

UTILISATION DE METHODES DE TREMPE ULTRA-RAPIDE POUR UNE
NOUVELLE CHIMIE DU FLUOR

B. TANGUY, J. PORTIER et P. HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS,
Université de BORDEAUX I, 351, cours de la Libération,
33405 TALENCE Cedex (France)

SUMMARY

Quick quenching preparation from the melt has been extensively used for new fluoride preparations. Some examples are given for obtaining either non crystalline solids ($\text{PbF}_2\text{-AlF}_3$; $\text{PbF}_2\text{-ZnF}_2$; $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbOF}$ systems) or metastable crystalline fluorides (Li_2ZnF_4 ; SnF_{2+x} ; $\text{Sb}(\text{O}, \text{F})_{2+x}$). A new quenching method called 'reactive splat-cooling' well adapted to fluorides is described.

INTRODUCTION

La grande majorité des fluorures a été préparée grâce à l'utilisation de plus en plus commode d'agents fluorants tels que le fluor, le gaz fluorhydrique ou les fluorures de gaz rares. Les méthodes de synthèse utilisées ont permis la préparation de fluorures stables dans les conditions normales de température et de pression. Depuis une dizaine d'années, le paramètre pression a permis de synthétiser de nouvelles phases métastables dans les conditions ordinaires. Il s'agit souvent de composés correspondant à des hauts degrés d'oxydation, obtenus grâce à des pressions élevées de fluor.

L'utilisation d'hyperpressions ($P > 10^5$ bar) a permis non seulement de préparer de nouveaux fluorures, mais également des variétés allotropiques de haute densité de fluorures connus.

Nous nous proposons, pour étendre encore le champ d'investigation, d'utiliser des paramètres cinétiques. En effet, le refroidissement ultra-rapide de fluorures fondus n'a pratiquement pas encore été utilisé comme moyen d'obtention de nouveaux fluorures solides métastables à pression et température ordinaires.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'hypertrempe de composés fluorés fait appel aux mêmes techniques que celles utilisées pour les oxydes. On peut citer par exemple les ondes de choc [1], le marteau et l'enclume [2], le "splat-cooling" par rouleaux [3]. Ces diverses techniques peuvent utiliser différents modes de chauffage, la mise en oeuvre de laser est particulièrement efficace [4]. Bien entendu elles doivent être adaptées à la chimie du fluor. La fusion et la trempe doivent donc s'effectuer sous atmosphère contrôlée. Le creuset de fusion en platine, nickel, carbone... doit résister aux fluorures fondus particulièrement agressifs. Les vitesses de trempe obtenues varient de 10^4Ks^{-1} pour le marteau et l'enclume à 10^{10}Ks^{-1} pour les ondes de choc.

PREPARATION DE NOUVEAUX FLUORURES CRISTALLINS ET NON CRISTALLINS

Nous citerons quelques exemples récents de matériaux obtenus par ces diverses techniques.

Solides non cristallins

La méthode de trempe rapide a été utilisée pour la première fois par Shibata et al. [5] pour la recherche de matériaux fluorés transparents dans le lointain infrarouge. Ces auteurs ont ainsi obtenu des verres dans le système $\text{PbF}_2\text{-AlF}_3$.

Par ailleurs, l'étude du pseudo-binaire $\text{ZnF}_2\text{-PbF}_2$ par la technique du "splat-cooling" a conduit à la préparation des premiers verres fluorés ne comportant que des cations divalents, le domaine de transmission dans l'infrarouge se trouvant alors étendu [6].

Solides cristallins

Le diagramme d'équilibre du système LiF-ZnF_2 étudié par Schmitz-Dumont et al. [7] ne laisse apparaître la formation d'aucun composé ternaire. Par contre le refroidissement à 10^5Ks^{-1} environ de la phase liquide de ce système nous a permis d'isoler Li_2ZnF_4 de structure spinelle.

Lors de l'étude du système $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SbF}_3$, par la technique du marteau et de l'enclume et celle du "splat-cooling" sur rouleaux, nous avons également obtenu, outre des solides non cristallins de compositions comprises entre Sb_2O_3 et SbOF , une phase de structure fluorine ou dérivée dont le domaine d'existence s'étend entre SbOF et $\text{Sb}_4\text{O}_3\text{F}_6$. SbOF vitreux peut être déjà obtenu par trempes modérées ($10^2\text{-}10^3 \text{Ks}^{-1}$), il avait été signalé précédemment par Aström et Andersson [8].

Signalons aussi l'intérêt particulier des méthodes de trempe ultra-rapides pour l'étude des fluorures ou oxyfluorures dont le cation possède un doublet non engagé (Sn^{2+} , Sb^{3+} ...). Les composés correspondants, préparés dans des conditions normales, présentent des structures à caractère très covalent. Les doublets électroniques y possèdent donc des orientations bien définies. Le caractère de doublet non engagé disparaît ou est fortement atténué dans les phases liquides correspondantes.

Lorsque celles-ci sont hypertrempées de nouvelles structures cristallines apparaissent ayant apparemment un caractère plus ionique, et dans lesquelles l'orientation du doublet est moins évident.

L'HYPERTREMPE REACTIVE

Nous proposons une nouvelle méthode d'hypertrempe particulièrement adaptée aux fluorures et que nous appelons "hypertrempe réactive".

L'action fluorurante de NH_4F ou de NH_4HF_2 est bien connue pour l'obtention de fluorures. Cette propriété peut être utilisée dans le cas de l'hypertrempe. Dans un creuset réactionnel étanche, le fluorure ou le bifluorure d'ammonium est mélangé en excès à un composé de l'élément dont on veut hypertremper le fluorure. La fusion du mélange conduit à une phase liquide complexe présentant une forte tension de vapeur en raison de la présence initiale des halogénures d'ammonium. Lors de l'ouverture du creuset, au moment de l'hypertrempe, le liquide est projeté violemment sur les dispositifs de refroidissement grâce à cette tension de vapeur. Le solide hypertrempe est généralement exempt de sels d'ammonium, ceux-ci ayant passé à l'état vapeur dès la sortie du creuset.

NH_4F et NH_4HF_2 jouent dans ce cas un triple rôle. Ils servent d'agents fluorants, donnent lieu à des flux à bas point de fusion et sont générateurs de gaz propulseurs.

A titre d'exemple, citons la préparation d'un nouveau fluorure d'étain. SnF_2 qui se dismute dès fusion en métal et tétrafluorure :



En présence de NH_4F ou de NH_4HF_2 , une réaction de fluoration se superpose à cet équilibre. L'hypertrempe de la solution (10^4Ks^{-1}) donne alors naissance à une phase de structure dérivée de la fluorine SnF_{2+x} ($x < 0,5$) qui ne peut être obtenue par réaction directe entre SnF_2 et SnF_4 [9].

CONCLUSION

L'hypertrempe des matériaux fluorés ouvre donc de nouvelles perspectives à la chimie du fluor. De nombreux matériaux nouveaux pourront ainsi être produits dans les années à venir.

Il est trop tôt pour mesurer l'intérêt industriel éventuel de ceux-ci. Shibata et al. [5] pensent par exemple que l'hypertrempe est prometteuse pour l'obtention de fibres optiques à faible atténuation. De nouveaux électrolytes solides peuvent également être obtenus : SnF_{2+x} hypertrempé est dix fois plus conducteur que SnF_2 [10]. Il n'est pas interdit de penser que certains fluorures hypertrempés, métastables dans les conditions ordinaires, pourraient constituer des agents fluorants ou des catalyseurs efficaces en synthèse organique.

REFERENCES

- 1 Col Durvez and R.H. Willens, Trans. met. Soc. AIME, 227, (1963) 362.
- 2 P. Pietrokowaky, Rev. Sci. Instr., 34, (1962) 445.
- 3 H.S. Chen and C.E. Miller, Rev. Sci. Instr., 41, (1970) 1237
- 4 C.M. Jantzen, R.P. Krepski and H. Herman, Mat. Res. Bull., 15, (1980) 129.
- 5 S. Shibata, T. Kanamori, S. Mitachi and T. Manabe, Mat. Res. Bull., 5, (1980) 129.
- 6 A. Tressaud, communication personnelle.
- 7 O. Schmitz-Dumont and H. Bornefeld, Z. Anorg. u. allgem. Chem., 287, (1956) 121.
- 8 A. Aström and S. Andersson, Acta Chem. Scand., 25 n° 4, (1971) 1519.
- 9 R. Sabatier, A.M. Hebrard et J.C. Cousseins, C.R. Acad. Sc., 279, (1974) 1121.
- 10 J.M. Réau, communication personnelle.