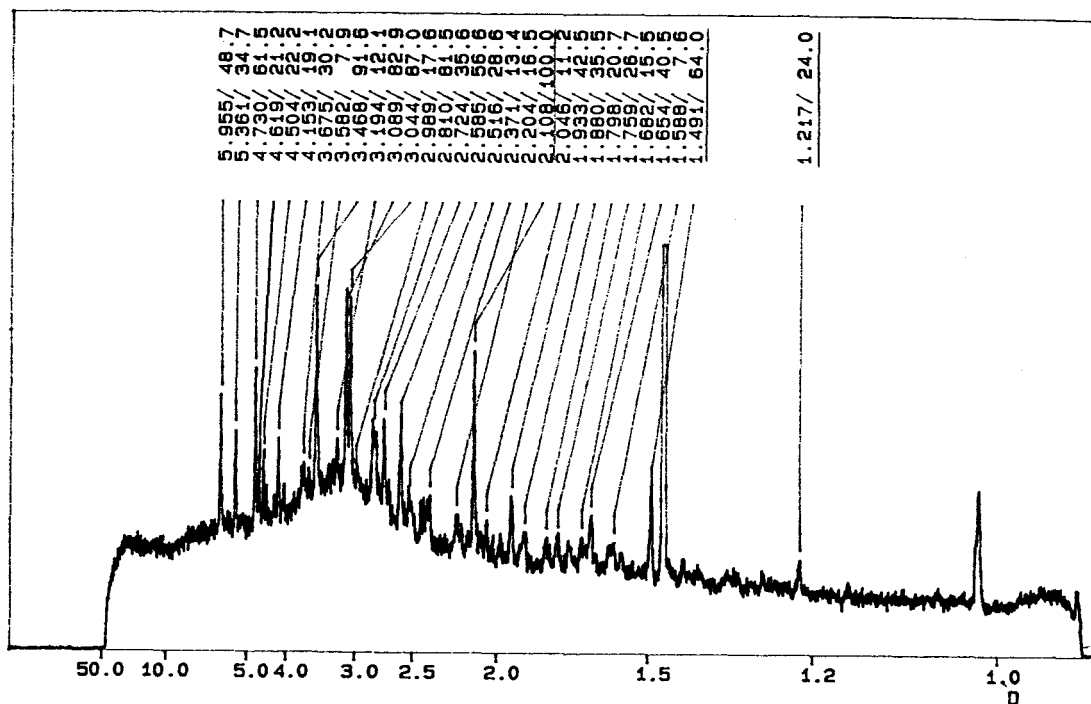


Fig.n° 92 : Diagramme de diffraction X de la céramique

b) Analyse Infra-Rouge

Le spectre de la céramique (fig n° 93) présente les mêmes bandes d'absorption que le résidu obtenu en solution diluée (fig n° 78), et par conséquent les mêmes bandes que $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (fig n° 79). La seule différence réside dans l'intensité des bandes qui est plus importante dans la céramique (effet de concentration).

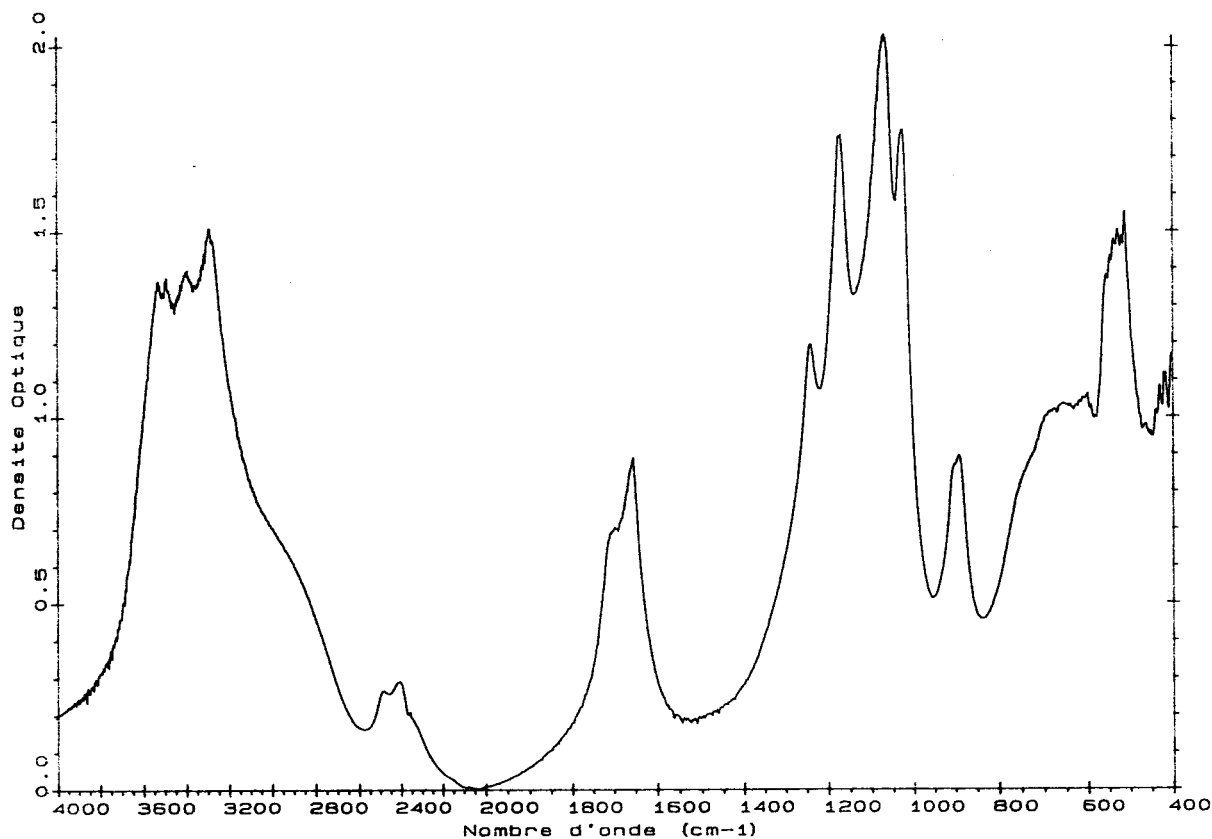


Fig.n° 93 : Spectre Infra-Rouge de la céramique

c) Analyse Raman

L'étude menée en diffusion Raman sur la céramique indique quelques différences par rapport à l'étude sur le résidu obtenu en solution diluée.

La bande observée à 1148 cm^{-1} dans la céramique (fig n°94) est aussi importante en intensité que celle observée à 983 cm^{-1} , alors que dans le résidu cette bande est à peine visible (fig n° 81). La croissance en intensité de cette bande peut s'expliquer par l'existence d'un autre type d'environnement du phosphore. De plus nous

avons observé, lorsque le spectre est réalisé avec un nombre d'accumulations plus important (4 au lieu de 2, fig n° 95), une bande très étalée et faible vers $650-700\text{ cm}^{-1}$, qui peut être attribuée à des liaisons de type P-O-P (polyphosphates) ou des liaisons de type P-O-Al (aluminophosphates).

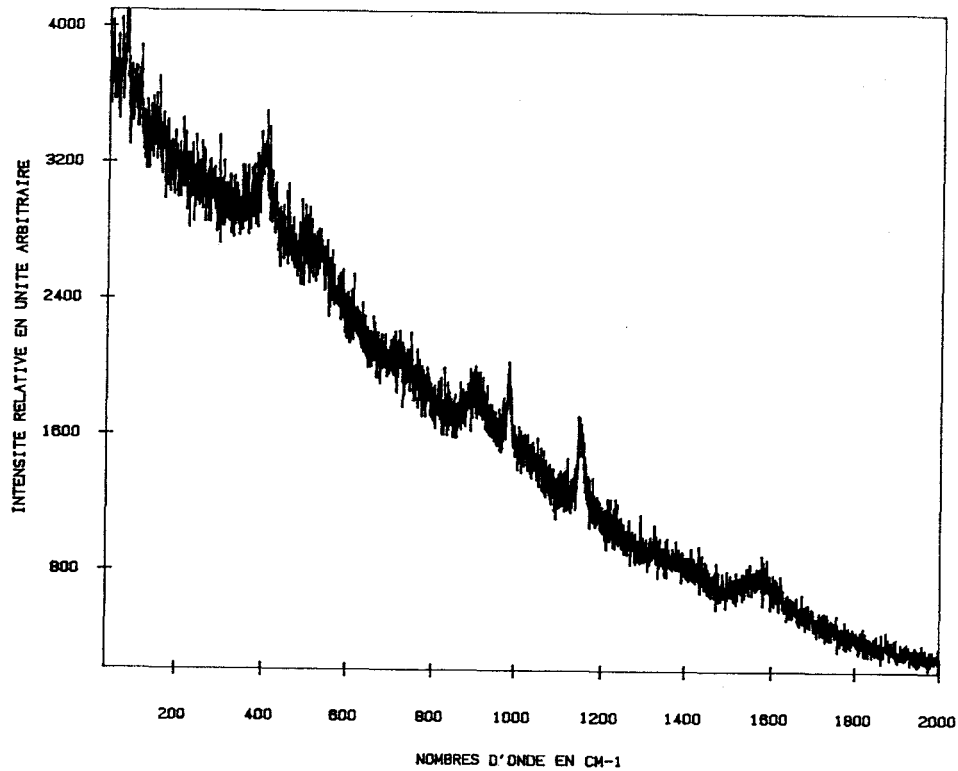


Fig.n° 94 : Spectre Raman de la céramique (nombre d'accumulations : 2)

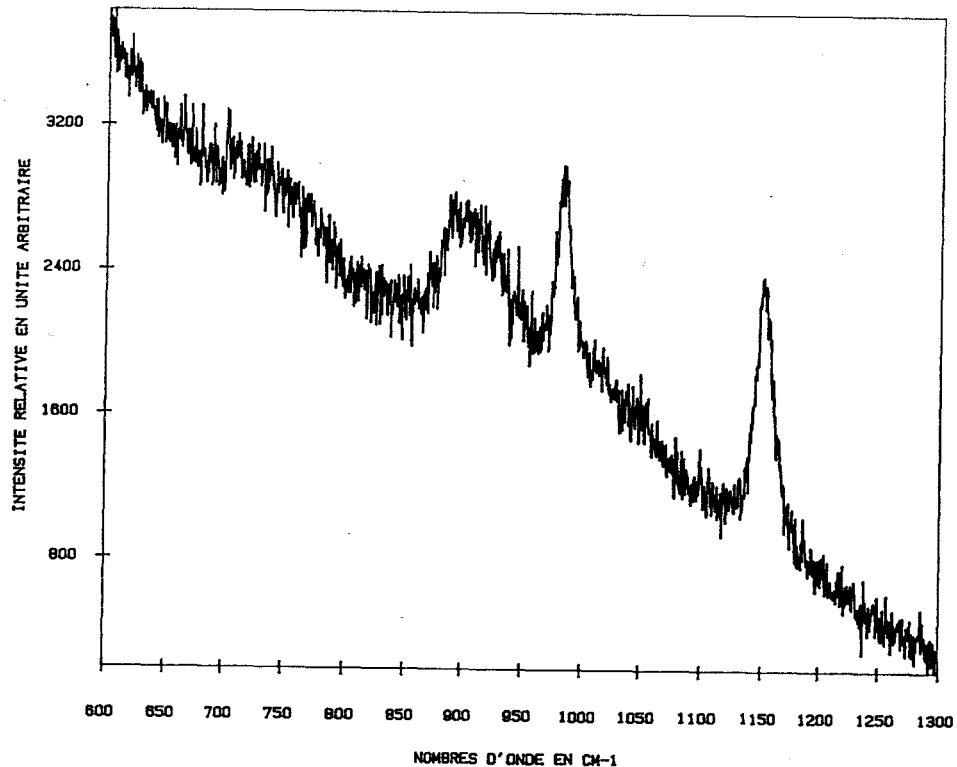


Fig.n° 95 : Spectre Raman de la céramique (nombre d'accumulations : 4)

d) Analyse R.M.N. ^{31}P et ^{27}Al

Si l'analyse en diffraction X et en Infra-Rouge menée sur la céramique ne présente aucune différence par rapport à l'analyse conduite sur le résidu, l'analyse en Raman et R.M.N. du solide ^{31}P montrent quelques variantes.

Le spectre R.M.N. du solide ^{31}P de la céramique (fig n°96) présente plusieurs pics :

- le pic observé à - 6,39 ppm est caractéristique de l'hydrogénophosphate de magnésium trihydraté $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

- nous remarquerons (fig n° 96, 84) que le pic à - 0,33 ppm a gagné en intensité au détriment du pic de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, et qu'un autre pic de faible intensité à 1,5 ppm est apparu. Ces deux pics peuvent être attribués à des hydrogénophosphates soit d'aluminium, soit de magnésium.

- on retrouve dans la céramique le massif que nous avons déjà rencontré dans le résidu. Son existence peut provenir à priori des principales causes d'élargissement de raies dans les solides déjà mentionnées au préalable, mais aussi de par la présence de polyphosphates dans la céramique. Il se pourrait qu'un spectromètre à meilleure résolution permette de trancher entre ces deux possibilités (le spectromètre R.M.N. du solide utilisé ne couvrait que 100 Mhz dans le domaine des fréquences).

Sur le spectre R.M.N. du solide ^{27}Al , nous observons uniquement un pic à -25,59 ppm par rapport à $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (référence externe), caractéristique d'un atome d'aluminium en position hexacoordinée.

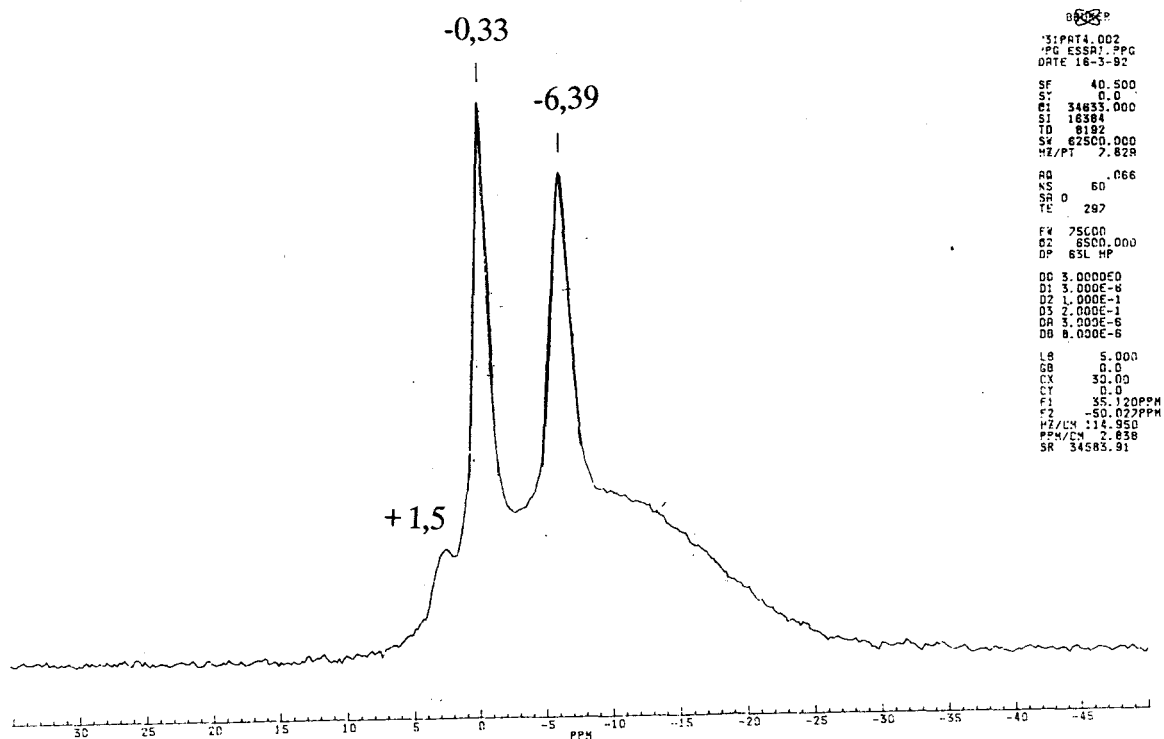


Fig.n° 96 : Spectre R.M.N. solide ^{31}P de la céramique

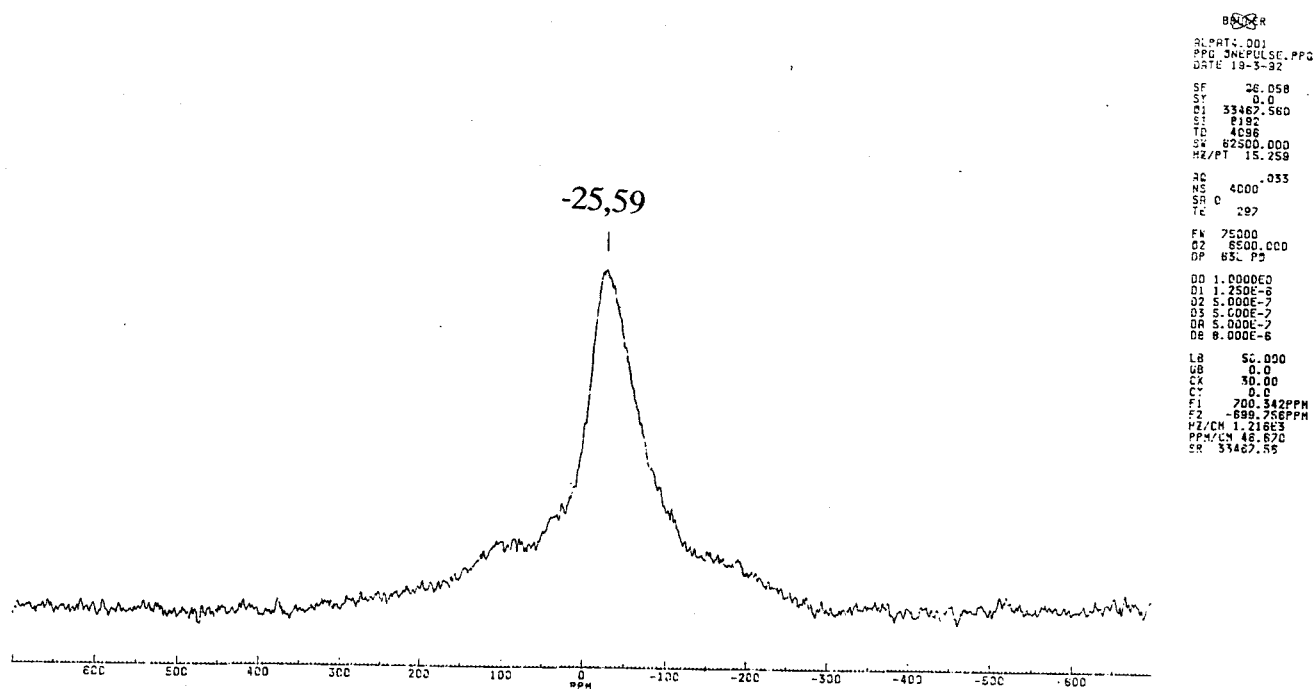


Fig.n° 97 : Spectre R.M.N. solide ^{27}Al de la céramique

III.3.2 Evolution thermique de la céramique par diffraction X, ATG et DSC

a) Diffraction X

La céramique a été étudiée par diffraction X en chambre Guinier-Lenné. L'expérience a été réalisée de 32°C à 941°C à la vitesse de 2 mm/h. L'étude en diffraction X montre plusieurs transitions (Fig n° 98).

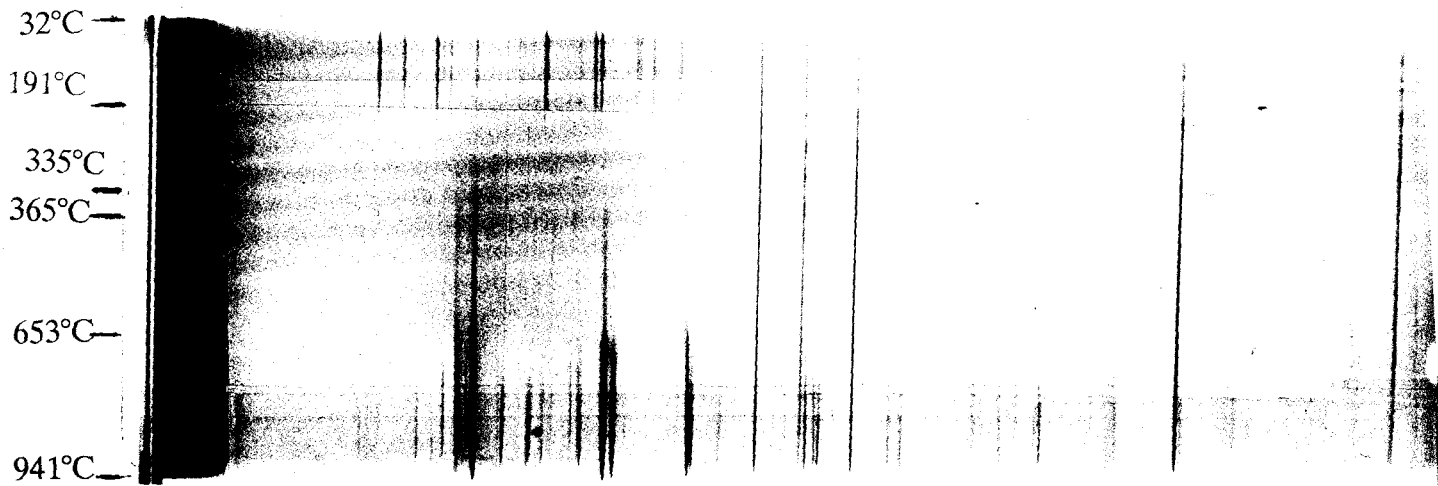


Fig.n° 98 : cliché de diffraction des rayons X en chambre chauffante Guinier-Lenné de la céramique (grille de platine)

- De 32°C à 191°C, la céramique est composée en plus des phases amorphes, de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et de MgO .
- Entre 191°C et 335°C, la phase $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ devient amorphe, seules les raies de MgO sont apparentes sur le cliché.
- A partir de 335°C, on observe la cristallisation de AlPO_4 .
- A partir de 365°C, le pyrophosphate de magnésium $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ commence à cristalliser.
- A 653°C, nous sommes donc en présence de MgO , AlPO_4 et $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ puis à partir de 653°C, un autre produit cristallise. Les pics de diffraction X ne nous ont pas permis de les attribuer à un composé défini connu.

Cette étude par rapport à celle entreprise sur le résidu indique un excès de magnésie dans la céramique, rappelons que la dissolution de la magnésie n'est que partielle en milieu concentré.

Par ailleurs les températures de phases cristallines de la céramique sont différentes. La céramique présente en plus une phase cristalline non identifiée à haute température.

b) Analyse thermique

Le thermogramme de la céramique (fig n° 99) ressemble à celui de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (fig n° 91) (perte totale 38,6%) avec toutefois une perte d'eau supplémentaire vers 70°C (environ 10 % de perte de masse).

La quantité de $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ représente 74 % en masse du mélange étudié.

L'analyse thermique de la céramique confirme le fait qu'il n'y a pas formation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ dans la céramique. Si l'aluminium est sous forme d'aluminophosphate, celui ci est peu hydraté puisque la décomposition ne conduit qu'à 10% de perte de masse.

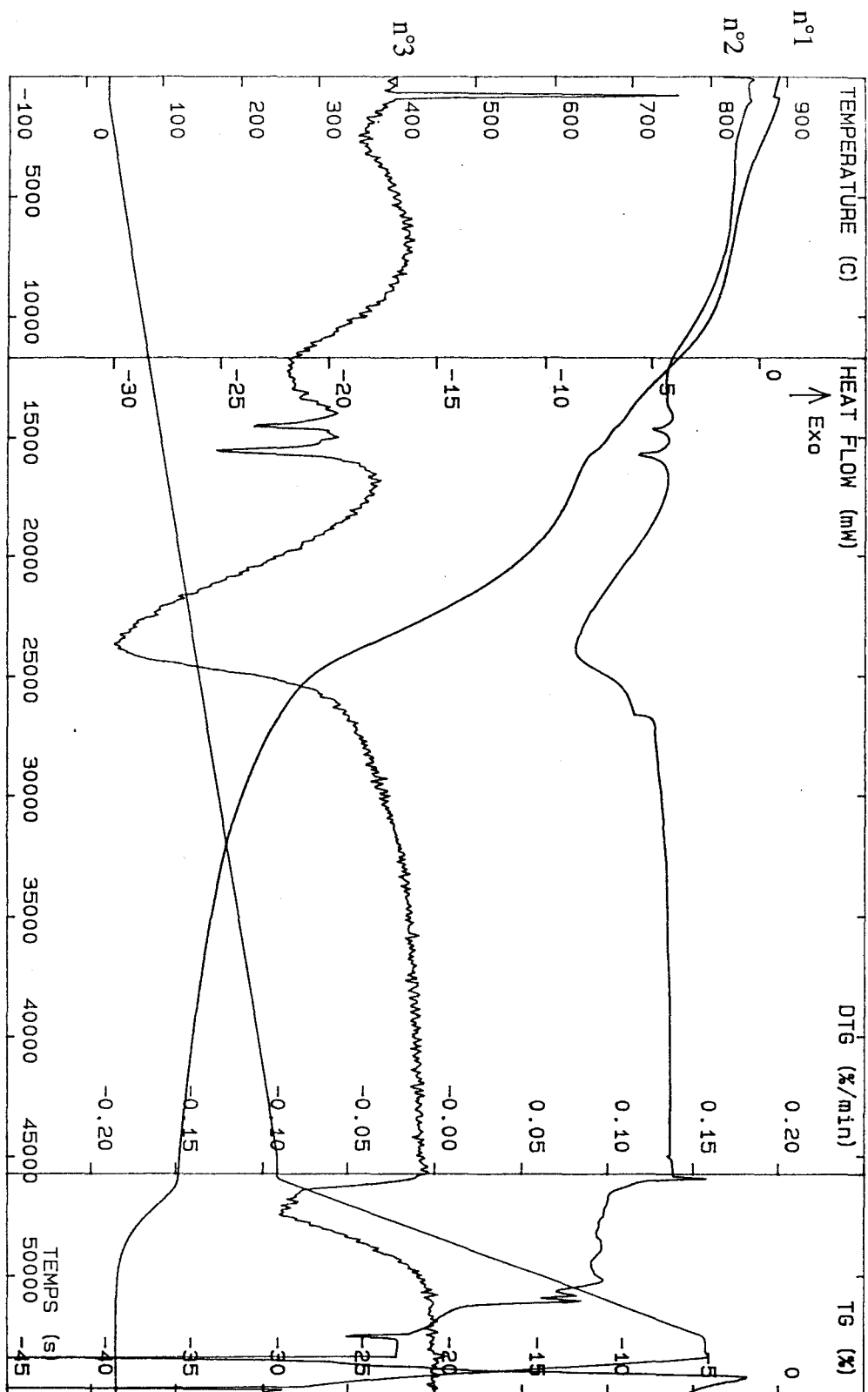


Fig. n° 99 : Analyse thermogravimétrique et calorimétrique différentielle de la céramique

n° 1 : ATG, n°2 :DSC, n°3 : DTG

III.3.3 Conclusion

Dans l'état actuel des recherches en solution diluée, l'identification des phases en présence lors des différentes étapes du processus réactionnel montre dans le mélange, la précipitation d'une phase cristallisée $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et la précipitation de phases amorphes. La nature de ces phases amorphes semble être un mélange constitué principalement d'un gel d'alumine $\text{Al}(\text{OH})_3$ et d'une autre phase très minoritaire à base de phosphate d'aluminium (cf spectre RMN du solide ^{31}P du résidu, fig n° 84)

Par contre en solution concentrée la précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ n'intervient pas. Nous avons observé par RMN ^{31}P et spectroscopie Raman que la phase minoritaire amorphe observée dans le résidu, attribuée à phosphate d'aluminium avait gagné en intensité au détriment de la phase $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Il n'a pas été possible d'établir avec certitude si le caractère liant était du à cette phase amorphe ou à $\text{Mg}(\text{HPO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

CONCLUSION

CONCLUSION

L'objectif initial de ce travail concernait la mise au point d'un matériau minéral, isolant électrique pour tous systèmes électriques utilisable de l'ambiante à 600°C.

Le matériau devait se présenter sous forme liquide afin de permettre sa mise en place par les techniques d'imprégnation disponibles sur la chaîne de fabrication J.S.I..

L'étude bibliographique préliminaire a montré que pour des applications sensiblement différentes, il était possible d'obtenir des céramiques basse température de bonne qualité à matrice phosphate à partir d'une "barbotine" acide, constituée d'une suspension de poudre d'alumine dans de l'acide phosphorique, que l'on fait réagir avec un "durcisseur" basique tel que MgO.

La première partie de notre travail a consisté à identifier les phases cristallines en présence dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-P}_2\text{O}_5$; nous avons à ce sujet montré la difficulté de reproductibilité des phases par réaction de composants à l'état solide.

La réactivité en solution nous a permis d'obtenir des résultats cohérents. Nous avons cerné une série de compositions durcissables, en remplaçant l'acide phosphorique par du MAP.

Le matériau préparé par mélange d'alumine et de magnésie dans le MAP prend en masse rapidement. Il présente une bonne tenue mécanique à l'ambiante et conserve cette propriété après traitement thermique.

Ses principales caractéristiques sont :

- une conductivité thermique d'au minimum $0.4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- une conductivité électrique inférieure à $7.5 \times 10^{-7} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$
- une rigidité diélectrique d'environ 3 kV/mm.

Intrinsèquement isolant, ce matériau répond à tous les critères énoncés dans le cahier des charges sauf pour ce qui concerne la rigidité diélectrique.

La faible tension de claquage observée a pu être imputée à la porosité élevée des échantillons préparés, et donc au process lui même.

Afin d'y remédier deux voies ont jusqu'ici été explorées :

1) la modification du process non décrite dans ce mémoire pour cause de confidentialité

2) l'identification des produits de la réaction chimique .

L'utilisation des techniques d'analyses spectroscopiques a montré que contrairement à la bibliographie antérieure, il n'existait pas d'orthophosphate d'aluminium ($AlPO_4$) dans le matériau obtenu à température ambiante. La seule phase cristallisée est $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, mélangée à une autre phase minoritaire amorphe qui n'a pas été identifiée avec certitude (alumino-phosphate).

Il n'a pas non plus été possible d'établir si le caractère liant était du à cette phase amorphe ou à $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$.

Il n'y a pas de phosphates mixtes d'aluminium et de magnésium dans le mélange.

Compte tenu de ces informations, plusieurs voies sont envisageables pour l'optimisation de la porosité :

- une connaissance plus approfondie de la cinétique de réaction associée à la maîtrise du pH du milieu réactionnel devrait permettre de contrôler le taux de phase liante interne au système et ainsi de l'augmenter,

- un apport d'additifs (tels que fumée de silice, plastifiants etc..) utilisés pour la fabrication de ciments à porosité minimale peut s'envisager (une telle étude nécessitant

l'établissement d'un plan de formulation au préalable),

- l'utilisation d'un autre composé phosphaté moins acide, pour permettre un meilleur "accrochage" avec les oxydes, par exemple des dérivés de condensation comme le polyphosphate de sodium $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, des sels d'ammonium de l'acide orthophosphorique, ou l'acide diaminophosphorique $(\text{NH}_2)_2\text{HPO}_2$ sont actuellement testés dans les matériaux à liants phosphates.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. Aguet, P. Blech, "Paramètres électriques des diélectriques destinés aux condensateurs à moyenne et haute tension", bulletin de l'association Suisse des électriciens, vol 71, n° 23, 1980
- (2) Al. Bui, P. Dejean, C. Huraux, "Etude du phénomène de cicatrisation des défauts entraînant la production de décharges partielles dans les isolants organiques", 1974
- (3) I.J. Mc. Colm, Ceramic science for materials technologist, L. Hill, Glasgow, 1983
- (4) L.L. Herich and D.B. Dove, physics of electrical ceramics, Marcel Dekker, New York, 1971, chaps, 17, 20
- (5) G. Aliprandi, matériaux réfractaires et céramiques techniques : I, éléments de céramurgie et de technologie, Editions Septima Paris, 1979
- (6) J.M. Dorlot, J.P. Bailou, J. Massounave, des matériaux, ed. de l'école polytechnique de Montréal, 1987
- (7) D.F. Toy, in : Comprehensive Inorganic Chemistry, (J.C Bailar, H.J Emeleus, R Nyholm and A.F Trotman-Dickenson eds) vol 2, p 506, Pergamon (1973)
- (8) V.M. Ustyantsev, M.G. Tretnikova, and L.S. Zholobora, I.Z.V Akad Nauk SSSR Neorg Mater, 9(3)448-449 (1973), Inorg Mater (Engl Trans), 9(3) 398 (1973)

- (9) A.E. Holland and E.R. Segnit "Subsolidus relationships in the ternary system MgO-Al₂O₃-P₂O₅", Journal in the Australian Ceramic Society ", vol 16, n° 2, p 17, 20 (1980)
- (10) J.W. Gruner, Bull Biol Soc Am, n° 50,81 (1945)
- (11) S.V. Pavlovski, in : Proc Eighth Conf, on the silicate industry (in Russian), IZD-VO Vengershoi An, Budapest (1966), p 699
- (12) J. Berak, Roczniki Chemie, 32,17 (1958)
- (13) A.S. Bereznoi, multicomponent oxide systems (in Russian) Naukova dumka, Kiev (1970), p 120
- (14) I.L. Rashkovan, L.N Kuz'minskaya, and V.A Kopeikin, IZV Akad Nauk SSSR, Neorgan mat, 2.541 (1966)
- (15) V.M. Medvedeva, A.A Medvedev, and I.V Tananaev, IZV Akad Nauk SSSR, Neorgan mat, 1,211 (1965)
- (16) A. Wolfsholz, "Fire and acid-Proof Material suitable for fire bricks, gas-burner Nipples, etc", U.S. Pat, 1,828,211 oct 20, 1931
- (17) W.D. Kingery, "Fundamental study of phosphate bonding in refractories", Journ Amer Ceram Soc, 33,(8), 239-250 (1950)
- (18) W. Souder and G.C. Paffenbarger, "Physical properties of Dental materials", Natl Bur Standards (U.S) Circ, n° C433 (1942)

- (19) W. S. Crowell, "Physical chemistry of Dental Cements", J Am Dental Assoc, 14,1030-48 (1927), Ceram Abstracts, 6(12) 564 (1927)
- (20) K. Hüttner, Über die Einwirkung der Phosphorsäure auf Kieselsäure und Silikatgläser, Z Anorg chem, 59,216 (1908)
- (21) T. M. Caven, "Refractory article", U.S pat 1,949,038, feb 27,1934, Ceram Abstracts, 13 (5) 123 (1934)
- (22) H.P. Hood, "Refractory articles", Can Pat 324,332, July 19,1932, Ceram Abstracts, 11 (11) 578 (1932)
- (23) H. H. Greger, "Aluminum phosphates", U.S Pat, 2, 405, 884, Aug 6, 1946
- (24) H. H. Greger and J. J, "Plastic refractory", U.S Pat 2, 425, 152 Aug 5,1947, Ceram Abstracts, 1947, oct, p 201b
- (25) P.G. Herold and J.F. Burst, Jr, " Use of metaphosphates in refractory mortar", Missouri univ School Mines and Met. Bull tech series, 18 (2) 34 pp (june 1947), Ceram Abstracts, 1948, nov, p 246 h
- (26) J. Forest, "Contribution à la connaissance de ciments liés par l'acide phosphorique et à l'étude de certains phosphates d'aluminium", thèse, Paris (1963)
- (27) V.A. Koperkin et al, "Formation of an amorphous phase in the cementation of materials based an aluminophosphate binder", Izvestiya Akad Nauk SSSR, Neorg Mat, 3, (4), 737-739 (April 1967)

- (28) M. J. O'Hara, J. J. Duga, H. D. Sheets, "Studies in phosphate bonding", Bull Am Ceram Soc, 51, (7), 590-595 (1972)
- (29) S. K. Mitra, B.N. Ghosh, B. Rao, K. S. Swaminatham, "Development of phosphate bonded high alumina monolithics", Transactions of the Indian Ceram Soc, 32,(6), 25N.31N, (Nov-Dec 1973)
- (30) A. Baumer, M. Gauteaume, G. Turco, " Préparation et propriétés physiques d'un ciment préparé à partir d'hydrargillite fine et d'acide phosphorique. Etude radiocristallographique de son évolution thermique", Bull.Soc. Chim Fr, 2, 492-494, (1968)
- (31) J. E. Cassidy, "Phosphate Bonding then and now", Bull amer Ceram Soc, 55, (4), 443 (1976)
- (32) C. L. Venables, W. S. Treffner, "X ray study on phosphate bonding in basic refractories", Bull Am Ceram Soc, 49,660-663 (1970)
- (33) A. H. Foessel, W. S. Treffner, "Improved phosphate-bonded basic refractories", Bull Am Ceram Soc, 49,652-657 (1970)
- (34) V. A. Kopeikin, "Some questions of the chemistry and technology of phosphate materials", technol. Svoiska Fosfatnykh Mater, 4-17, Moscow, USSR, (1974)
- (35) T. Chvatal, "Position of refractory phosphate binders today", Fachberichte, 13, (11), 883-897 (1975)
- (36) A. V. Bromberg, A. G. Kasatkina, V. A. Kopeikin, I. L. Rashkovan, I.V Tananaev, "Phosphate binder", USSR, 536, 125, nov 25, (1976)

- (37) I. L. Rashkovan, L. N. Kuz'minskaya and V. A. Kopeikin, "Thermal transformations in the aluminophosphate binder agent", *IZV Akad Nauk SSSR, Neorg Mater*, 2 (3) 541-549 (1966)
- (38) A. Chistyakova, V. A. Sivkina, V.I. Sadkov, A.P. Khaskovskaya and L. G. Povysheva, "Aluminophosphate binder", *IZV Akad Nauk SSSR, Neorg Mater*, 5, (9), 1333-38 (1969)
- (39) P. F. Jameson and I. E. Salmon, *J.Chem Soc*, 40,13 (1954)
- (40) C. F. Callis, I. R. Van Weser, and P. G. Arvani, *Chem Rev*, 54, 777 (1954)
- (41) J. R. Van Wazer, *Phosphorus and its compounds (Russian translation)*, IZD inostr lit, Moscow (1962)
- (42) V. N. Sveshnikova and S. N. Zaitseva, *Zh neorgan khimie*, 9, 1232 (1964)
- (43) V. M. Medvedeva, V. A. Medvedev, and I. V. Tananaev, Investigation of the thermal transformations in an alumino-phosphate binder by the methods of infrared spectroscopy and X.R diffraction study, *Neorgan materialy*, 1,211 (1965)
- (44) I. L. Rashkovan et al, "Thermal transformation in the aluminium phosphate binding agent", *IZV Akad Nauk SSSR, Neorg Mater*, 2 (3) 541-49 (1966)
- (45) A. S. Yutina, Z. D. Zhukova and S. V. Lysak, "Reaction of phosphoric acid with some forms of alumina", *IZV Akad Nauk SSSR, Neorg Mater*, 2 (11) 2020-28 (1966)

- (46) R. Appelt, Ludwigshafen, "Aluminium oxid und seine bindung mit monoaluminium phosphat", Sprechsaal, vol 116, n° 9, (1983)
- (47) F. d'Yvoire, Bull Soc Chim France, n° 6, 1224 (1962)
- (48) F. d'Yvoire, Bull Soc Chim France, n° 10, 1762 (1961)
- (49) F. d'Yvoire, Comp Rend, 247, 297 (1958)
- (50) F. d'Yvoire, Bull Soc Chim, France, n°12, 2277 (1961)
- (51) F. d'Yvoire and P. Remy, Compts Rend , 250, 2213 (1960)
- (52) F. d'Yvoire, Comp Rend, 251, 2182 (1960)
- (53) A. Boulé and F. d'Yvoire, Compt Rend, 245, 531 (1957)
- (54) H. Remy, Treatise on Inorganic chemistry (Russian translation), IZD inostr lit, Moscow (1963)
- (55) J.E. Cassidy, Ceramic Bulletin, 56,640 (1977)
- (56) Gonzales, F. J. Halloran, J. W., "Reactions of orthophosphoric acid with several forms of aluminium oxide", Amer Ceram Soc Bulletin, 59, n° 7, 727-739 (1980)
- (57) P. K. Bhaumik, Refract J, 1,6-11 (1981)
- (58) R. W. Wallace, E. Huh, J Am Ceram Soc, 50,358 (1967)

- (59) C. Storey, J. Makenzie, Trans Brit Ceram Soc, 56,14 (1957)
- (60) M. Palfreyman, J Am Ceram Soc, 49,638, (1970)
- (61) T. D. Mc. Gee, C. M. Dodd, J Am Ceram Soc, 44,277 (1961)
- (62) Ando, Schinado and Hiraoka, Ceram Soc Jap, 82 (12) 1974
- (63) F. C. Harper, J Appl chemistry, 17, pp5-10, janvier 1967
- (64) D. R. Glasson, J App chemistry, 13, pp111,118, mars (1963)
- (65) D. R. Glasson, J App chemistry, 13, pp 119,123, mars (1963)
- (66) S. Niculescu and M. Munteau, Material of construction, vol XVIII (3), pp 174-177, (1988)
- (67) C. H. Schwartz, United States patent, n° 134882, April 16, (1971)
- (68) J. G. Strong and al, United States Patent, n° 2186277, Aug 12, (1987)
- (69) F. Fievez, "Etude de la défloculation des mélanges de poudre de zircone et d'alumine, Incidence sur les propriétés mécaniques des matériaux obtenus", Faculté Polytechnique de Mons, Belgique (1985)
- (70) D. Walesh, "Dispersion et stabilisation des suspensions aqueuses d'oxydes en vue de la synthèse des céramiques piezoélectriques de type P.Z.T", thèse Ingénieur C.N.A.M Valenciennes 1989

- (71) A. K. Sarkar, Phosphate cement based fast setting binders, Ceramic Bulletin, vol 69, n° 2, 1990
- (72) T. Sugama and L. E. Kukacka, "Magnesium monophosphate cements derived from diammonium phosphate solutions", Cem Concr Res, 13, 407-16 (1983)
- (73) T. Sugama and L. E. Kukacka, "Characteristics of magnesium polyphosphate cements derived from ammonium polyphosphate solutions", Cem Concr Res, 13,499-506 (1983)
- (74) L. E. Kukacka and T. Sugama, "Magnesium phosphate glass cements with ceramic type properties", U.S Pat n° 4436555, March 13, 1984
- (75) F. J. M. Haussone, "Ceramiques pour composants électroniques", techniques de l'ingénieur (E 1820)-3-1986
- (76) D.E.C Corbridge in phosphorus chem, the infrared spectra of phosphorus compounds, University of Leeds, England, 6, 235, (1969)
- (77) R. K. Harris et B. E. Mann, NMR δ periodic table 1978, 279, Academic Press, New York
- (78) R. Benn et A. Rufinska, Angew Chem Int Ed Engl 1986, vol 25, 861
- (79) E. Fukuskima et S.B.W. Roeder, J Mag Res 1989, vol 33,199
- (80) L. Coury, F. Babonneau et J. Livage, "Aluminium phosphate $AlPO_4$ via solution routes", chimie de la matière condensée, Université Paris, 6,4, Place Jussieu, 75005 Paris

- (81) J.R. Van Wazer and C.F. Callis, *J Am Chem Soc*, 78,20 nov, (1956)
- (82) A.M. Zahra, M. Laffite, "La microcalorimétrie à flux appliquée à des problèmes métallurgiques", *Analysis*,6, 14), 133-144, (1978)
- (83) M. Bernard et F. Busnot, *Chimie générale et minérale Tome 1, Nomenclature, atomistique, données sur les solides et sur les solutions*
- (84) A.C. Chapman et al, "Spectra of phosphorus compounds - I, the infra-red spectra of orthophosphates", *Spectrochimica Acta*, vol 20, pp 937 to 947 (1964)
- (85) A.P. Legrand, "Résonance magnétique nucléaire pour solide, vous avez dit pour solide?", *l'actualité chimique*, p 27-37, mars (1985)
- (86) R.C.T. Slade et al, "²⁷Al Nuclear magnetic resonance spectroscopy investigation of thermal transformation sequences of alumina hydrates", *J. Mater. Chem*, 1 (4), 563-568 (1991)
- (87) T. Kanazawa, T. Umegaki and M. Shimizu, *Bull. Chem. Soc. Jpm*, 52,3713 (1979)
- (88) M. Ben Chaib, "Etude du mécanisme de cristallisation du gel d'alumine", thèse, Dijon (1989)

ANNEXE

ANNEXE : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- Le spectromètre Raman utilisé (RTI Dilor) du laboratoire de spectrochimie Infra-Rouge et Raman CNRS UPR A2631L est un spectromètre à balayage possédant trois étages dispersifs. Chaque étage de 800 mm de focale est muni d'un réseau holographique plan de 1800 traits/mm "blazé" à 550 nm. Cet appareil est couplé à un microcalculateur autorisant l'acquisition et le traitement des données. La détection est un photomultiplicateur à photocathode de GaAs (hamamatzu R943-02).

Des lasers à argon et krypton ionisés l'équipent.

Son important avantage est son faible taux de lumière parasite en basses fréquences.

- Les analyses Infra-Rouge sont effectuées sur un spectromètre Brücker IPS 113 à transformée de Fourier qui permet d'obtenir des spectres dans les domaines du moyen et lointain IR par changement automatique des séparatrices.

- L'analyse au microscope électronique à balayage a été réalisée à partir d'un microscope électronique à balayage de marque Jeol, référence JSM-T330A (pouvoir de résolution : 4.5 nm (SEI-30 KV), détecteur : scintillateur photomultiplicateur). Pour nos observations, nous avons utilisé la formation d'images par l'émission d'électrons secondaires sous une tension d'accélération allant de 15 à 30 KV.

- Les spectres RMN des noyaux ^{31}P , ^{27}Al en solide sont obtenus avec un spectromètre Brücker CXP, 100 MHz.

- Les spectres RMN des noyaux ^{31}P , ^{27}Al et ^1H en liquide sont effectués sur un spectromètre Brücker de respectivement 80 et 400 Mhz.

- La granulométrie des poudres a été déterminée grâce à un analyseur automatique de la distribution granulométrique par centrifugation de marque Horiba-type Capa 300. La concentration des particules d'échantillons est mesurée par une méthode de transmission optique. Les mesures sont basées sur la méthode de sédimentation par centrifugation.

La gamme de mesure peut varier de 0.04 μm à 300 μm .

- La détermination de la surface spécifique des poudres est basée sur l'adsorption de gaz à basse température. L'appareil utilisé est un analyseur de marque Flowsorb 2300 Micromeritics (analyseur dynamique 1 point).

- La mesure de la densité des poudres est réalisée à partir d'un pycnomètre à hélium de marque Micromeritics modèle 1305.

Le volume réel occupé par un échantillon peut être déterminé par compression d'un gaz non adsorbant et par détermination des pressions dans des cellules étalonnées contenant l'échantillon. L'hélium est un gaz inerte qui diffuse facilement dans les porosités ouvertes et les irrégularités de surface.

(Précision de l'appareil indiquée par le fournisseur : 0.1%)

- L'analyse dilatométrique traduisant les variations dimensionnelles des échantillons est effectuée à partir d'un dilatomètre DI24 possédant les caractéristiques suivantes :

- gamme de température: ambiante-1600°C
- enceinte thermique: four à résistor carbure de silicium
- support échantillon: alumine
- thermocouple de mesure: type S (platine 10% rhodium/platine).

- La conductivité électrique et la permittivité diélectrique ont été réalisées à l'aide d'un pont de Schering (pont automatique de mesure de capacités : 2110 LRC Electro Scientific Industries) à différentes fréquences comprises entre 1 et 20 Khz.

- La viscosité des suspensions a été déterminée grâce à un viscosimètre à cylindres coaxiaux (Haake Rotovisco), constitué d'un cylindre fixe (stator) et d'un cylindre mobile (rotor) de même axe vertical et suspendu à un ressort. Les deux cylindres sont séparés par un espace annulaire destiné à recevoir le fluide. La vitesse du rotor est contrôlée électroniquement ainsi que la déformation du ressort qui résulte de l'opposition du fluide à l'écoulement. La résistance du mélange cisailé engendre sur le cylindre mobile un couple dont la valeur est liée à la viscosité du produit.

- Les diffractogrammes X sont obtenus à l'aide d'une chambre à focalisation de Guinier De Wolf (Enraf-Nonius) qui utilise un rayonnement issu d'une anticathode de cuivre, rendu monochromatique par diffraction sur une lame courbe de quartz ($K\alpha = 1.54178 \text{ \AA}$).

- Les clichés de diffraction X à haute température (DXHT) sont effectués à l'aide d'une chambre de Guinier Lenné (Enraf-Nonius).

- Les analyses enthalpiques différentielles et thermogravimétriques sont réalisées à l'aide d'un appareillage Dupont de Nemours Instrument. Chaque module (1600°C DTA Cell ou 1200°C ATG 951) était piloté par un thermoanalyseur 1090B Dupont de Nemours.

