

# UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

FACULTE des Sciences et Techniques

Année : 2003

Thèse N°12

## Thèse

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES**

discipline : **Chimie, Chimie-Physique**

spécialité : **Science des Matériaux Céramiques et Traitements de Surface**

Présentée et soutenue par

**Sandrine LUCAS**

Le 1<sup>er</sup> Avril 2003

**Synthèse et comportement thermique (stabilité et frittage)  
de phosphates de terres rares cériques ou yttriques.**

Thèse dirigée par M. Didier BERNACHE-ASSOLLANT

### JURY :

Président	M. Paul GOURSAT.....	Université de Limoges
Rapporteurs	M. Bernard GUILHOT.....	Ecole Nationale des Mines de St Etienne
	M. Jean-Marc MONTEL.....	Université de Toulouse
Examineurs	Mme Fabienne AUDUBERT.....	CEA de Cadarache
	M. Didier BERNACHE-ASSOLLANT.....	Université de Limoges
	M. Eric CHAMPION.....	Université de Limoges
	M. Gérard LEROY.....	Université de Lille 2



*Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS - UMR CNRS 6638) de l'université de Limoges.*

*Je remercie le professeur Didier Bernache-Assollant pour m'avoir accueilli dans son équipe et dirigé ce travail. Vifs remerciements à Eric Champion, pour son encadrement scientifique et sa disponibilité.*

*J'exprime toute ma reconnaissance aux membres du jury :*

*A Messieurs Jean-Marc Montel et Bernard Guilhot qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.*

*Je remercie Monsieur le Professeur Paul Goursat pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury de ma thèse et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.*

*A Madame Fabienne Audubert qui a examiné ce travail avec minutie.*

*A Monsieur Gérard Leroy pour avoir accepté de faire partie de ce jury et pour m'avoir apporté des connaissances approfondies en spectrométrie Raman.*

*Je tiens à remercier tout le personnel de la faculté qui m'a permis de passer les années de ma thèse dans un cadre le plus agréable possible. A Martine Lanique et Bernadette Talabot, pour leur sympathie, leur disponibilité. Je remercie également le personnel technique, Christelle Roy, Daniel Tétard, Etienne Laborde, Jean-Paul Laval, Michel Redon...*

*Enfin, je n'oublierai pas l'ensemble des étudiants et camarades du laboratoire qui savent apporter une ambiance très masculine...*

*A Damien Brégiroux, qui prend ma relève et à qui je souhaite d'aboutir aux applications envisagées*



# SOMMAIRE

<i>Introduction</i> .....	<i>1</i>
---------------------------	----------

## Chapitre I

<b>I - Les orthophosphates de terres rares : du minéral au matériau synthétique</b> .....	<b>3</b>
---	----------

<b>I.1 - Aspects géologiques</b> .....	<b>3</b>
--	----------

<b>I.2 - Aspects structuraux</b> .....	<b>6</b>
--	----------

I.2.1 - Les orthophosphates de terres cériques (La à Gd), rhabdophane et monazite. ....	7
---	---

I.2.2 - Les orthophosphates de terres yttriques (Tb à Lu, Y), weinschenkite et xénotime. ....	9
---	---

I.2.3 - Comportement transitoire des orthophosphates des éléments Gd, Tb, et Dy .....	10
---	----

<b>I.3 - Stabilité thermique</b> .....	<b>11</b>
--	-----------

I.3.1 - Diagrammes binaires .....	11
-----------------------------------	----

I.3.2 - Transitions de phase : stabilité thermique des orthophosphates hydratés.....	13
--	----

<b>I.4 - Propriétés</b> .....	<b>15</b>
-------------------------------	-----------

I.4.1 - Propriétés chimiques .....	15
------------------------------------	----

I.4.1.1 - Stabilité chimique .....	15
------------------------------------	----

I.4.1.2 - Inertie chimique .....	16
----------------------------------	----

I.4.2 - Propriétés physiques .....	16
------------------------------------	----

<b>I.5 - Applications</b> .....	<b>18</b>
---------------------------------	-----------

I.5.1 - Le confinement de déchets nucléaires .....	18
--	----

I.5.2 - Les Composites à Matrice Céramique (CMC) .....	19
--	----

I.5.3 - Les luminophores .....	19
--------------------------------	----

I.5.4 - Les conducteurs ioniques .....	20
--	----

<b>I.6 - Méthodes de synthèse</b> .....	<b>20</b>
---	-----------

I.6.1 - Méthode des sels fondus.....	20
--------------------------------------	----

I.6.2 - Précipitation en milieu aqueux .....	21
--	----

I.6.3 - Réaction par voie sèche .....	22
---------------------------------------	----

I.6.4 - Méthode sol-gel.....	22
------------------------------	----

I.6.5 - Méthode par flash combustion .....	23
--	----

<b>I.7 - Situation de l'étude</b> .....	<b>24</b>
---	-----------

<b>I.8 - Références bibliographiques : chapitre I</b> .....	<b>25</b>
---	-----------

## Chapitre II

<b>II - Synthèse et caractérisation des précipités de phosphate de lanthane .....</b>	<b>31</b>
<b>II.1 - Elaboration des poudres.....</b>	<b>31</b>
II.1.1 - Montage et protocole.....	31
II.1.2 - Choix des réactifs .....	32
II.1.3 - Mécanismes de formation des orthophosphates de terres rares en milieu aqueux .....	33
II.1.4 - Conditions opératoires.....	36
<b>II.2 - Caractérisation des poudres brutes.....</b>	<b>37</b>
II.2.1 - Caractérisation de la poudre de référence.....	37
II.2.1.1 - Analyse qualitative des phases : composition et structure .....	38
Technique expérimentale .....	38
Résultats.....	38
II.2.1.2 - Analyse des groupements ioniques par spectroscopie vibrationnelle .....	39
Techniques expérimentales .....	40
Résultats.....	41
II.2.1.3 - Analyse morphologique du précipité, texture, analyses élémentaires .....	45
II.2.1.4 - Discussion.....	47
II.2.2 - Influence de la température de synthèse .....	48
II.2.2.1 - Analyse de l'état de cristallisation des poudres par DRX.....	48
II.2.2.2 - Analyse de la texture et de la morphologie des poudres.....	50
II.2.2.3 - Discussion.....	52
II.2.3 - Influence de la nature du réactif phosphaté et du pH de la solution .....	52
II.2.3.1 - Analyse qualitative des phases par DRX.....	53
II.2.3.2 - Analyse des groupements ioniques par spectrométrie infrarouge.....	53
II.2.3.3 - Analyse morphologique des précipités .....	54
II.2.3.4 - Discussion.....	55
II.2.4 - Influence de l'écart à la stoechiométrie des réactifs.....	55
II.2.4.1 - Analyse qualitative des phases par DRX.....	55
II.2.4.2 - Analyse des groupements ioniques par spectrométrie infrarouge.....	56
II.2.4.3 - Analyse de la texture et de la morphologie des poudres.....	56
II.2.4.4 - Discussion.....	57
<b>II.3 - Conclusion .....</b>	<b>58</b>
<b>II.4 - Références bibliographiques : chapitre II .....</b>	<b>59</b>

## Chapitre III

<b>III - Comportement thermique des poudres .....</b>	<b>61</b>
<b>III.1 - Stabilité thermique de la poudre de référence.....</b>	<b>61</b>
III.1.1 - Evolution structurale par DRX en température .....	61
Appareillage.....	61
Résultats.....	62
III.1.2 - Analyse de la transformation structurale par spectrométries infrarouge et Raman .....	64
III.1.3 - Etude de la stabilité thermique par ATD-ATG.....	67
Appareillage.....	67

Résultats.....	67
III.1.4 - Discussion .....	70
<b>III.2 - Formation – décomposition des trimétaphosphates de lanthane .....</b>	<b>71</b>
<b>III.3 - Frittage naturel.....</b>	<b>75</b>
III.3.1 - Technique expérimentale et protocole.....	75
III.3.2 - Analyse dilatométrique de la poudre de référence.....	76
III.3.3 - Analyses dilatométriques des différentes poudres.....	80
III.3.4 - Discussion .....	84
<b>III.4 - Préparation de la poudre : influence du type de broyage .....</b>	<b>84</b>
Principe du broyage .....	85
Résultats.....	85
<b>III.5 - Conclusion.....</b>	<b>89</b>
<b>III.6 - Références bibliographiques : chapitre III.....</b>	<b>90</b>

#### Chapitre IV

<b><i>IV - Etudes complémentaires sur les orthophosphates de cérium et d'yttrium.....</i></b>	<b><i>91</i></b>
<b>IV.1 - L'orthophosphate de cérium .....</b>	<b>91</b>
IV.1.1 - Synthèse et caractérisation de l'orthophosphate de cérium .....	91
IV.1.1.1 - Identification du précipité par diffraction des rayons X.....	92
IV.1.1.2 - Caractérisations morphologique et texturale.....	93
IV.1.1.3 - Analyses spectrométriques.....	93
IV.1.1.4 - Discussion.....	95
IV.1.2 - Comportement thermique de la poudre brute .....	96
IV.1.2.1 - Etude de l'évolution structurale par diffraction des rayons X en température .....	96
IV.1.2.2 - Observation de la transition de phase par spectrométries infrarouge et Raman.....	97
IV.1.2.3 - Etude de la stabilité thermique de la poudre CeP T50h20 par ATD ATG.....	99
IV.1.2.4 - Discussion.....	100
IV.1.3 - Frittage naturel .....	101
<b>IV.2 - L'orthophosphate d'yttrium.....</b>	<b>103</b>
IV.2.1 - Synthèse et caractérisation .....	103
IV.2.1.1 - Analyse qualitative des phases : composition et structure .....	103
IV.2.1.2 - Analyse des groupements ioniques par spectrométries vibrationnelles .....	105
IV.2.1.3 - Analyses morphologique et texturale.....	107
IV.2.1.4 - Discussion.....	110
IV.2.2 - Comportement thermique des poudres brutes .....	110
IV.2.2.1 - Observation de la transition de phase par diffraction des rayons X en température .....	111
IV.2.2.2 - Observation de la transition de phase par spectrométries infrarouge et Raman.....	112
IV.2.2.3 - Etude de la stabilité thermique par ATD-ATG .....	114
IV.2.2.4 - Discussion.....	116
IV.2.3 - Frittage naturel .....	117
<b>IV.3 - Conclusion.....</b>	<b>120</b>
<b>IV.4 - Références bibliographiques : chapitre IV.....</b>	<b>121</b>

## Chapitre V

<b>V - Frittage sous charge et propriétés mécaniques .....</b>	<b>123</b>
<b>V.1 - Frittage sous charge.....</b>	<b>123</b>
V.1.1 - Technique expérimentale.....	123
V.1.1.1 - Appareillage.....	123
V.1.1.2 - Protocole.....	124
V.1.2 - Caractérisation des frittés .....	125
V.1.2.1 - Taux de densification.....	125
V.1.2.2 - Microstructure des frittés .....	127
Description générale .....	127
Distribution granulométrique .....	133
V.1.2.3 - Discussion.....	135
<b>V.2 - Caractérisations mécaniques .....</b>	<b>136</b>
V.2.1 - Résistance à la rupture.....	136
V.2.1.1 - Appareillage – protocole.....	137
V.2.1.2 - Résultats .....	137
V.2.2 - Détermination de la dureté et de la ténacité.....	141
V.2.2.1 - Appareillage - protocole .....	141
V.2.2.2 - Méthode de la mesure de la dureté .....	142
V.2.2.3 - Méthode de la mesure de la ténacité .....	143
V.2.2.4 - Résultats .....	144
V.2.3 - Discussion .....	146
<b>V.3 - Conclusion .....</b>	<b>147</b>
<b>V.4 - Références bibliographiques : chapitre V.....</b>	<b>147</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>149</b>
<b>ANNEXE : Fiches signalétiques des réactifs.....</b>	<b>153</b>

# Introduction

Les orthophosphates de terres rares connaissent actuellement un vif engouement dans le domaine des céramiques techniques. Cet intérêt est basé sur leurs propriétés intrinsèques : une stabilité thermique et une inertie chimique qui conduisent à une réfractarité élevée. Les applications potentielles concernent les Composites à Matrice Céramique (CMC) pour lesquels l'utilisation d'orthophosphates de terres rares en tant qu'interphase fibre-matrice est actuellement à l'étude. Un second domaine de recherche important fait suite à l'établissement du code de l'environnement relatif à la gestion des déchets nucléaires. Afin de trouver une alternative à la vitrification de l'ensemble des produits de fission, le conditionnement spécifique des déchets nucléaires dans une matrice d'orthophosphate de terres rares est envisagé pour l'immobilisation d'actinides.

Le travail abordé dans ce mémoire s'établit dans le cadre des recherches menées au sein du laboratoire SPCTS (Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surfaces) sur les céramiques phosphatées, lesquelles s'articulent principalement à ce jour autour des apatites phosphatées. Cette étude est placée dans une approche globale de l'élaboration d'orthophosphates de terres rares et de leur caractérisation. La démarche suivie va de la synthèse des poudres d'orthophosphates de terres rares, à l'étude de leur comportement thermique et du frittage des céramiques, jusqu'à la caractérisation mécanique des matériaux frittés.

Le premier chapitre présente la synthèse bibliographique. Il regroupe les généralités sur les orthophosphates de terres rares, de leur origine minérale à leur reproduction synthétique. Après avoir abordé certains aspects géologiques, les données physicochimiques et structurales essentielles y sont mentionnées. Enfin, leurs divers domaines d'applications potentielles et les différents modes d'élaboration utilisés à ce jour sont résumés.

Les deux chapitres suivants correspondent à l'étude de l'orthophosphate de lanthane choisi comme matériau de référence. Les techniques expérimentales utilisées seront détaillées dans les parties où elles interviennent.

La synthèse par précipitation en voie aqueuse et la caractérisation des poudres brutes font l'objet du chapitre II. L'accent est plus particulièrement porté sur l'influence des paramètres de synthèse sur les caractéristiques chimiques, morphologiques et texturales des poudres.

Le chapitre III concerne l'étude du comportement thermique des poudres. Une partie est consacrée au frittage naturel de céramiques. A l'issue de ces deux chapitres, la poudre dont les caractéristiques sont les plus satisfaisantes sera retenue pour l'étude des propriétés mécaniques des céramiques.

L'élaboration d'orthophosphates de cérium et d'yttrium et la caractérisation de ces nouvelles poudres fait l'objet du quatrième chapitre. Il s'agit d'obtenir des éléments complémentaires et de comparaison avec l'orthophosphate de lanthane.

Enfin, le dernier chapitre traite de la caractérisation mécanique des trois orthophosphates synthétisés après leur mise en forme et densification par frittage sous charge.

# I - Les orthophosphates de terres rares : du minéral au matériau synthétique

Ce chapitre de mise au point bibliographique s'intéresse aux généralités sur les orthophosphates de terres rares,  $LnPO_4$ , où  $Ln$  est un élément lanthanide. L'histoire géologique de ces composés minéraux montre qu'ils existent depuis plusieurs millions d'années <sup>[MIL83]</sup>. Ces composés remarquablement stables ont conduit les chercheurs à les synthétiser, à étudier leurs propriétés et à leur trouver des applications. Le contexte de l'étude sera situé à partir de cette vue d'ensemble des recherches réalisées à ce jour.

## I.1 - Aspects géologiques

Dans la nature, il existe plus de 300 phosphates minéraux classés en de nombreux groupes en fonction de l'élément cationique les constituant <sup>[BYR86]</sup>. Les phosphates de terres rares sont les principaux minéraux contenant des terres rares dans l'environnement naturel, ils représentent un petit groupe d'une quinzaine de minéraux. Les plus connus sont la monazite et le xénotime.

Le minéral monazite est un orthophosphate de terres cériques contenant des terres yttriques en faible proportion et des quantités variables de thorium :  $(Ce, La, Nd, Y, Th)PO_4$ . Son nom vient du grec « monazeis » qui signifie « être seul » par allusion aux cristaux isolés de monazite dans les roches pegmatites. Les cristaux sont généralement translucides, d'aspect brillant résineux avec des couleurs allant du jaune clair au brun <sup>[PAS56.1]</sup> (figure I.1 a).

Le xénotime est un phosphate naturel de terres yttriques de formule générale  $(Y, Ln) PO_4$ . Son nom vient du grec « xenos » qui veut dire « étranger ou hôte » et « time » qui signifie « hommage », allusion à l'espoir d'y trouver un nouvel élément. De couleurs diverses, ses cristaux peuvent être transparents à opaques avec un éclat vitreux à résineux <sup>[PEL94]</sup> (figure I.1 b).

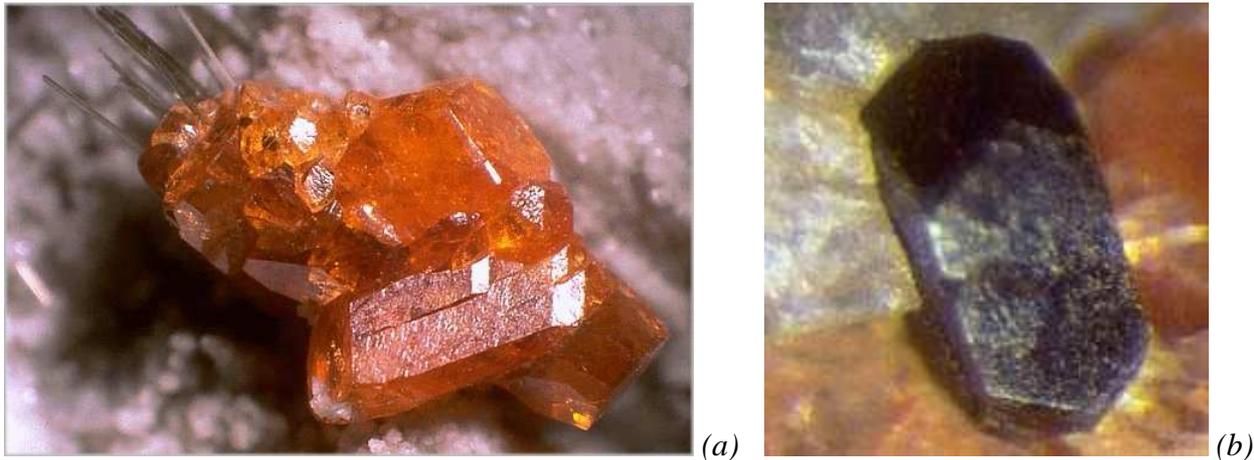


figure I.1 (a) Minéral monazite, (b) minéral xénotime (<http://www.webmineral.com/>), Copyright © 2002 by David Barthelmy.

Disséminés en petites quantités dans la plupart des roches éruptives, les phosphates de terres rares se localisent préférentiellement dans les pegmatites des granites, syénites, diorites et dans les formations métamorphiques dérivées de ces roches, en particulier les gneiss. Ces minéraux se retrouvent aussi dans les sables alluvionnaires des rivières ou des plages côtières provenant de la destruction des roches granitiques sous l'effet de l'érosion <sup>[CHE00]</sup>. Ces dépôts de sables, riches en monazite (ou en xénotime), constituent les gisements de terres rares les plus classiques et d'une grande importance industrielle. Il a été suggéré que la précipitation de ces phosphates peut être un aspect important du comportement géochimique des terres rares <sup>[LIU97]</sup>.

Des tendances à la différenciation entre terres cériques et terres yttriques se manifestent dans cette localisation : les premières, plus basiques, se concentrent dans les roches moins acides sous forme de monazite <sup>[PAS56.1]</sup>. Par ailleurs, la distribution des terres rares dans la monazite varie en fonction de l'environnement géologique (localité, origine,...) <sup>[ZHU99]</sup>. La figure I.2 montre cette différenciation avec la prédominance des terres cériques qui constituent majoritairement la monazite et celle des terres yttriques pour le xénotime <sup>[NR184]</sup>. La dénomination entre terres cériques et terres yttriques s'effectue au niveau de la masse atomique et va diviser en deux séries la famille des lanthanides. Du lanthane au gadolinium, on parlera d'orthophosphates de terres cériques ou de terres légères et du terbium au lutécium correspondront les orthophosphates de terres lourdes auxquels l'orthophosphate d'yttrium est assimilé, ils sont habituellement dénommés orthophosphates de terres yttriques.

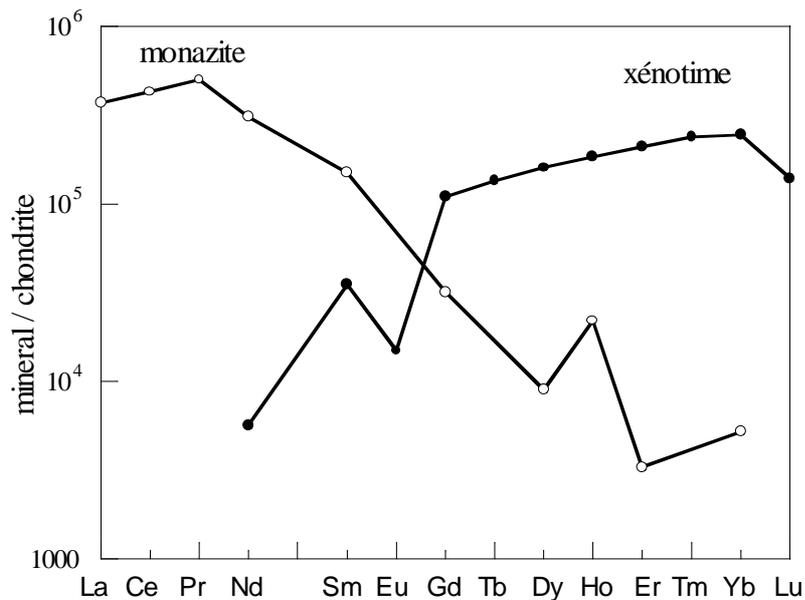


figure I.2 Abondance des lanthanides dans la monazite et le xénotime, ramenée à l'abondance dans l'univers <sup>[NR184]</sup>

Outre la monazite et le xénotime, qui sont des orthophosphates anhydres, il existe 3 formes hydratées d'orthophosphates de terres rares, dont deux sont aussi connues comme minéral naturel, la rhabdophane et la weinschenkite.

Le minéral rhabdophane est un orthophosphate de terres cériques hydraté,  $LnPO_4 \cdot nH_2O$  ( $0,5 \leq n \leq 1$ ), dont les éléments lanthanides prédominants sont le lanthane, le cérium et le néodyme <sup>[BOW84]</sup>. Cette forme hydratée, modérément soluble, est très rare en tant que minéral car elle se transforme facilement dans des conditions hydrothermales en la forme anhydre, insoluble, la monazite qui est plus stable. Des études sur l'instabilité géologique de la rhabdophane, réalisées par Akers <sup>[AKE93]</sup>, concluent à la possibilité que la rhabdophane soit un précurseur métamorphique de la monazite. De couleurs diverses, ce minéral apparaît sous forme de tige, comme le dénomment ses racines grecques (figure I.3 a).

Le minéral naturel weinschenkite est constitué majoritairement d'yttrium et d'une infime proportion d'autres terres rares. Sa formule est  $(Y_{0,947} Dy_{0,028} Er_{0,018} Gd_{0,007})PO_4 \cdot 2H_2O$ . Tout comme le minéral rhabdophane, la weinschenkite, appelée aussi churchite, est très rare car elle se transforme facilement en une forme plus stable qui est le minéral xénotime. Sa morphologie en fines aiguilles est caractéristique de ce minéral <sup>[MIL44]</sup> (figure I.3 b).

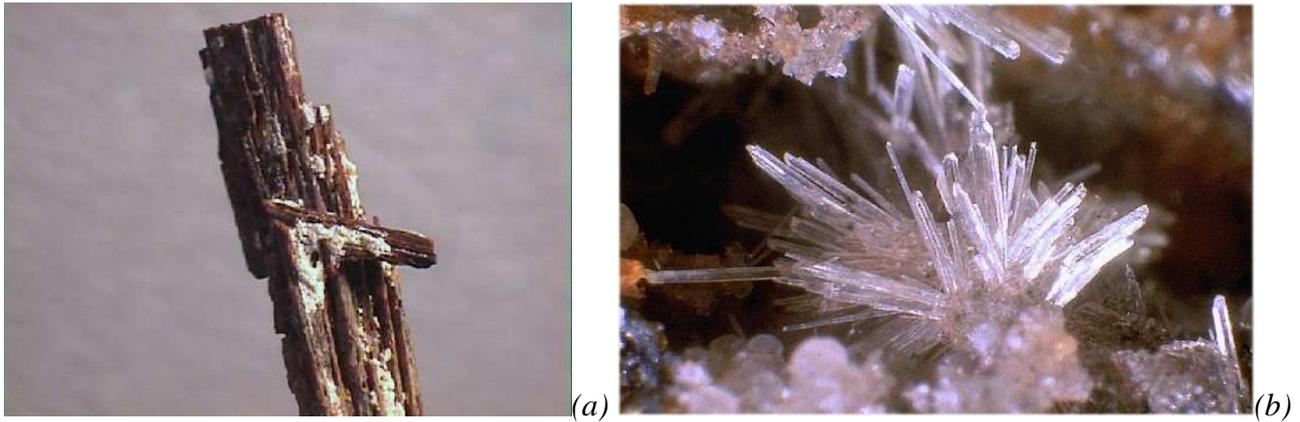


figure 1.3 (a) Minéral rhabdophane, photo reproduite avec l'aimable autorisation de Steve Covey (<http://mineral.galleries.com>), Copyright © 1999 by Amethyst Galleries, Inc.

(b) minéral weinschenkite (<http://www.webmineral.com/>), Copyright © 2002 by David Barthelmy.

Dans le cadre de cette étude, nous allons être confrontés aux quatre structures de ces formes naturelles : rhabdophane et monazite, pour les terres cériques et weinschenkite et xénotime, pour les terres yttriques. Il est donc important de rappeler les principales caractéristiques structurales les concernant.

## I.2 - Aspects structuraux

La monazite et le xénotime sont structurellement différents : la première est de symétrie monoclinique, le second de symétrie quadratique. Cependant il existe une relation entre les deux structures puisque la structure de la monazite peut dériver de la forme xénotime par déplacement dans le plan (100) et par une légère rotation des tétraèdres  $\text{PO}_4^{3-}$  [USH01]. Cette opposition minéralogique est associée à la différenciation des terres rares contenues dans les deux phosphates, comme vu précédemment. Elle peut s'expliquer par les limites des dimensions d'ions imposées par les deux structures cristallines : les ions ayant un diamètre supérieur à 1.10 Å environ, i.e. les terres cériques, ne peuvent participer à la formation du réseau tétragonal du xénotime, et adoptent le type cristallin monoclinique de la monazite [PAS56.1]. Carron [CAR58] a rapporté que les orthophosphates de terres rares anhydres ont la structure monazite quand le rayon ionique du lanthanide est plus grand que celui du gadolinium et de structure xénotime quand ce rayon est plus petit que celui du gadolinium. Il faut cependant tenir compte que la valeur du rayon ionique du lanthanide va dépendre de sa coordinence, comme il a été observé par Shannon [SHA76] (tableau I.1).

<b>R<sub>i</sub> des éléments (Å)</b>	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>
Coordinance 8	1,16	1,14	1,13	1,11	1,09	1,08	1,07	1,05
Coordinance 9	1,22	1,20	1,18	1,16	1,14	1,13	1,12	1,11
<b>R<sub>i</sub> des éléments (Å)</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Y</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>
Coordinance 8	1,04	1,03	1,02	1,02	1,00	0,99	0,99	0,98
Coordinance 9	1,10	1,08	1,08	1,07	1,06	1,05	1,04	1,03

tableau I.1 Rayons ioniques des éléments lanthanides et de l'yttrium, de valence III, en coordinnance 8 et 9.

Les orthophosphates de terres rares,  $LnPO_4$ , vont donc être divisés en 2 groupes sur la base de leur structure cristalline <sup>[BEG81]</sup>. Les orthophosphates formés à partir des éléments de la première moitié de la série des lanthanides ( $Ln = La$  à  $Gd$ ) ont une structure analogue au minéral monazite. Ceux de la deuxième moitié de la série ( $Ln = Tb$  à  $Lu$ ) vont cristalliser dans une structure analogue à celle du xénotime. Cette division structurale dans la série des lanthanides est la conséquence de la contraction lanthanidique. Le rayon ionique des cations lanthanides dans la plupart des composés cristallins diminue avec l'augmentation de leur masse atomique <sup>[SHA76]</sup>.

L'yttrium possède des propriétés chimiques voisines des terres rares et son rayon ionique est proche des éléments lanthanides lourds (il se situe entre le dysprosium et l'holmium). Ces caractéristiques font de l'yttrium un élément indissociable des composés lanthanides, plus particulièrement de ceux de la deuxième moitié de la série pour adopter, en tant qu'orthophosphate, la forme xénotime.

Ni Yunxiang a rapporté l'ensemble des données cristallographiques des structures de la monazite et du xénotime, composés naturels et synthétiques <sup>[NI95]</sup>. Les réelles investigations sur les structures de ces composés ont débuté avec Mooney <sup>[MOO48]</sup> et depuis, de nombreux auteurs y ont participé. Leurs recherches sont résumées dans les paragraphes suivants.

### **I.2.1 - Les orthophosphates de terres cériques (La à Gd), rhabdophane et monazite.**

La forme rhabdophane  $LnPO_4 \cdot nH_2O$  possède une maille primitive de structure hexagonale. Son groupe d'espace est soit  $P6_222$  en notation d'Hermann-Mauguin ( $D_6^4$  en notation Schonflies) ou  $P3_121$  ( $D_3^4$ ) avec 3 motifs par maille <sup>[MOO48; MOO50]</sup>. Les anions  $PO_4^{3-}$  sont localisés en sites  $C_2$  et  $D_2$  respectivement pour les groupes d'espace  $D_3^4$  et  $D_6^4$  <sup>[ASS01]</sup>. Les paramètres cristallographiques de

cette structure pour le composé  $\text{LaPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , trouvés par Morgan <sup>[MOR94]</sup>, sont résumés dans le tableau I.2. Le lanthanide est coordonné à huit atomes d'oxygène formant des polyèdres  $\text{LnO}_8$  liés à des tétraèdres  $\text{PO}_4$ . La représentation de la structure rhabdophane, établie à partir du composé  $\text{BiPO}_4 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$  de même structure, est donnée en figure I.4 (a) <sup>[ROM94]</sup>. Elle est caractérisée par l'existence de larges tunnels parallèles à l'axe c dans lesquels l'eau présente dans le composé semble être localisée. Le degré d'hydratation pour le type rhabdophane est variable, la valeur de  $n$  est comprise entre  $\frac{1}{2}$  et 1. Plus le rayon ionique de l'élément lanthanide est petit, plus la quantité d'eau d'hydratation dans la forme rhabdophane est grande <sup>[HIK88]</sup>. Beaucoup d'auteurs se sont interrogés sur la présence de cette eau dans la structure. Pour Et-Tabirou <sup>[ETT80]</sup> et Hikichi <sup>[HIK78]</sup> elle semble stabiliser la structure et est de type zéolitique.

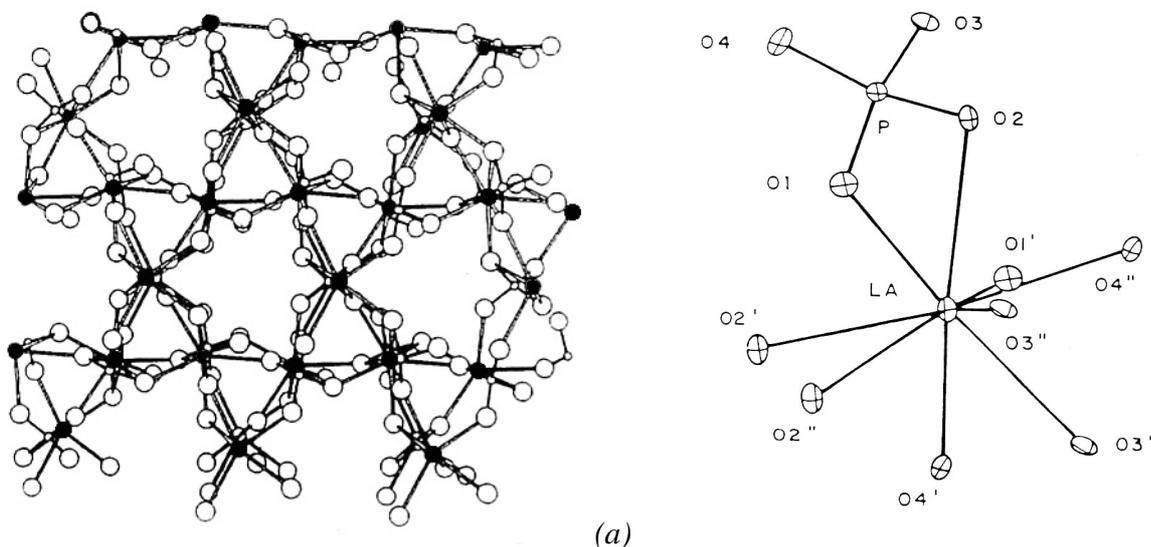


figure I.4 (a) Représentation de la structure rhabdophane parallèle à l'axe c. Les atomes lanthanides sont représentés en noir, P par des petits cercles et O par des cercles plus gros. L'eau, non représentée, se situe dans les tunnels en forme d'étoile <sup>[ROM94]</sup>. (b) Représentation de l'environnement de l'atome de lanthane en coordinence 9 dans  $\text{LaPO}_4$  monoclinique <sup>[MUL84]</sup>.

La monazite cristallise dans un système monoclinique, son groupe d'espace est  $\text{P}2_1/\text{n}$  ( $\text{C}_{2h}^5, n^\circ 14$ ). Beall et Mullica ont rapporté les données cristallographiques de  $\text{CePO}_4$  et  $\text{LaPO}_4$  <sup>[BEA81; MUL84]</sup> (tableau I.2). Leurs valeurs expérimentales sont en bon accord avec les études antérieures <sup>[MOO48; JAU72]</sup>, mais les publications les plus récentes révèlent que l'élément terre rare est coordonné à 9 atomes d'oxygène <sup>[BEA81; MUL84]</sup> et non à 8 comme il a été écrit par Jaulmes <sup>[JAU72]</sup>. Cette coordinence 9 du lanthanide forme un polyèdre qui peut être décrit comme un pentagone interpénétrant un tétraèdre. Ce polyèdre  $\text{LnO}_9$  est lié au groupe phosphate  $\text{PO}_4$  par mise en commun de deux atomes d'oxygène. D'après les distances interatomiques des liaisons et les angles autour du phosphore, ces

groupements phosphates sont des tétraèdres déformés [MUL84]. Une représentation de l'environnement de l'atome de lanthane dans  $\text{LaPO}_4$  est donnée figure I.4 (b).

formule	$\text{LaPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{LaPO}_4$	$\text{CePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CePO}_4$
Système	hexagonal	monoclinique	hexagonal	monoclinique
Groupe d'espace	$\text{P6}_222$ ou $\text{P3}_121$	$\text{P2}_1/n$	$\text{P6}_222$ ou $\text{P3}_121$	$\text{P2}_1/n$
a (Å)	7,100	6,825	6,960	6,777
b (Å)	7,100	7,057	6,960	6,993
c (Å)	6,494	6,482	6,372	6,445
$\beta$ (°)	90	103,21	90	103,54
Z	3	4	3	4
M (g/mol)	242,86	233,88	253,11	235,09
V (Å <sup>3</sup> /maille)	283,50	303,9	267,32	296,97
densité	4,268	5,12	4,717	5,26
Références	[MOR94]	[MUL84]	[ATK83]	[BEA81]
ICDD n° PDF	46-1439 (I)	32-0493 (I)	35-0614 (I)	32-0199 (*)

tableau I.2 Paramètres cristallographiques des structures rhabdophane et monazite.

## I.2.2 - Les orthophosphates de terres yttriques (Tb à Lu, Y), weinschenkite et xénotime.

La forme weinschenkite possède une structure monoclinique de groupe d'espace  $\text{I}_2/a$  ( $\text{C}_{2h}$ ). Cette structure, isomorphe de celle du gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a été décrite par Kohlmann [KOH94]. La figure I.5 (a) représente la structure du composé  $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  selon la perspective le long de l'axe c. L'atome d'yttrium est coordonné à huit atomes d'oxygène dont deux appartiennent à des molécules d'eau. Ses paramètres cristallographiques sont donnés dans le tableau I.3.

Les composés de type xénotime, cristallisent dans le système tétragonal avec le groupe d'espace  $\text{I4}_1/\text{amd}$  ( $D_{4h}^{19}$  n°141) [HEZ67]. Ils contiennent 4 motifs par maille dont la représentation est donnée en figure I.5 (b). Le lanthanide est coordonné à 8 atomes d'oxygène. Le polyèdre résultant,  $\text{LnO}_8$ , peut être décrit comme deux tétraèdres orthogonaux interpénétrés formant un dodécaèdre déformé ( $\text{D}_{2d}$ ) [MIL82]. Le groupement phosphate forme aussi un tétraèdre déformé. Les paramètres cristallographiques sont résumés dans le tableau I.3 pour le composé  $\text{YPO}_4$ .

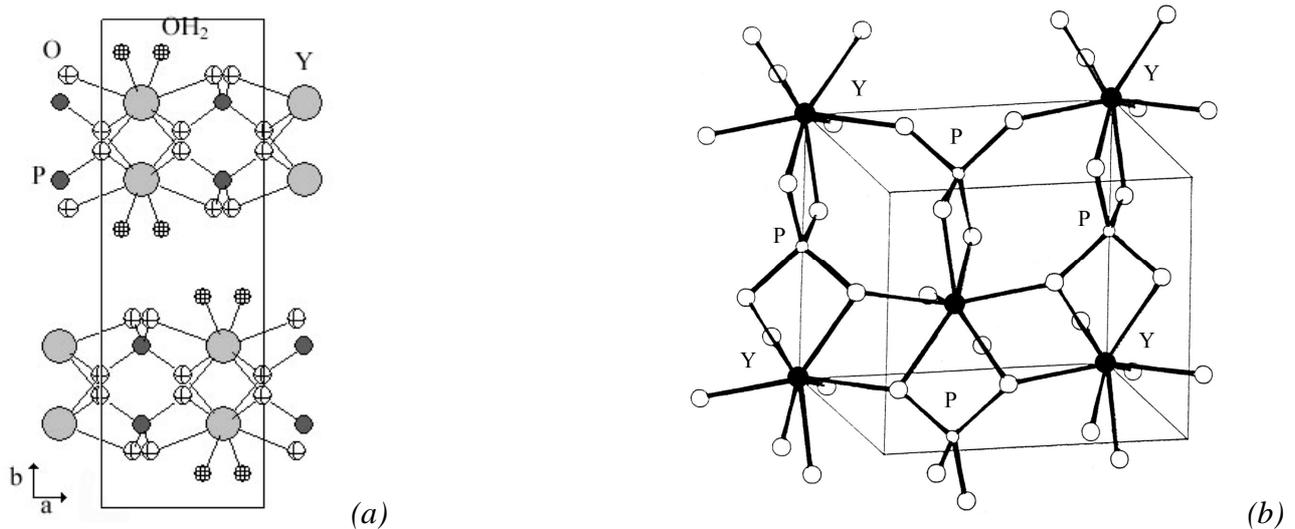


figure 1.5 (a) Perspective le long de l'axe  $c$  de la structure monoclinique de la weinschenkite  $YPO_4 \cdot 2H_2O$ .  
 (b) Représentation d'une maille  $YPO_4$  de type xénotime.

formule	$YPO_4 \cdot 2H_2O$	$YPO_4$
Système	monoclinique	tétragonal
Groupe d'espace	$I_2/a$	$I4_1/amd$
$a$ (Å)	5,578	6,882
$b$ (Å)	15,006	6,882
$c$ (Å)	6,275	6,018
$\beta$ (°)	117,83	90
Z	4	4
M (g/mol)	223,85	183,88
V (Å <sup>3</sup> /maille)	464,5	284,98
densité	3,20	4,28
Références	[KOH94]	[MIL82]
ICDD n° PDF	85-1842 (C)	84-0335 (C)

tableau 1.3 Paramètres cristallographiques des structures weinschenkite et xénotime.

### I.2.3 - Comportement transitoire des orthophosphates des éléments Gd, Tb, et Dy

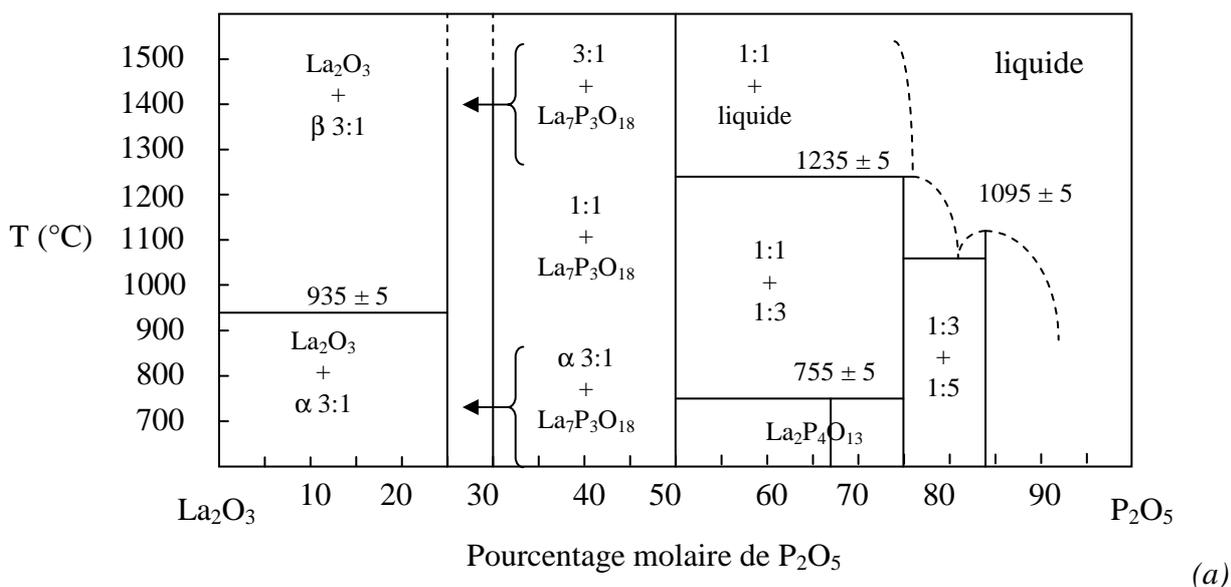
La séparation entre terres cériques et terres yttriques dans les orthophosphates de terres rares est basée sur la prédominance d'une forme minérale par rapport à une autre. Les éléments lanthanides qui se situent à la limite de cette séparation vont avoir un comportement transitoire. C'est le cas pour le gadolinium, le terbium et le dysprosium. D'un point de vue cristallographique, sous forme d'hydrates, ils peuvent avoir la structure hexagonale de la rhabdophane  $(Gd, Tb, \text{ ou } Dy)PO_4 \cdot H_2O$  ou la structure monoclinique de la weinschenkite  $(Gd, Tb, \text{ ou } Dy)PO_4 \cdot 2H_2O$  [ASS00]. De même, le

phosphate de dysprosium hydraté semble posséder une structure orthorhombique de groupe d'espace P222, avec un taux d'hydratation supérieur à celui d'une structure rhabdophane et inférieur à celui d'une structure weinschenkite :  $\text{DyPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  [DON67; ASS01]. Pour les composés anhydres, on retrouve aussi ce dimorphisme. Bondar a synthétisé  $\text{GdPO}_4$  sous les formes monazite et xénotime [BON76]. Hikichi a trouvé  $\text{TbPO}_4$  et  $\text{DyPO}_4$  sous forme monazite alors que d'après le rayon ionique de ces lanthanides, ces composés devraient préférentiellement cristalliser sous forme xénotime [HIK88]. Pour Milligan, les composés  $\text{TbPO}_4$  et  $\text{DyPO}_4$  cristallisent dans une structure zircon dont les paramètres cristallographiques sont ceux de la structure de type xénotime [MIL83].

## I.3 - Stabilité thermique

### I.3.1 - Diagrammes binaires

Les diagrammes binaires de stabilité thermodynamique des systèmes  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  mettent en évidence l'ensemble des composés définis en milieu anhydre, parmi lesquels on trouve des métaphosphates  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$ , des pentaphosphates (ou ultraphosphates)  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ , ou encore des oxyphosphates avec  $\text{Ln}/\text{P} > 1$  tel que  $\text{Ln}_3\text{PO}_7$ . Ces derniers ont été mis en évidence par Rouanet et Serra qui ont également étudié leur stabilité thermique [SER76; SER78; ROU79]. Cependant, ce n'est qu'au début des années 80 que les premiers diagrammes de phases de ces systèmes ont été publiés. Park et Kreidler [PAR84], Kropiwnicka et Znamierovska [KRO88] ont étudié le système  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ . Leurs diagrammes de phases, qui sont représentés sur les figures I.6 (a) et (b) respectivement, contiennent quelques disparités.



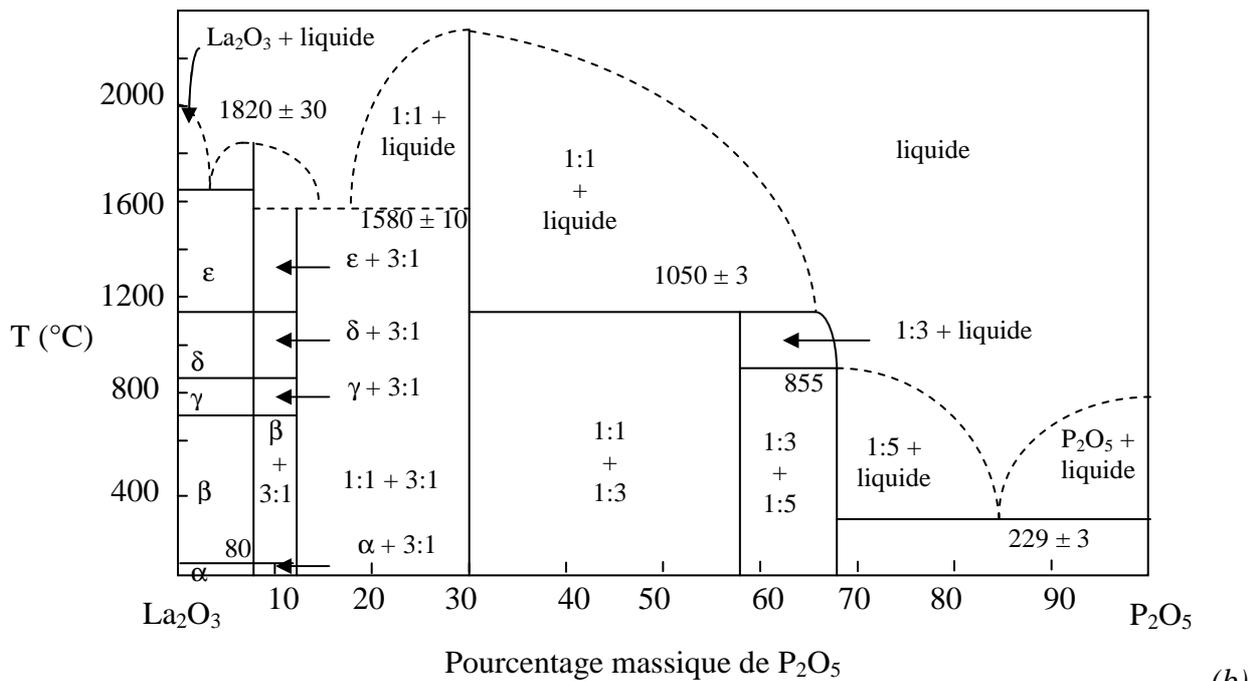
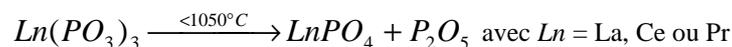


figure I.6 Système  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  : (a) selon Park et Kreidler<sup>[PAR84]</sup>, (b) selon Kropiwnicka et Znamierowska<sup>[KRO88]</sup>.

$1:1 = \text{LaPO}_4$ ,  $1:3 = \text{La}(\text{PO}_3)_3$ ,  $1:5 = \text{LaP}_5\text{O}_{14}$ ,  $3:1 = \text{La}_3\text{PO}_7$ .

Ces différences concernent les phases dans le domaine  $\text{Ln}/\text{P} > 1$  où le diagramme de Kropiwnicka semble être plus précis. Mais la différence majeure se situe au niveau du domaine d'existence du composé défini à fusion incongruente  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ . Dans le premier cas (figure I.6 a) il se décompose vers  $1235^\circ\text{C}$  pour former  $\text{LaPO}_4$  et une phase liquide riche en  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Dans le second diagramme (figure I.6 b) la température de décomposition est beaucoup plus basse, vers  $1050^\circ\text{C}$ . Des études antérieures avaient également montré que la décomposition des métaphosphates commence vers  $850^\circ\text{C}$  et conduit au-delà de  $1050^\circ\text{C}$  à la formation d'orthophosphate selon le schéma réactionnel ci-dessous<sup>[SER68]</sup>.



Enfin, Wong et Kreidler<sup>[WON87]</sup> ont réalisé le diagramme de phase du système  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  dans lequel on retrouve les mêmes phases que pour le système  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  de Park. La principale différence est que le métaphosphate de néodyme est indiqué comme un composé à fusion congruente.

Agrawal et Hummel<sup>[AGR80]</sup> ont étudié les systèmes  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  et  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ , où chaque système contient six composés définis intermédiaires. Plus tard, Szuskiewicz et Znamierowska ont proposé un diagramme binaire plus complet du système  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  (figure I.7)<sup>[SZU89]</sup>. Dans ces systèmes

binaires  $Y_2O_3-P_2O_5$  le métaphosphate  $Y(PO_3)_3$  est aussi donné à fusion congruente à la température de  $1460^\circ C$ .

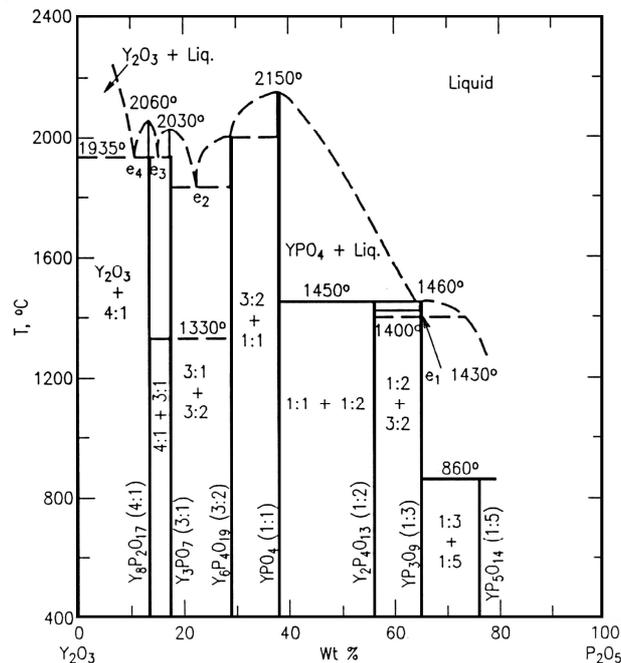


figure I.7 Système  $Y_2O_3-P_2O_5$  selon Szuszkiewicz [SZU89].

1:1= $YPO_4$ , 1:2  $Y_2P_4O_{13}$ , 1:3= $Y(PO_3)_3$ , 1:5= $YP_5O_{14}$ , 3:1=  $Y_3PO_7$ , 4:1= $Y_8P_2O_{17}$ , 3:2= $Y_6P_4O_{19}$ .

L'orthophosphate de terre rare  $LnPO_4$  est le composé le plus stable thermiquement du système  $Ln_2O_3-P_2O_5$ . Hikichi a mesuré les températures de fusion de certains orthophosphates [HIK87] (tableau I.4). Les monazites synthétiques ont des points de fusion de l'ordre de  $2000^\circ C$ , et font partie des phosphates les plus réfractaires [HIK91]. On remarquera que  $LaPO_4$  et  $CePO_4$  ont des températures de fusion comparables à celle de l'alumine ( $2050^\circ C$ ).

Composé	$LaPO_4$	$CePO_4$	$PrPO_4$	$NdPO_4$	$SmPO_4$	$YPO_4$	$ErPO_4$
Température de fusion ( $^\circ C \pm 20^\circ C$ )	2072	2045	1938	1976	1916	1995	1896

tableau I.4 Températures de fusion de certains orthophosphates de terres rares [HIK87].

### I.3.2 - Transitions de phase : stabilité thermique des orthophosphates hydratés

Les orthophosphates de terres rares hydratés synthétiques ne s'obtiennent que par voies aqueuses ou par réaction à l'état solide sous atmosphère humide.

Les composés hydratés obtenus par précipitation en milieu aqueux sont les suivants :

- la forme rhabdophane  $LnPO_4 \cdot 0,5H_2O$  (Ln= La à Dy)
- la forme weinschenhite  $LnPO_4 \cdot 2H_2O$  (Ln = Gd à Lu, Y)

- la forme de structure orthorhombique  $\text{DyPO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$

Sous l'action de la chaleur, ces composés vont se déshydrater pour former des orthophosphates anhydres de type monazite ou xénotime. Cependant, leur comportement vis-à-vis du traitement thermique va être différent selon la structure.

D'après Hikichi, l'eau de constitution de la rhabdophane est de l'eau zéolitique. Ce composé va se déshydrater vers  $250^\circ\text{C}$  pour former le phosphate anhydre, mais la structure hexagonale est maintenue, la transformation en monazite de structure monoclinique n'a lieu qu'à partir de  $500^\circ\text{C}$ . Aussi, la forme hexagonale déshydratée est facilement réhydratée lorsqu'elle reste à l'air ambiant [HIK88].

Sans similitude avec la rhabdophane, l'eau présente dans les orthophosphates hydratés de type weinschenkite est coordonnée au cation métallique [ASS97]. La déshydratation thermique de la forme weinschenkite donne directement la phase xénotime. Celle-ci a lieu vers  $300^\circ\text{C}$ .

Dans le cas des orthophosphates de terres rares aux comportements transitoires, la transformation thermique des composés  $\text{LnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de type weinschenkite ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ) peut suivre deux chemins différents [ASS00] :

- Par réaction à l'état solide, la déshydratation de la weinschenkite (W) mène au xénotime (X) à partir de  $300^\circ\text{C}$ .



- En solution aqueuse, le maintien à  $50^\circ\text{C}$  durant plusieurs jours de la weinschenkite conduit à la forme rhabdophane (R).



En atmosphère humide, Selevich a mis en évidence, dans un domaine de température de  $25^\circ\text{C}$  à  $350^\circ\text{C}$ , l'existence de phases de type hydrogénophosphates hydratées ou non [SEL99] (figure I.8). Ces phases, traitées thermiquement au-delà de  $800^\circ\text{C}$ , se décomposent en orthophosphate  $\text{LnPO}_4$  et une phase plus riche en phosphate  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$  pour la majorité des composés.

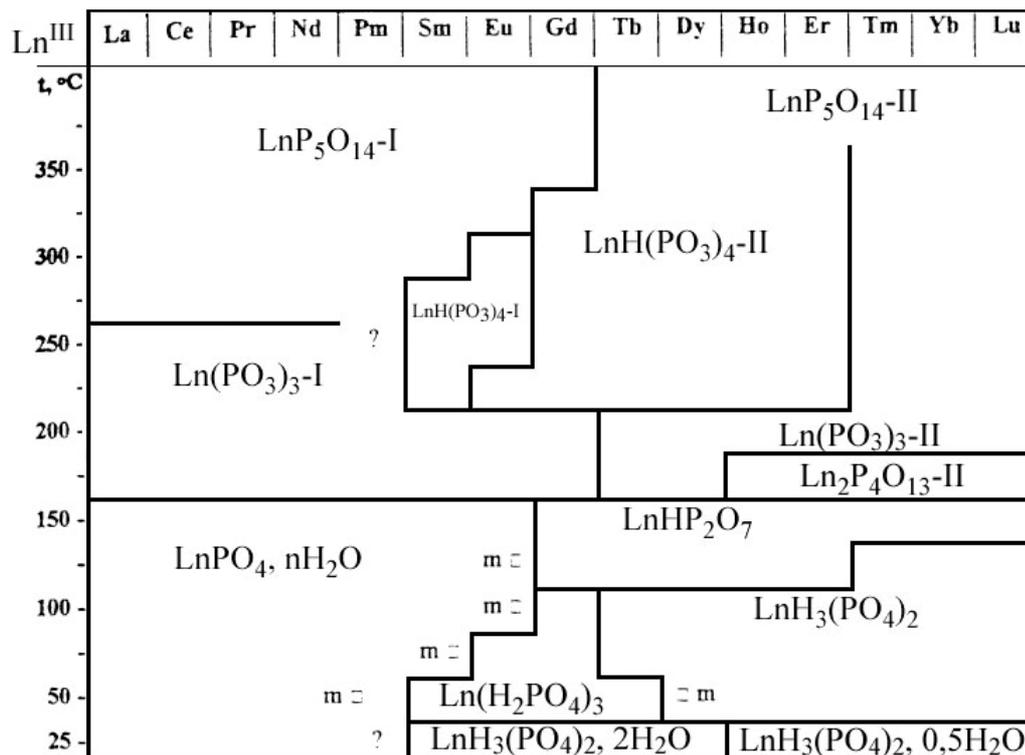


figure I.8 Diagramme comparatif des phases stables dans le système  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  ( $m$  = phase métastable) <sup>[SEL99]</sup>.

## I.4 - Propriétés

### I.4.1 - Propriétés chimiques

#### I.4.1.1 - Stabilité chimique

Des monazites trouvées au Brésil ont jusqu'à 2 milliards d'années. Ces minéraux ont enregistré les variations de l'environnement, supporté les agressions du milieu géologique. Dans le cas de dépôts alluvionnaires, le minéral a survécu à de multiples cycles de sédimentation. Les études géologiques fournissent aussi d'autres éléments sur la stabilité de ce minéral. Il n'a jamais pu être prouvé de transformation de la monazite en une autre espèce minérale jusqu'à ces dernières années où l'altération de la monazite par des fluides crustaux à environ 340°C a été observée. Les modifications structurales engendrées dans de telles conditions tendent vers une structure de type apatitique <sup>[POI00]</sup>. Par contre, il est bien établi que la rhabdophane peut se transformer en monazite à assez basse température <sup>[MIT65]</sup>.

Une preuve supplémentaire de la stabilité chimique est donnée indirectement par les procédés d'extraction des terres rares à partir de monazite qui mettent en jeu des conditions d'attaque très

sévères <sup>[KIN94]</sup>. D'une manière générale, ces phosphates sont très peu solubles, que ce soit dans l'eau, en milieu acide ou basique. Ils le sont encore moins à haute température <sup>[FIR91]</sup>.

Leurs produits de solubilité ont été mesurés par divers auteurs et l'on retiendra l'ordre de grandeur de ces valeurs qui montre que ces composés sont très peu solubles.

Rhabdophane-La	$pK_s = 24,5$ à $25^\circ\text{C}$	[JON85]
Monazite-La	$pK_s = 26,15$ à $25^\circ\text{C}$	[FIR91]
	$pK_s = 26,49$ à $72^\circ\text{C}$	[FIR91]

La solubilité très faible explique également en partie la stabilité de ces phosphates au cours des temps géologiques.

#### I.4.1.2 - Inertie chimique

L'inertie chimique est une propriété importante dans le domaine des céramiques composites. Géologiquement, la monazite qui se trouve majoritairement sous forme d'inclusions dans les roches pegmatites, se retrouve en contact avec probablement une centaine de minéraux, qui sont connus pour être des phases compatibles avec la monazite. Par exemple, la monazite est trouvée en association avec du corindon dans les roches naturelles <sup>[MOR93]</sup>. Expérimentalement, la compatibilité entre l'alumine et la monazite a été testée par traitements thermiques, sous air, à partir de mélanges de poudres, à des températures allant jusqu'à  $1750^\circ\text{C}$  durant 17 heures. Des analyses par diffraction des rayons X à température ambiante n'ont pas révélé la présence de nouvelle phase, indiquant qu'il n'y a pas eu de réaction <sup>[MOR95.1]</sup>.

#### I.4.2 - Propriétés physiques

Peu d'études sur les matériaux monolithes de type monazite ou xénotime ont été réalisées. Quelques caractéristiques mécaniques et thermiques d'orthophosphates de terres rares frittés à haute température ( $1300^\circ\text{C}$ ) sont résumées dans le tableau I.5.

Les valeurs représentatives des propriétés mécaniques montrent qu'elles s'apparentent à celles d'un verre de type  $\text{SiO}_2$ . La faible ténacité obtenue pour  $\text{LaPO}_4$  par Morgan <sup>[MOR95.1]</sup> révèle que ces matériaux ont un comportement fragile associé à une très faible résistance à la propagation de fissures. De même, les valeurs de contraintes à la rupture, de l'ordre de 100 à 150 MPa, montrent qu'ils sont assez peu résistants. Ces matériaux ont aussi des propriétés thermiques représentées par des valeurs de conductivité et diffusivité thermiques relativement faibles, ils ont donc un comportement réfractaire.

Composés	LaPO <sub>4</sub>	CePO <sub>4</sub>	YPO <sub>4</sub>	ErPO <sub>4</sub>
Coefficient d'expansion thermique à 1000°C, $\alpha$ ( $10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ )	<sup>a</sup> 10 <sup>b</sup> 10,5	<sup>a</sup> 9,9 <sup>c</sup> 10,5	<sup>d</sup> 6,2	<sup>d</sup> 6,0
Contrainte à la rupture en flexion 3 points à 25°C, $\sigma_f$ (MPa)	<sup>a</sup> $100 \pm 29$	<sup>a</sup> $138 \pm 18$ <sup>c</sup> $174 \pm 28$	<sup>d</sup> $95 \pm 29$	<sup>d</sup> $100 \pm 21$
Dureté Vickers, $H_v$ (GPa)	<sup>b</sup> $5,6 \pm 0,4$		<sup>e</sup> 5,9	
Coefficient de Poisson, $\nu$	<sup>b</sup> 0,27		<sup>e</sup> 0,28	
Module d'Young, E (GPa)	<sup>b</sup> $134 \pm 1$		<sup>e</sup> 152	
Ténacité, $K_{Ic}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )	<sup>b</sup> $1,0 \pm 0,1$			
Chaleur spécifique, $C_p$ ( $10^3 \text{ J/kg/K}$ )		<sup>c</sup> 0,43 à 25°C 0,59 à 1000°C	<sup>d</sup> 0,48 à 20°C	<sup>d</sup> 0,40 à 20°C
Diffusivité thermique, $h$ (cm <sup>2</sup> /s)		<sup>c</sup> 0,014 à 25°C 0,006 à 500°C	<sup>d</sup> 0,006 à 20°C	<sup>d</sup> 0,005 à 20°C
Conductivité thermique, $\lambda$ (W/m/K) $\lambda = C_p * h * \rho$		<sup>c</sup> 3,08 à 25°C 1,81 à 500°C	<sup>d</sup> 12,02 à 20°C	<sup>d</sup> 12,01 à 20°C

tableau I.5 Propriétés physiques de quelques orthophosphates de lanthanide frittés de type monazite et xénotime. <sup>a</sup>[HIK97], <sup>b</sup>[MOR95.1], <sup>c</sup>[HIK90], <sup>d</sup>[HIK98], <sup>e</sup>[KUO95]

D'après les caractéristiques de l'orthophosphate de lanthane présentées dans ce tableau et bien que ce phosphate soit une céramique réfractaire, la monazite ne semble pas résister aux chocs thermiques. Le paramètre de résistance aux chocs thermiques durs ( $R$ ) est défini par la relation ci-dessous :

$$R = \frac{\sigma_f (1 - \nu)}{E \alpha}$$

Ce facteur a la dimension d'une température. La résistance aux chocs thermiques est donc d'autant plus grande que la contrainte à la rupture ( $\sigma_f$ ) de la céramique est élevée, mais aussi que son module d'Young (E) et son coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) sont faibles. Les valeurs de la résistance aux chocs thermiques durs de quelques céramiques sont reportées dans le tableau I.6 [PIE94]. On constate que la valeur du paramètre de résistance aux chocs thermiques durs de l'orthophosphate de lanthane, calculée à partir des valeurs du tableau I.5, est encore plus faible que celle de l'alumine.

Matériau	R (°C)	$\alpha$ ( $10^{-6} \text{°C}^{-1}$ )	E (GPa)
LaPO <sub>4</sub> (R est calculé à partir des valeurs du tableau I.5)	55	10 [HIK97]	134 [MOR95.1]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	96	7,4	380
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> pressé à chaud	650	2,5	310
Vitrocéramique à base d'aluminosilicate de lithium	4860	-0,3	69

tableau I.6 Valeurs comparées du facteur de résistance aux chocs thermiques durs de quelques céramiques [PIE94].

## I.5 - Applications

Les minerais de monazite et de xénotime sont exploités afin d'en extraire principalement les éléments lanthanides qu'ils contiennent. La monazite, minéral de terres rares et de thorium, a d'abord été traitée pour récupérer le thorium destiné aux manchons à gaz. Le résidu, les terres rares, était valorisé en métallurgie ou pour la fabrication des pierres à briquets [VIG97]. Les produits issus de l'extraction sont aussi utilisés pour diverses applications : ferro-alliage, joaillerie, réfractaires de four.

A l'heure actuelle, les propriétés chimiques et physiques de leurs analogues synthétiques en font des matériaux d'intérêt technique, malgré un coût relativement élevé des matières premières.

Quatre grands domaines d'applications des orthophosphates de lanthanides se détachent :

- le conditionnement de déchets nucléaires, en tant que matrice de stockage,
- les matériaux composites, en tant qu'interface fibre-matrice dans les composites à matrice céramique (CMC),
- les luminophores pour sources laser,
- les conducteurs protoniques pour les électrolytes solides.

### I.5.1 - Le confinement de déchets nucléaires

A l'heure actuelle, les déchets issus du traitement des combustibles usés, sont vitrifiés dans une matrice verre qui, par son caractère amorphe, présente l'avantage d'accepter la diversité des éléments présents dans le combustible usé. Des études sont en cours sur la séparation poussée et le conditionnement spécifique des déchets séparés. En effet, la séparation poussée permet d'obtenir des radioéléments purs et en très petites quantités dont le confinement dans des matrices spécifiques permettrait de les intégrer dans la structure cristalline. L'une des matrices de conditionnement des actinides mineurs envisagées est la monazite [ABR80]. En effet, les orthophosphates de terres rares

naturels présentent la propriété remarquable d'être résistant à la métamictisation (phénomène de détérioration du réseau cristallin d'un minéral provoqué par sa propre radioactivité) qui affecte principalement les matériaux riches en uranium et thorium. La stabilité géologique de la monazite et la présence de quantités substantielles d'uranium et de thorium qu'elle peut contenir à l'état naturel, font de ce minéral un hôte potentiel des actinides à longue durée de vie comme  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  et  $^{237}\text{Np}$  [MON96]

### I.5.2 - Les Composites à Matrice Céramique (CMC)

Une réfractarité élevée associée à une grande inertie chimique vis-à-vis de divers oxydes fait des orthophosphates de terres rares des composés intéressants pour des applications à hautes températures. L'une d'entre elles, est leur utilisation sous forme de dépôt en tant qu'interface fibre-matrice dans les CMC [DAV00; LEW00]. En effet, ils pourraient se substituer aux interfaces telles que le carbone ou le nitrure de bore dont l'utilisation est limitée à haute température par l'oxydation. Cette interface doit avoir pour principale caractéristique de créer une liaison faible fibre-matrice et ainsi favoriser les mécanismes de renforcement mécanique par déchaussement des fibres en évitant leur fracture [RIC81; DAV99]. Des études récentes sur l'utilisation de la monazite comme interface ont montré des résultats prometteurs : la liaison entre phosphate de terres rares ( $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{CePO}_4$ ) et oxydes constituant le composite ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , mullite) est faible et il n'y a pas de réaction entre l'interface monazite et la matrice ou le renfort [MOR95.1; MOR95.2; DAV98].

### I.5.3 - Les luminophores

Les luminophores sont des composés minéraux solides qui ont la particularité d'émettre un rayonnement (visible ou non) lorsqu'ils sont soumis à une excitation par des sources de natures diverses : bombardement d'électrons, rayons X ou UV... Leurs applications essentielles se situent dans les systèmes de visualisation. Les écrans de télévision en sont l'exemple le plus connu. Ils sont également utilisés dans les systèmes d'éclairage domestique : les lampes trichromatiques [SR198]. Le luminophore qui est utilisé pour ces lampes est de type  $\text{La}(\text{Ce}, \text{Tb})\text{PO}_4$  [SU94; JUN95; MEY99]. Les phosphates  $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{PO}_3)_4$  [RZA83] et  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$  [TSU79] sont aussi luminescents lorsqu'ils sont soumis à des radiations UV. L'ultraphosphate  $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$  a largement été étudié depuis une vingtaine d'années pour des applications comme luminophore pour sources laser. Les phosphates doubles  $\text{M}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$  de structure monoclinique, où M est un élément alcalin et Ln un lanthanide, peuvent aussi être utilisés pour cette dernière application [SAS97; SCH98].

## I.5.4 - Les conducteurs ioniques

Les matériaux possédant une haute conductivité protonique trouvent des applications dans le domaine des électrolytes solides (détecteurs, batteries, électrolyseurs,...) <sup>[NOR99]</sup>. Initialement, les phosphates avec protons structuraux (comportant des groupes OH, H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) tels que le phosphate de zirconium et les phosphates d'uranyle ont largement été étudiés comme conducteurs protoniques à température modérée. Récemment, il a été trouvé des conducteurs protoniques à haute température, sans protons structuraux. C'est le cas pour les composés Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et autres phosphates alcalins. L'orthophosphate de terre rare LaPO<sub>4</sub> dans lequel le lanthane peut être partiellement substitué par un cation métallique divalent semble être un système intéressant en terme de transport de protons <sup>[NOR95; AME01]</sup>. La substitution par un cation tel que le calcium permet d'obtenir une conductivité ionique de 6.10<sup>-5</sup> S/cm à 800°C sous atmosphère humide et de 3.10<sup>-4</sup> S/cm lorsque ce cation est du strontium. Cette conductivité ionique est possible du fait de la différence entre le rayon ionique du lanthane, qui est de taille importante, et celui du cation de substitution plus petit, donc plus facilement mobile lorsqu'il est soumis à un champ électrique.

Dans les phosphates doubles de type MM'Ln(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, la conductivité ionique semble être possible. Ces phosphates dérivent de la variété hexagonale de la forme rhabdophane LnPO<sub>4</sub> par insertion d'ions alcalins (M) dans les tunnels du réseau, lesquels sont capables d'accueillir des cations volumineux. Les positions Ln sont occupées par des ions alcalinoterreux (M') et des lanthanides <sup>[ETT80; VLA82]</sup>. L'occupation partielle des sites du tunnel par des ions alcalins va alors permettre une éventuelle conductivité ionique.

## I.6 - Méthodes de synthèse

Plusieurs voies de synthèse sont exploitées pour la préparation des orthophosphates de terres rares. Deux grands types de réactions sont en général utilisés : la réaction de précipitation en milieu aqueux (voie humide) et la réaction en phase solide (voie sèche). Chacune d'elles conduit à des composés de structures cristallographiques différentes. Il existe aussi une méthode par sels fondus qui fut utilisée pour la première production de monazite et de xénotime synthétiques. Par ailleurs, on trouve aussi des méthodes par réactions hydrothermales ou par procédé sol-gel.

### I.6.1 - Méthode des sels fondus

La méthode de synthèse à partir de sels fondus est une technique employée afin d'obtenir des monocristaux. Feigelson <sup>[FEI64]</sup> a obtenu des orthophosphates de lanthanides à partir de la

dissolution et de la réaction d'oxydes de terres rares dans un bain de pyrophosphate de plomb  $PbP_2O_7$  en fusion à haute température. Le mélange est maintenu durant 12 heures à  $1300^\circ C$  pour assurer la complète dissolution de l'oxyde. La recristallisation de  $LnPO_4$  débute à une température inférieure à  $975^\circ C$  lors du refroidissement. A température ambiante, le cristal d'orthophosphate est alors piégé dans une matrice d'oxyde de plomb qui est dissoute en présence d'acide nitrique dilué à chaud. Dans cette méthode, il faut noter que les conditions opératoires sont souvent difficiles à mettre en œuvre : il faut fondre sans décomposer, il faut éviter la volatilisation et l'oxydation des sels.

### I.6.2 - Précipitation en milieu aqueux

La précipitation et la co-précipitation d'ions en solution sont depuis longtemps utilisées dans des techniques de fabrication de poudres fines pour la préparation des céramiques. La préparation des orthophosphates par précipitation en solution aqueuse peut être effectuée à partir de nombreux précurseurs de lanthanides et de phosphore. Les chlorures de lanthanides et l'acide phosphorique sont le plus souvent utilisés [HIK78; LOU94.1]. Cependant, les réactifs peuvent être des nitrates ou oxydes de terres rares ainsi que des phosphates alcalins tel que  $K_2HPO_4$  ou des phosphates d'ammonium,  $NH_4H_2PO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ . Ces synthèses donnent en général des orthophosphates de terres rares hydratés de type rhabdophane, forme stable à basse température. Cependant, la forme monazite anhydre peut être obtenue en contrôlant certains paramètres de synthèse tels que le pH, la température et le temps de maturation après synthèse. Ainsi, Hikichi [HIK78] a formé de la monazite par précipitation à partir de solutions de chlorure de terres rares et d'acide phosphorique maintenues durant plusieurs jours au-dessus de  $50^\circ C$  et à pH très acide.

Ces méthodes chimiques ont l'avantage de produire des poudres dont le contrôle de la texture est beaucoup plus facile que dans les synthèses classiques à hautes températures. D'autres avantages se traduisent en terme de pureté, d'homogénéité et de petite taille des particules produites. Cependant, une poudre de surface spécifique élevée est souvent agglomérée. Ces agrégats se forment au cours du séchage du précipité ce qui entraîne une étape ultérieure de broyage avant l'utilisation de la poudre [SCH98].

La précipitation à partir de solutions intervient aussi lors des synthèses hydrothermales. Les réactions hydrothermales permettent d'obtenir une meilleure cristallinité des poudres comparées aux méthodes classiques par précipitation. Par réaction hydrothermale, Anthony [ANT57] a synthétisé

de la monazite dès 200°C alors que dans des conditions de pression normale, celle-ci s'obtient en phase solide par déshydratation thermique de la rhabdophane aux environs de 700°C.

### I.6.3 - Réaction par voie sèche

Les orthophosphates de terres rares peuvent être obtenus par voie sèche avec les mêmes réactifs que ceux utilisés pour les voies humides basse température. L'oxyde de terres rares et l'acide phosphorique sont les réactifs les plus utilisés. Dans les années 70, Chudinova s'est intéressée à la synthèse des orthophosphates et phosphates condensés dans le système  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  et dans la gamme de température 100°C-500°C [CHU75]. Il existe trois composés que l'on peut facilement obtenir par simple calcination sous air du mélange oxyde de terres rares et acide phosphorique. Ces composés correspondent à la cristallisation successive des phosphates suivants :

- à  $T < 160^\circ\text{C}$ , il se forme des orthophosphates  $\text{LnPO}_4$ ,
- entre 180°C et 240°C, il se forme des polyphosphates  $\text{Ln}(\text{PO}_3)_3$ ,
- à  $T > 260^\circ\text{C}$  il se forme des ultraphosphates  $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ .

Sous l'action de la chaleur, l'acide phosphorique perd son eau à partir de 160°C et se transforme en acide pyro-, poly-, et métaphosphorique [PAS56.2]. La méthode par voie sèche nécessite donc beaucoup de précautions afin d'obtenir la bonne composition finale recherchée. Hikichi a aussi exploré de nombreuses voies de synthèse solide à partir de divers réactifs [HIK91]. Il a montré que quels que soient les réactifs la phase haute température se présente sous forme monazite. Cependant, à partir des phosphates alcalins et d'ammonium, une seconde phase métaphosphate est également présente. Il semble alors que pour obtenir des produits monophasés, l'utilisation d'acide phosphorique soit mieux adaptée par rapport aux phosphates alcalins et d'ammonium.

### I.6.4 - Méthode sol-gel

La méthode sol-gel est particulièrement attractive pour des applications de revêtements ou de dépôts dans les CMC. Mais, elle requiert le contrôle de beaucoup de paramètres lors de la synthèse : nature des réactifs, concentration des réactifs, température et pH de la solution, vitesse d'addition des réactifs, temps de maturation et enfin, nature du milieu, aqueux ou non.

Guo [GUO96] a réalisé des gels d'orthophosphates de terres rares en milieu aqueux et en milieu éthanolique. Il a démontré qu'il obtenait des poudres microcristallines après séchage uniquement par ajout d'une solution d'acide phosphorique sur une solution éthanolique de chlorure de lanthanide mélangés sous ultra-sons durant 3 heures à une température maintenue entre 40°C et

50°C. L'utilisation de la méthode par ultra-sons, pour empêcher l'agglomération des particules et les disperser, est plus efficace en solution éthanolique. Ceci est probablement dû à la faible constante diélectrique de l'éthanol par rapport à l'eau. La répulsion électrostatique résultante est alors plus forte entre les particules dispersées.

La qualité de certains gels est leur transparence. Ces gels sont utilisés comme matrice pour des études de spectroscopie optique d'ions dopants. Le gel de phosphate de thorium  $\text{ThPO}_4$  présente cette rare particularité <sup>[BRA90]</sup>.

### I.6.5 - Méthode par flash combustion

Ce procédé est peu développé comparé aux méthodes de synthèses courantes (précipitation et réaction à l'état solide). Il est proposé par Arul-Dhas <sup>[ARU93]</sup> et se déroule en deux étapes :

- A partir de solutions aqueuses contenant des sels métalliques et une solution de phosphate il se forme un orthophosphate hydraté de type rhabdophane selon la réaction :



- L'ajout d'un « fuel » de type carbohydrazide à 400°C va ensuite initier la réaction de transformation de la forme rhabdophane en monazite selon la réaction :



A partir de cette méthode, Arul-Dhas a obtenu un orthophosphate de lanthane  $\text{LaPO}_4$  de type monazite de surface spécifique d'environ 56 m<sup>2</sup>/g. La densité de la poudre élaborée, de l'ordre de 3,4 g/cm<sup>3</sup>, est quasiment 1,5 fois plus faible que la densité théorique. Ceci traduit la nature poreuse du résidu de la combustion. Les particules, de diamètre moyen de 0,03 µm, forment des agglomérats de taille moyenne de 9 µm.

Selon l'auteur, cette méthode présente plusieurs avantages. Cette technique permet d'obtenir des produits de haute pureté, de grande surface spécifique, bien cristallisés et dans le cas des orthophosphates de terres rares, directement de forme anhydre haute température, monazite ou xénotime. Par ailleurs, elle permet d'obtenir la forme monazite à des températures moindres que celles nécessaires aux synthèses en phase solide et d'éliminer l'étape de broyage. Un autre avantage de cette technique est un gain de temps pour la production de poudre qui de plus, nécessite peu d'énergie.

## I.7 - Situation de l'étude

Ce paragraphe a pour objet de situer l'étude à travers les éléments bibliographiques qui précèdent. Cette étude s'inscrit dans le cadre de l'ouverture d'une nouvelle voie de recherches au laboratoire sur les orthophosphates de terres rares. Dans le contexte d'une approche globale d'élaboration de ces matériaux, il est important d'établir des connaissances d'ensemble sur ces composés. Concernant les éléments lanthanides, le choix s'est orienté pour l'ensemble de l'étude vers le premier cation métallique de la série : le lanthane. Cependant, afin d'établir des éléments de comparaison sur le comportement des poudres d'orthophosphates de terres rares, nous nous sommes intéressés à deux autres cations de la série des lanthanides en complément d'étude :

- l'élément cérium dont l'orthophosphate cristallise dans une structure de type monazite identique à celle du lanthane. Ce choix devrait permettre d'analyser l'effet du cation sur des composés de même structure cristalline.
- l'élément yttrium qui, de part ses caractéristiques physico-chimiques voisines de celles des lanthanides, s'assimile à cette famille. L'orthophosphate d'yttrium possède une structure de type xénotime comme les éléments de la deuxième série des lanthanides. Le complément par rapport à l'orthophosphate de lanthane porte dans ce cas sur un cation et une structure cristalline différents.

Le choix de la méthode de synthèse s'est orienté vers la précipitation en milieu aqueux. L'intérêt de cette voie de synthèse est double. Le premier est qu'elle offre de multiples possibilités sur l'ajustement des paramètres de synthèse et donc sur le contrôle de l'état final de la poudre (texture, composition,...). Le second est lié aux différents domaines d'applications potentielles qui peuvent être envisagés pour ces matériaux, notamment :

- la réalisation directe de dépôt en voie aqueuse sur des fibres pour l'élaboration d'interfaces fibres-matrice dans les composites à matrice céramique afin d'améliorer les propriétés mécaniques.
- le recouvrement de protection contre l'oxydation dans les systèmes non oxydes.
- la synthèse et l'extraction de poudres suivies de leur frittage en vue du conditionnement sélectif de déchets nucléaires.

## I.8 - Références bibliographiques : chapitre I

- [ABR80] ABRAHAM, M. M., BOATNER, L. A., et al. (1980). *Preparation and compaction of synthetic monazite powders*. Radioactive Waste Management **1**(2): 181-191.
- [AGR80] AGRAWAL, D. and HUMMEL, F. A. (1980). *The systems  $Y_2O_3$ - $P_2O_5$  and  $Gd_2O_3$ - $P_2O_5$* . Journal of the Electrochemical Society: 1550-1554.
- [AKE93] AKERS, W. T., GROVE, M., et al. (1993). *The instability of rhabdophane and its unimportance in monazite paragenesis*. Chemical Geology **110**: 169-176.
- [AME01] AMEZAWA, K., MAEKAWA, H., et al. (2001). *Protonic conduction and defect structures in Sr-doped  $LaPO_4$* . Solid State Ionics **145**: 233-240.
- [ANT57] ANTHONY, J. W. (1957). *Hydrothermal synthesis of monazite*. The American Mineralogist **42**: 904.
- [ARU93] ARUL-DHAS, N. (1993). *Synthesis of  $AlPO_4$ ,  $LaPO_4$  and  $KTiOPO_4$  by flash combustion*. Russian Journal of Applied Chemistry **202**: 137-141.
- [ASS97] ASSAAOUDI, H. and ENNACIRI, A. (1997). *Vibrational spectra and structure of rare earth orthophosphates, weinschenkite type*. Spectrochimica Acta Part A **53**: 895-902.
- [ASS01] ASSAAOUDI, H., ENNACIRI, A., et al. (2001). *Vibrational spectra of hydrated rare earth orthophosphates*. Vibrational Spectroscopy **25**: 81-90.
- [ASS00] ASSAAOUDI, H., ENNACIRI, A., et al. (2000). *Gadolinium orthophosphate weinschenkite type and phase change in rare earth orthophosphates*. Phase Transitions **72**: 1-13.
- [ATK83] ATKIN, D., BASHAM, I. R., et al. (1983). *Tristamite, a new calcium uranium phosphate of the rhabdophane group*. Mineralogical Journal **47**: 393-396.
- [BEA81] BEALL, G. W., BOATNER, L. A., et al. (1981). *The structure of cerium orthophosphate, a synthetic analogue of monazite*. J. Inorg. Nucl. Chem. **43**: 101-105.
- [BEG81] BEGUN, G. M., BEALL, G. W., et al. (1981). *Raman spectra of the rare earth orthophosphates*. Journal of Raman Spectroscopy **11**(4): 273-278.
- [BON76] BONDAR, I. A., DOMANSKII, A. I., et al. (1976). *A physicochemical study of lanthanide orthophosphates*. Russian Journal of Inorganic Chemistry **21**(8): 1126-1129.
- [BOW84] BOWLES, J. F. W. and MORGAN, D. J. (1984). *The composition of rhabdophane*. Mineralogical Magazine **48**: 146-148.
- [BRA90] BRANDEL, V., IROULART, G., et al. (1990). *Gel et xérogel de phosphate de thorium*. New Journal of Chemistry **14**: 113-120.
- [BYR86] BYRAPPA, K. (1986). *Preparative methods and growth of rare earth phosphates*. Prog. Crystal Growth and Charact. **13**: 163-196.
- [CAR58] CARRON, M. K., NAESER, C. R., et al. (1958). *Fractional precipitation of rare earth with phosphoric acid*. US Geol. Surv. Bull. **1036**: 253-275.
- [CHE00] CHENG, T. W. (2000). *Technical note: the point of zero charge of monazite and xenotime*. Minerals Engineering **13**(1): 105-109.
- [CHU75] CHUDINOVA, N. N., SHKLOVER, L. P., et al. (1975). *Reaction of lanthanum oxide with phosphoric acids at 100-500°C*. Inorganic Materials **11**(4): 590-593.

- [DAV98] DAVIS, J. B., MARSHALL, D. B., et al. (1998). *Machinable ceramics containing rare-earth phosphates*. Journal of the American Ceramic Society **81**(8): 2169-2175.
- [DAV99] DAVIS, J. B., MARSHALL, D. B., et al. (1999). *Oxide composites of  $Al_2O_3$  and  $LaPO_4$* . Journal of the European Ceramic Society **19**: 2421-2426.
- [DAV00] DAVIS, J. B., MARSHALL, D. B., et al. (2000). *Monazite-containing oxide/oxide composites*. Journal of the European Ceramic Society **20**(5): 583-587.
- [DON67] DONALDSON, J. D., HEZEL, A., et al. (1967). *The hydrated phosphates of dysprosium and holmium*. J. Inorg. Nucl. Chem. **29**: 1239-1242.
- [ETT80] ET-TABIROU, M. and DAOUDI, A. (1980). *Une nouvelle famille de phosphates triples d'éléments alcalins, alcalinoterreux et de terres rares*. C.R. Acad. Sci. Série C **291**: 93-96.
- [FEI64] FEIGELSON, R. S. (1964). *Synthesis and single-growth of rare-earth orthophosphates*. Journal of the American Ceramic Society **47**(4): 257-258.
- [FIR91] FIRSCHING, F. H. and BRUNE, S. N. (1991). *Solubility products of the trivalent rare-earth phosphates*. J.Chem.Eng.Data **36**: 93-95.
- [GUO96] GUO, Y., WOZNICKI, P., et al. (1996). *Sol-gel synthesis of microcrystalline rare-earth orthophosphates*. Journal of Materials Research **11**(3): 639-649.
- [HEZ67] HEZEL, A. and ROSS, S. D. (1967). *X-ray powder data and cell dimensions of some rare earth orthophosphates*. J. Inorg. Nucl. Chem. **29**: 2085-2089.
- [HIK91] HIKICHI, Y. (1991). *Synthesis of monazite ( $RPO_4$ ,  $R = La, Ce, Nd, \text{ or } Sm$ ) by solid state reaction*. Mineralogical Journal **15**(6): 268-275.
- [HIK78] HIKICHI, Y., HUKUO, K., et al. (1978). *Synthesis of rare-earth orthophosphates*. Bulletin of the Chemical Society of Japan **51**(12): 3645-3646.
- [HIK87] HIKICHI, Y. and NOMURA, T. (1987). *Melting temperatures of monazite and xenotime*. Journal of the American Ceramic Society **70**(10): C252-C253.
- [HIK90] HIKICHI, Y., NOMURA, T., et al. (1990). *Sintering and properties of monazite-type  $CePO_4$* . Journal of the American Ceramic Society **73**(12): 3594-3596.
- [HIK97] HIKICHI, Y., OTA, T., et al. (1997). *Thermal, mechanical and chemical properties of sintered monazite-( $La, Ce, Nd \text{ or } Sm$ )*. Mineralogical journal **19**(3): 123-130.
- [HIK98] HIKICHI, Y., OTA, T., et al. (1998). *Thermal, mechanical and chemical properties of sintered-type  $RPO_4$  ( $R = Y, Er, Yb \text{ or } Lu$ )*. Journal of the American Ceramic Society **81**(8): 2216-2218.
- [HIK88] HIKICHI, Y., SASAKI, J., et al. (1988). *Thermal reaction of hydrated hexagonal  $RPO_4 \cdot nH_2O$  ( $R = Tb \text{ or } Y, n = 0.1 \text{ to } 1$ )*. Journal of the American Ceramic Society **71**(7): c354-c355.
- [JAU72] JAULMES, S. (1972). *Affinement de la structure de  $LaPO_4$* . Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallog. **95**: 42-46.
- [JON85] JONASSON, R. G., BANCROFT, G. M., et al. (1985). *Solubilities of some hydrous REE phosphates with implications for diagenesis and sea water concentrations*. Geochimica and Cosmochimica Acta **49**: 2133-2139.
- [JUN95] JUNKER, M. (1995). *Etude et optimisation des propriétés optiques et morphologiques d'un luminophore de type  $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$*  Thèse de doctorat: ENSM St Etienne et INP Grenoble.
- [KIN94] KING, R. B. (1994). *Encyclopedia of inorganic chemistry*. Chichester, Editions John Wiley & Sons. **7**: 4817 pages.

- [KOH94] KOHLMANN, M., SOWA, H., et al. (1994). *Structure of a  $Y_{1-x}(Gd,Dy,Er)_xPO_4 \cdot 2H_2O$  microcrystal using synchrotron radiation*. Acta Crystallography **C50**: 1651-1652.
- [KRO88] KROPIWNICKA, J. and ZNAMIEROWSKA, T. (1988). *Phase equilibria in the system  $La_2O_3$ - $Na_2O$ - $P_2O_5$ . Part I: side system  $La_2O_3$ - $P_2O_5$* . Polish Journal of Chemistry **62**: 587-594.
- [KUO95] KUO, D. H. and KRIVEN, W. H. (1995). *Characterization of yttrium phosphate and a Yttrium phosphate/yttrium aluminate laminate*. Journal of the American Ceramic Society **78**(11): 3121-3124.
- [LEW00] LEWIS, M. H., TYE, A., et al. (2000). *Oxide CMCs: interphase synthesis and novel fibre development*. Journal of the European Ceramic Society **20**(5): 639-644.
- [LIU97] LIU, X. and BYRNE, R. H. (1997). *Rare-earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution*. Geochimica Cosmochimica Acta **61**(8): 1625-1633.
- [LOU94.1] LOU, L., SIMONI, E., et al. (1994). *Spectroscopic investigations of the drying process of phosphate solutions leading to transparent thin films*. Thin Solid Film **238**: 73-78.
- [MEY99] MEYSSAMI, H., RIWOTZKI, K., et al. (1999). *Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanomaterials : particles and fibers of  $LaPO_4$ : Eu,  $LaPO_4$ : Ce and  $LaPO_4$ : Ce, Tb*. Advanced Materials **11**(10): 840-844.
- [MIL82] MILLIGAN, W. O., MULLICA, D. F., et al. (1982). *Structural investigations of  $YPO_4$ ,  $ScPO_4$  and  $LuPO_4$* . Inorganica Chimica Acta **60**: 39-43.
- [MIL83] MILLIGAN, W. O., MULLICA, D. F., et al. (1983). *The structures of three lanthanide orthophosphates*. Inorganica Chimica Acta **70**: 133-136.
- [MIL44] MILTON, C. (1944). *Weinschenkite, yttrium phosphate dihydrate, from Virginia*. The American Mineralogist **29**: 92-107.
- [MIT65] MITCHELL, R. S. (1965). *Rhabdophane from the champion pegmatite, Amelia county, Virginia*. The American Mineralogist **50**: 231-235.
- [MON96] MONTEL, J.-M., FORET, S., et al. (1996). *Electron microprobe dating of monazite*. Chemical Geology **131**: 37-53.
- [MOO48] MOONEY, R. C. L. (1948). *Crystal structures of a series of rare earth phosphates*. Journal of Chemical Physics **16**: 1003.
- [MOO50] MOONEY, R. C. L. (1950). *X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals: I. Hexagonal modification*. Acta Crystallography **3**: 337-340.
- [MOR94] MORGAN, P. (1994). Inorganic Chemistry **33**: 186.
- [MOR93] MORGAN, P. E. D. and MARSHALL, D. B. (1993). *Functional interfaces for oxide/oxide composites*. Materials Science and Engineering **A162**: 15-25.
- [MOR95.1] MORGAN, P. E. D. and MARSHALL, D. B. (1995). *Ceramic composites of monazite and alumina*. Journal of the American Ceramic Society **78**(6): 1553-1563.
- [MOR95.2] MORGAN, P. E. D., MARSHALL, D. B., et al. (1995). *High-temperature stability of monazite-alumina composites*. Materials Science and Engineering **A195**: 215-222.
- [MUL84] MULLICA, D. F., MILLIGAN, W. O., et al. (1984). *Ninefold coordination in  $LaPO_4$ : pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron*. Inorganica Chimica Acta **95**: 231-236.
- [NI95] NI, Y., HUGHES, J. M., et al. (1995). *Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures*. The American Mineralogist **80**: 21-26.

- [NOR99] NORBY, T. (1999). Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects. *Solid State Ionics* **125**: 1-11.
- [NOR95] NORBY, T. and CHRISTIANSEN, N. (1995). *Proton conduction in Ca- and Sr-substituted LaPO<sub>4</sub>*. *Solid State Ionics* **77**: 240-243.
- [NRI84] NRIAGU, J. O. and MOORE, P. B. (1984). *Phosphate minerals*. Berlin, Editions Springer-Verlag. 442 pages
- [PAR84] PARK, H. D. and KREIDLER, E. R. (1984). *Phase equilibria in the system La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. *Journal of the American Ceramic Society* **67**(1): 23-26.
- [PAS56.2] PASCAL, P. (1956). *Acides phosphoriques*. Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Masson et C<sup>ie</sup>. **X**: 815-827.
- [PAS56.1] PASCAL, P. (1956). *Monazite*. Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Editions Masson et C<sup>ie</sup>. **VII**: 108-117.
- [PEL94] PELLANT, C. (1994). *Roches et minéraux*. Paris, Editions Bordas. 256 pages
- [PIE94] PIERRE, A. C. (1994). *Les céramiques techniques*. Paris, Editions Septima. 234 pages
- [POI00] POITRASSON, F., CHENERY, S., et al. (2000). *Electron microprobe and LA-ICP-MS study of monazite hydrothermal alteration: Implication for U-Th-Pb geochronology and nuclear ceramics*. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **64**(19): 3283-3297.
- [RIC81] RICE, R. W. (1981). *Mechanisms of toughening in ceramic matrix composites*. *Ceramic Engineering Science processing* **7-8**: 661-701.
- [ROM94] ROMERO, B., BRUQUE, S., et al. (1994). *Synthesis, crystal structure, and characterization of bismuth phosphates*. *Inorganic Chemistry* **33**: 1968-1874.
- [ROU79] ROUANET, A., SERRA, J. J., et al. (1979). *Décomposition thermique des orthophosphates de lanthanides dans l'air à 1200-2200°C, schémas réactionnels et caractérisation de nouvelles phases solides*. *Rev. Inter. Hautes Tempér. Réfract.* **16**: 437-443.
- [RZA83] RZAIGUI, M. and ARIGUIB, N. K. (1983). *Preparation and characterization of some crystalline condensed cerium-ammonium phosphates*. *Journal of solid state chemistry* **49**: 391-398.
- [SAS97] SASUM, U., KLOSS, M., et al. (1997). *Optical properties of some rare earth and alkaline rare earth orthophosphates*. *Journal of Luminescence* **72-74**: 255-256.
- [SCH98] SCHWARZ, L., KLOSS, M., et al. (1998). *Investigations of alkaline rare earth orthophosphates M<sub>3</sub>RE(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*. *Journal of Alloys and Compounds* **275-277**: 93-95.
- [SEL99] SELEVICH, A. F., LYAKHOV, A. S., et al. (1999). *Phase equilibrium in the system Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O: regularities of the formation and some properties of rare earth phosphates*. *Phosphorus Research Bulletin* **10**: 171-176.
- [SER76] SERRA, J. J., COUTURES, J., et al. (1976). *Traitements thermiques des orthophosphates de lanthanides LnPO<sub>4</sub> et formation de nouveaux composés (oxyphosphates)*. *High Temp. High Pres.* **8**: 337-341.
- [SER78] SERRA, J. J., COUTURES, J., et al. (1978). *Etudes des familles d'oxyphosphates de lanthanides Ln/P > 1: synthèse, caractérisation et stabilité thermique*. *Rev. Int. Hautes, Temper. Refract. Fr.* **15**: 287-313.
- [SER68] SERRA, O. A. and GIESBRETCHT, E. (1968). *Lanthanum, cerium and praseodymium trimetaphosphates*. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**: 793-799.
- [SHA76] SHANNON, R. D. (1976). *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. *Acta Crystallography* **A32**: 751-767.

- [SRI98] SRIVASTAVA, A. M. and SOMMERER, T. J. (1998). *Fluorescent lamp phosphors*. The Electrochemical Society Interface **Summer**: 28-31.
- [SU94] SU, M. Z., ZHOU, J., et al. (1994). *Reaction mechanism for the solid state synthesis of LaPO<sub>4</sub>: Ce, Tb phosphor*. Journal of Alloys and Compounds **207/208**: 406-408.
- [SZU89] SZUSZKIEWICS, W. and ZNAMIEROWSKA, T. (1989). *Phase equilibria in the system Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Polish Journal of Chemistry **63**(4-12): 381-391.
- [TSU79] TSUHAKO, M., IKEUCHI, S., et al. (1979). *Conditions of formation of rare earth phosphates and the colors of their powders*. Bulletin of the Chemical Society of Japan **52**(4): 1034-1040.
- [USH01] USHAKOV, S. V., HELEAN, K. B., et al. (2001). *Thermochemistry of rare-earth orthophosphates*. Journal of Materials Research **16**(9): 2623-2633.
- [VIG97] VIGNES, J. L. (1997). *Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux*. Paris, Editions Union des physiciens. 457 pages
- [VLA82] VLASSE, M., BOCHU, P., et al. (1982). *Structure determination of calcium neodymium potassium double phosphate CaKNd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*. Acta Crystallography **B38**: 2328-2331.
- [WON87] WONG, M. S. and KREIDLER, E. R. (1987). *Phase equilibria in the system Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Journal of the American Ceramic Society **70**(6): 396-399.
- [ZHU99] ZHU, X. K. and O'NIONS, R. K. (1999). *Monazite chemical composition: some implications for monazite geochronology*. Contrib. Mineral Petrol **137**: 351-363.



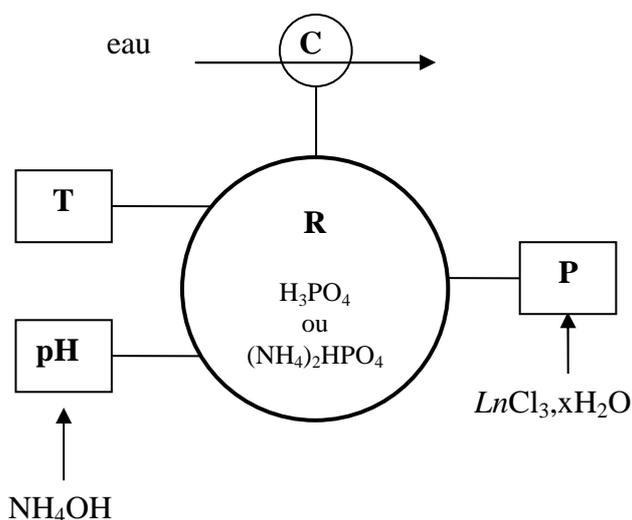
## II - Synthèse et caractérisation des précipités de phosphate de lanthane

Ce chapitre correspond à l'élaboration du composé  $\text{LaPO}_4$ . Il porte sur la synthèse par précipitation en voie aqueuse et la caractérisation physico-chimique des poudres de phosphates de lanthane.

### II.1 -Elaboration des poudres

#### II.1.1 - Montage et protocole

Les poudres sont synthétisées par précipitation en milieu aqueux à partir de solutions de sels de lanthanides et de solutions phosphatées. Le dispositif de synthèse peut être schématisé par la figure ci-dessous :



**R** : réacteur

**C** : colonne à reflux

**T** : agitateur magnétique et régulateur de température

**P** : pompe péristaltique

**pH** : régulateur de pH et pompe doseuse

figure II.1 Schéma du montage de synthèse des orthophosphates de terres rares.

La dissolution des réactifs de départ se fait dans de l'eau distillée. La solution de phosphate est introduite dans le réacteur et chauffée à la température souhaitée sous agitation. La température est contrôlée grâce à une plaque chauffante munie d'une sonde de mesure plongeant dans la solution (IKATRON ETS D3 Labortechnik). Une colonne à reflux permet la recondensation des produits gazeux durant la synthèse. Lorsque la solution contenue dans le réacteur a atteint la température de synthèse, la solution de lanthane est ajoutée à débit contrôlé (30 ml/mn) avec une pompe péristaltique (PUMPDive PD5001 Heidolph). Un régulateur de pH avec une pompe doseuse proportionnelle (BL7916 Hanna Instruments) permet de contrôler et réguler le pH quand les conditions opératoires le nécessitent. Lorsque la synthèse est terminée, le précipité est récupéré par centrifugation (5000 trs/mn, 30 mn), lavé à l'eau distillée puis centrifugé (5000 trs/mn, 1 h). Après un cycle de trois lavages le précipité est séché à l'étuve à 80°C.

### II.1.2 - Choix des réactifs

Parmi les divers réactifs à base de lanthane, un sel sous forme de chlorure :  $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , a été choisi. Les ions chlorure s'éliminent facilement lors du lavage alors que d'autres ions tels que les nitrates restent en proportion importante dans le précipité. La présence de nitrate en tant que résidus de synthèse dans le précipité peut avoir une influence notable lors des étapes ultérieures du procédé d'élaboration des matériaux, leur élimination nécessitant un traitement thermique.

La nature du réactif phosphaté utilisé pour la synthèse va dépendre des conditions de pH imposé. Le cas le plus simple est de réaliser la synthèse sans fixer de pH. L'emploi d'acide phosphorique sera alors privilégié car il n'apporte pas de cations indésirables. La synthèse se fait en milieu acide et en fin de celle-ci, la solution a un pH proche de zéro.

Pour des synthèses à pH contrôlé, deux cas vont être envisagés :

- A pH acide, une solution d'ammoniaque est ajoutée à la solution d'acide phosphorique afin d'amener la solution phosphatée au pH désiré. La régulation du pH au cours de la synthèse se fait ensuite par ajout d'ammoniaque par le biais du régulateur de pH.
- A pH basique, on ne peut plus utiliser une solution d'acide phosphorique qui est trop acide. Elle est remplacée par une solution d'hydrogénophosphate diammonium et la régulation du pH se fait par ajout d'ammoniaque à partir de la pompe régulatrice.

Le mode d'addition des réactifs qui consiste à placer la solution phosphatée dans le réacteur puis à ajouter progressivement la solution chlorée, permet d'avoir toujours un excès de phosphate dans le milieu afin de limiter le risque de formation d'hydroxyde de lanthane.

Les fiches signalétiques des réactifs utilisés pour les synthèses sont reportées en annexe.

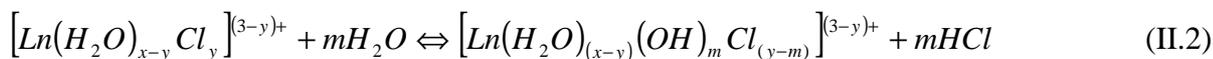
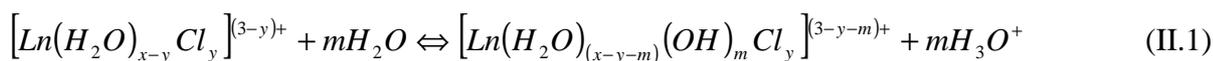
Avant d'aborder la synthèse des poudres il est nécessaire de préciser les mécanismes de formation des orthophosphates de terres rares en milieu aqueux.

### II.1.3 - Mécanismes de formation des orthophosphates de terres rares en milieu aqueux

Il existe peu d'information sur la formation des orthophosphates de terres rares. Cependant, le passage de l'ion en solution au solide englobe des phénomènes multiples tels que des réactions d'hydrolyse, de condensation et de complexation. Il est indispensable d'analyser les processus mis en jeu en solution lors de la formation d'une phase solide, car ils gouvernent certaines caractéristiques chimique, structurale et morphologique du solide obtenu.

D'une façon théorique, il faut essayer de déterminer les réactions qui ont lieu lorsque l'on mélange la solution de chlorure de terre rare  $LnCl_3 \cdot xH_2O$  et l'acide phosphorique  $H_3PO_4$ . L'obtention du composé orthophosphate à partir du milieu phosphochlorhydrique est liée à la complexation des ions lanthanides par les ions phosphates suivant un mécanisme de condensation d'espèces en solution encore mal défini étant donné les nombreuses possibilités offertes par ce système.

Les chlorures des cations polyvalents,  $MCl_n$ , à l'état solide, existent sous forme de complexes de type aquo  $[M(H_2O)_x]Cl_n$  ou aquo-chloro  $[M(H_2O)_{x-y}Cl_y]Cl_{n-y}$  <sup>[BRA02]</sup>. Pour un chlorure de terre rare, dans lequel le lanthanide est de valence III, soit  $LnCl_3$ , les complexes sont de type  $[Ln(H_2O)_x]Cl_3$  ou  $[Ln(H_2O)_{x-y}Cl_y]Cl_{3-y}$ . Le nombre d'ions  $Cl^-$  et de molécules d'eau dans la sphère de coordination du cation peut être variable, il est de 8 à 9 pour les lanthanides. Il semble qu'il soit égal à 9 pour les lanthanides légers ( $Ln = La$  à  $Gd$ ) <sup>[KIN94]</sup>. En milieu aqueux les lanthanides se condensent seulement par olation, réaction qui entraîne la formation d'un pont hydroxo ( $Ln-OH-Ln$ ) <sup>[JOL94]</sup>. Au moment de la mise en solution une réaction d'hydrolyse a lieu avec formation d'un complexe aquo-hydroxo ou aquo-hydroxo-chloro, par exemple :



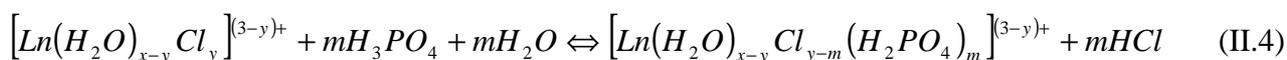
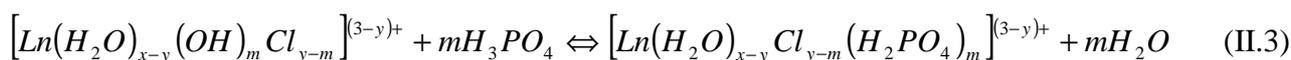
A l'inverse de la solution de chlorure de terre rare, la condensation du phosphate ne peut s'effectuer spontanément en solution aqueuse. La condensation des espèces anioniques n'a pas lieu parce que le pouvoir électrophile du cation phosphore est trop faible. En solution aqueuse le phosphore reste à l'état de monomère sous forme d'anions phosphate.

L'acide phosphorique est un tri-acide dont les constantes d'acidité pour les différents couples acido-basiques, à 25°C, sont définies ci-dessous :



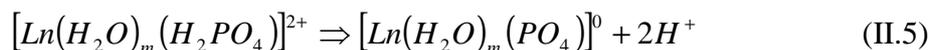
Dans le cas d'utilisation d'acide phosphorique  $H_3PO_4$  en milieu acide, celui-ci se présentera majoritairement sous la forme  $H_3PO_4$  et  $H_2PO_4^-$  que l'on peut aussi écrire  $PO(OH)_3$  ou  $PO_2(OH)_2^-$ .

Des résultats de conductimétrie, obtenus par Brandel <sup>[BRA02]</sup>, traduisent d'une façon très globale les réactions qui sont mises en jeu lors du mélange de solutions de chlorure  $LnCl_3$  et d'acide phosphorique. Les réactions en milieu acide entre l'entité formée lors de l'hydrolyse (réaction (II.1) ou (II.2)) et l'acide phosphorique donnent lieu à des substitutions nucléophiles avec formation d'ions de type aquachlorodihydrogèno-phosphate. Ces réactions peuvent être présentées comme suit :



Les réactions (II.3) et (II.4) correspondent à la complexation du cation par des ions dihydrogénophosphate provenant de  $H_3PO_4$ , laquelle libère des ions  $H_3O^+$ . Le milieu devient donc d'autant plus acide que la réaction de complexation est importante. Au total, le milieu se charge en acide chlorhydrique car la majorité des ions chlorure, moins complexants que les ions phosphate, restent en solution.

La condensation des cations métalliques en solution peut être plus ou moins poussée. La précipitation proprement dite représente le stade ultime de la réaction. La précipitation d'un solide en solution peut faire intervenir plusieurs étapes, dont la première consiste en la génération de précurseurs de charge nulle. Pour Melikov <sup>[MEL90.2]</sup>, la réaction la plus favorable thermodynamiquement est la suivante :



Cette réaction de déprotonisation du complexe correspond d'après l'auteur à l'étape limitante dans la formation de l'orthophosphate de terre rare à partir de l'acide phosphorique.

Enfin, la naissance de germes ou nucléi, puis leur croissance, et le vieillissement des particules prennent place. Le vieillissement est l'un des phénomènes les plus importants à considérer car c'est lui qui détermine les caractéristiques des particules obtenues au terme de la précipitation.

En solution aqueuse, l'orthophosphate de lanthane qui précipite est sous forme d'hydrate, dont la formule est  $LaPO_4 \cdot 0,5H_2O$  <sup>[HIK78]</sup>. Globalement, l'équation de réaction peut s'écrire de la façon suivante :



Toutefois, il faut concevoir qu'il existe un certain degré de réversibilité, lequel est expliqué par la présence d'ions oxonium ( $H_3O^+$ ) ou de protons ( $H^+$ ) dans le système. En conséquence, la précipitation n'est pas totale, même quand  $H_3PO_4$  est en excès considérable. <sup>[PET63; TAN63.2; TAN63.1]</sup>.

### II.1.4 - Conditions opératoires

La synthèse de  $\text{LaPO}_4$  nécessite a priori de partir de réactifs en proportions stœchiométriques. En tenant compte de la contenance du réacteur (1 litre), les conditions suivantes ont été retenues :

- $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  : 0,4 M ; 500 ml avec  $x \approx 7$  (cf. Annexe)
- $\text{H}_3\text{PO}_4$  : 0,4 M ; 500 ml

Ce choix amène à utiliser 70 g de chlorure de lanthane par synthèse car au final, lorsque la synthèse est réalisée à température ambiante sans maturation, seulement une trentaine de grammes de poudre d'orthophosphate est précipitée, quantité nécessaire afin d'effectuer les diverses caractérisations et études thermiques. Le rendement massique de la synthèse, dans ces conditions de température et de maturation, est de l'ordre de 60 % seulement. Pour Tananaeve <sup>[TAN63.1]</sup>, plus l'acidité du phosphate initial est élevée moins la précipitation est complète. De même, il affirme que la réaction est incomplète lorsque le rapport molaire initial,  $n$ , des sels qu'il emploie  $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PO}_4/\text{La}(\text{NO}_3)_3$  est stœchiométrique ( $n = 1$ ), ce qui provient certainement du faible degré de réversibilité de la réaction. Cependant, si l'étape limitante dans le processus de précipitation est lente, il peut être utile d'effectuer une maturation à la fin de la mise en solution des deux réactifs avec maintien de l'agitation pour améliorer le rendement. De plus, la cinétique des réactions est généralement dépendante de la température. Dans la majorité des cas, l'augmentation de la température accélère la vitesse d'une réaction chimique <sup>[LOG98]</sup>.

Des essais ont été réalisés afin de préciser l'influence de ces deux paramètres. Les résultats des rendements massiques obtenus en fonction du temps de maturation et de la température de synthèse sont regroupés au tableau II.1. Ils ont été calculés à partir de l'équation de réaction (6). Ils montrent que la cinétique de précipitation est plus rapide lorsque la température du milieu est élevée et que l'agitation et la température sont maintenues durant quelques heures. La cinétique de formation des orthophosphates de terres rares est lente <sup>[BYR86]</sup>. Les conditions idéales de synthèse en terme de rendement s'avèrent être atteintes pour une température de 50°C durant 20 heures.

Température (°C)	ambiante	30	30	30	50	50	50	70	80
Temps de maturation (h)	0	0	15	20	0	15	20	20	0
Rendement massique (%)	59	66	76	91	80	97	≈100	≈100	≈100

tableau II.1 Evolution du rendement massique en fonction de la température de synthèse et du temps de maturation.

Outre l'effet de la température et du maintien en solution, l'influence du pH a été étudiée à température ambiante et sans temps de maturation. En vue d'analyser l'influence de l'écart à la stœchiométrie des réactifs sur la formation éventuelle de phases supplémentaires ou de composés non stœchiométriques, différents rapports molaires en réactifs, La/P, ont été utilisés : 2, 1 et 1/3 ont été choisis. La dernière valeur correspond au composé défini  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$  (cf. figure I.6). Les différentes synthèses réalisées en fonction des conditions opératoires fixées, ainsi que la dénomination utilisée pour les différents précipités, sont rassemblées dans le tableau II.2.

La/P	Réactifs phosphatés	pH	Température (°C)	Observations	Notation
1	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Acide, non contrôlé	ambiante	Caractérisation générale du précipité	LaP T <sub>amb</sub>
	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Acide, non contrôlé	30 – 50 – 70 - 80	Influence de la température	LaP T <sub>xx</sub> h <sub>xx</sub>
	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$	3	30	Influence du pH	LaP pH3
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$	9	30	Influence du pH et de la nature du réactif	LaP pH9
2	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Acide, non contrôlé	ambiante	Influence du rapport molaire des réactifs	LaP 2:1
1/3					LaP 1:3

tableau II.2 Paramètres expérimentaux retenus pour les synthèses.

## II.2 -Caractérisation des poudres brutes

Une poudre se caractérise par sa morphologie (forme et taille des cristaux), sa texture, sa composition chimique et sa structure. Diverses techniques expérimentales doivent être employées. Elles incluent, dans le cadre de cette étude, l'analyse chimique, la mesure de la surface spécifique et de la densité vraie, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, les spectroscopies infrarouge et Raman. Dans un premier temps, la caractérisation d'une poudre de référence sera effectuée. Puis dans les sous-chapitres suivants sera abordée la caractérisation d'autres poudres élaborées en vue d'analyser l'influence des conditions de synthèse : température et temps de maturation, nature des réactifs et pH puis proportion des réactifs.

### II.2.1 - Caractérisation de la poudre de référence

La caractérisation générale des poudres brutes de synthèse est réalisée sur une poudre élaborée en milieu acide (sans contrôle de pH), à température ambiante, à partir de solutions de chlorure de

lanthane et d'acide phosphorique en proportion équimolaire ( $\text{La/P} = 1$ ). Le mélange final a un pH proche de zéro. Le précipité en solution est centrifugé dès la fin de l'ajout du deuxième réactif sans temps de maturation. Cette poudre est référencée par la notation suivante :  $\text{LaP T}_{\text{amb}}$  (voir tableau II.2).

### II.2.1.1 - Analyse qualitative des phases : composition et structure

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases d'un composé cristallin. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques.

#### Technique expérimentale

Les diffractogrammes sont enregistrés avec la radiation  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) sur un diffractomètre Siemens D5000 dans le domaine angulaire  $13^\circ - 60^\circ$  (en  $2\theta$ ). Le pas est fixé à  $0,03^\circ$  (en  $2\theta$ ) avec un temps de comptage de 29 s. Le temps d'acquisition du spectre est de 12h30. Les phases sont identifiées par comparaison avec les références du fichier ICDD (International Center for Diffraction Data). Les fiches PDF (Powder Diffraction File) utilisées pour identifier les composés synthétisés sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Composés	n° PDF
$\text{LaPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	46-1439 (I)
$\text{LaPO}_4$	32-0493 (I)
$\text{La}(\text{PO}_3)_3$	84-1635 (C)

tableau II.3 Fiches d'indexation des poudres synthétisées.

#### Résultats

Le diffractogramme de la poudre révèle qu'il s'agit de l'orthophosphate de lanthane hydraté  $\text{LaPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  de type rhabdophane-La correspondant à la fiche PDF n°46-1439. Aucune autre phase cristalline n'a été détectée (figure II.2).

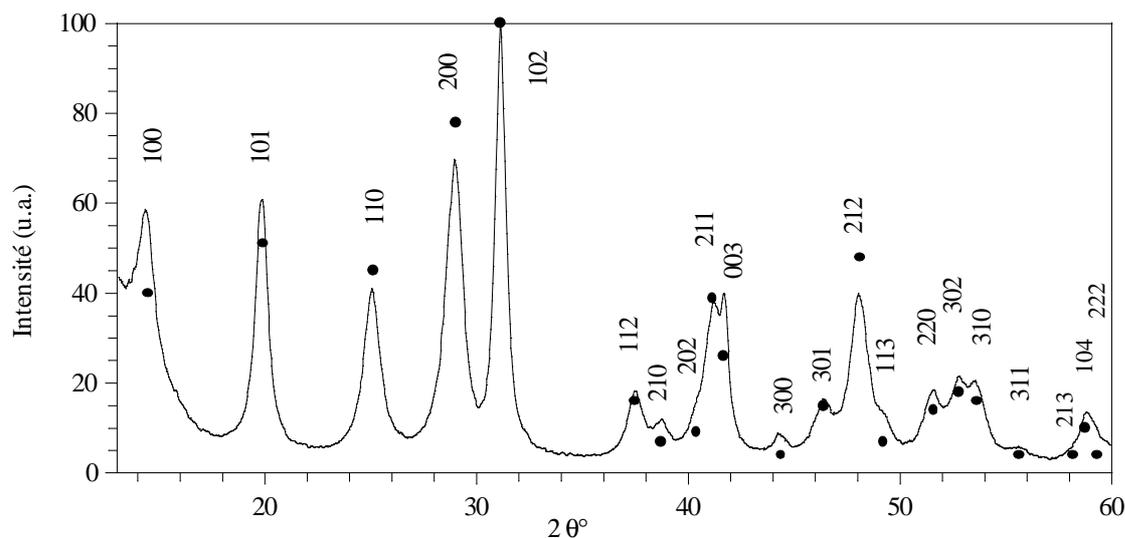


figure II.2 Diffractogramme de la poudre synthétisée  $\text{LaP } T_{\text{amb}}$  de type rhabdophane. L'intensité théorique des raies de diffraction selon la fiche PDF n°46-1439 est représentée par des points.

L'allure des raies de diffraction, évasée à la base, révèle que la structure est peu cristallisée. Toutefois, cet élargissement peut aussi provenir d'une surface spécifique élevée de la poudre, plus la taille des grains est petite plus les raies sont larges. Deux anomalies peuvent toutefois être observées sur le diffractogramme. D'une part, les pics correspondant aux plans cristallins (101) et (102) semblent légèrement plus étroits avec une largeur à mi-hauteur de l'ordre de  $0,67^\circ$  et  $0,57^\circ$  respectivement contre  $0,94^\circ$  pour les autres pics (110) et (200). D'autre part, l'intensité relative du pic (003) à  $2\theta=41,7^\circ$  est sensiblement plus importante que celle prévue par la fiche PDF n°46-1439 de ce composé (représentée par des points noirs sur la figure II.2). Ces phénomènes peuvent être interprétés soit par une direction préférentielle de croissance granulaire au cours de la synthèse, soit à partir de la structure rhabdophane dans laquelle certains sites pourraient ne pas être totalement occupés provoquant des distorsions au sein du réseau. C'est notamment le cas pour l'eau d'hydratation localisée dans les tunnels du réseau cristallin dont la quantité peut être différente des 0,5 mole de la structure type  $\text{LaPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

### II.2.1.2 - Analyse des groupements ioniques par spectroscopie vibrationnelle

La spectroscopie vibrationnelle donne un grand nombre d'informations sur la structure des matériaux. Elle identifie des groupes d'atomes sans donner accès à la molécule complète. Dans le cas de structures iono-moléculaires (par exemple les silicates, les phosphates, les borates,...) l'interprétation des spectres est plus difficile du fait de l'influence du champ cristallin sur les molécules. Ces difficultés peuvent être partiellement éliminées en utilisant deux méthodes

spectroscopiques complémentaires : les spectroscopies infrarouge et Raman qui n'utilisent pas les mêmes règles de sélection pour les transitions vibrationnelles.

### Techniques expérimentales

Les spectres infrarouge sont enregistrés en transmission par un spectromètre à transformée de Fourier (Perkin Elmer, Spectrum one) entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Pour ces mesures 1,5 mg de poudre sont mélangés dans un mortier en agate à 300 mg de KBr et pressés dans un moule de 13 mm de diamètre.

Les spectres Raman ont été réalisés à la faculté d'odontologie de Lille au laboratoire de microscopie Raman à partir d'un spectromètre Raman OMARS 89 couplé à un microscope optique métallographique équipé d'un écran de visualisation. L'échantillon est placé sous un faisceau laser monochromatique de type hélium-néon de longueur d'onde 632,8 nm. Le domaine d'exploitation est compris entre  $3700\text{ cm}^{-1}$  et  $170\text{ cm}^{-1}$ . La résolution des spectres est de  $2\text{ cm}^{-1}$ . Le traitement des spectres est effectué à partir du logiciel EASY.

Le spectre de l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$  isolé est caractérisé par quatre modes internes de vibrations dont les symétries appartiennent au groupe du tétraèdre. Parmi ces modes, deux correspondent à des vibrations de valence, aussi appelées élongations (ou stretching) et les deux autres sont des vibrations de déformation (ou bending). Cependant, la présence d'un centre de symétrie dans l'entité isolée signifie que les bandes actives en infrarouge ne le sont pas en Raman et vice-versa [KET99]. Par ailleurs, les modes qui sont actifs en infrarouge correspondent aux vibrations asymétriques. En Raman, ils sont de type symétriques. Cette différenciation permet d'obtenir des analyses complètes à partir de ces deux méthodes de caractérisation. Les nombres d'onde et les attributions associées aux labels de symétrie sont regroupés dans le tableau II.4.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Label de symétrie	Type de vibration	Bande de vibration active
1080	$\nu_3$ ou $T_2$	stretching anti-symétrique (P-O)	en infrarouge
970	$\nu_1$ ou $A_1$	stretching symétrique (P-O)	en Raman
500	$\nu_4$ ou $T_2$	bending anti-symétrique (P-O)	en infrarouge
360	$\nu_2$ ou E	bending symétrique (P-O)	en Raman

tableau II.4 Bandes de vibration de l'anion  $\text{PO}_4^{3-}$  et leurs désignations [ROK00].

La position des bandes vibrationnelles peut varier dans un large domaine et le nombre de ces bandes

peut différer selon l'orthophosphate. Pour l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$  tel qu'on le trouverait en solution aqueuse, seuls les modes  $\nu_3$  et  $\nu_4$  sont actifs en infrarouge [BRA90]. Il y a donc deux bandes fondamentales avec comme énergie  $\nu_3 > \nu_4$  car pour une même symétrie ( $T_2$ ) le plus petit indice est affecté à la plus grande fréquence. En phase solide, il faut tenir compte de la symétrie du cristal. Le spectre vibrationnel d'un composé cristallin diffère de celui de l'ion libre. Trois facteurs peuvent intervenir [HEZ66] :

- l'abaissement du site de symétrie de l'anion peut engendrer une levée de dégénérescence de certains modes de vibration. C'est ce qu'on appelle l'effet du champ cristallin. Par exemple, une bande de symétrie notée  $T_2$  signifie qu'elle est triplement dégénérée et 3 bandes au lieu d'une seront observées s'il y a levée de dégénérescence.
- la perturbation de l'anion par la présence de molécules d'eau,
- la coordination de l'anion au métal.

Un autre facteur peut intervenir, il s'agit de l'effet Davydov qui engendre, comme l'effet du champ cristallin, un éclatement des bandes vibrationnelles du cristal [PET71]. Ce phénomène s'explique par la présence d'interactions entre entités moléculaires équivalentes dans la maille cristalline.

Dans le cas des orthophosphates de terre rare, tous les modes sont actifs en infrarouge et en Raman. Cependant, en infrarouge les pics  $\nu_3$  et  $\nu_4$  seront les plus intenses car déjà permis dans l'entité isolée. De même, en spectrométrie Raman, ce seront les modes  $\nu_1$  et  $\nu_2$  les plus intenses car ce sont des modes de vibrations symétriques permis dans l'entité isolée. Par ailleurs, l'effet du champ cristallin va engendrer une levée de dégénérescence des modes de vibrations de symétrie  $T_2$ .

### Résultats

Le spectre infrarouge de la poudre brute LaP  $T_{\text{amb}}$  montre l'ensemble des modes de vibration des groupements phosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  (figure II.3). Les nombres d'onde des bandes observées et leurs attributions sont rapportés dans le tableau II.5.

Infrarouge		Raman		Attributions
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité	
3550, 3460	moyennes, larges			élongations asymétrique et symétrique $\nu_1$ (O-H), $\text{H}_2\text{O}$ moléculaire
1631	moyenne, fine			déformation $\nu_2$ (H-O-H), $\text{H}_2\text{O}$
1400	faible			artéfact dû au KBr
1050, 1015	fortes, larges	1081, 1026	moyenne à faible	élongation asymétrique $\nu_3$ (P-O), $\text{PO}_4^{3-}$
		993	épaulement	?
960	épaulement	971	forte, fine	élongation symétrique $\nu_1$ (P-O), $\text{PO}_4^{3-}$
*887	épaulement			?
*687	épaulement			?
615, 570, 542	fortes, fines	622, 570, 543	faibles, larges	déformation asymétrique $\nu_4$ (O-P-O), $\text{PO}_4^{3-}$
		*500	très faible	?
		464, 407	moyenne à faible	déformation symétrique $\nu_2$ (O-P-O) $\text{PO}_4^{3-}$
		*375	faible	?
		225	moyenne	vibration de réseau

tableau II.5 Valeurs des nombres d'onde des vibrations de l'orthophosphate de lanthane hémihydrate et leurs attributions, en spectrométrie infrarouge et Raman.

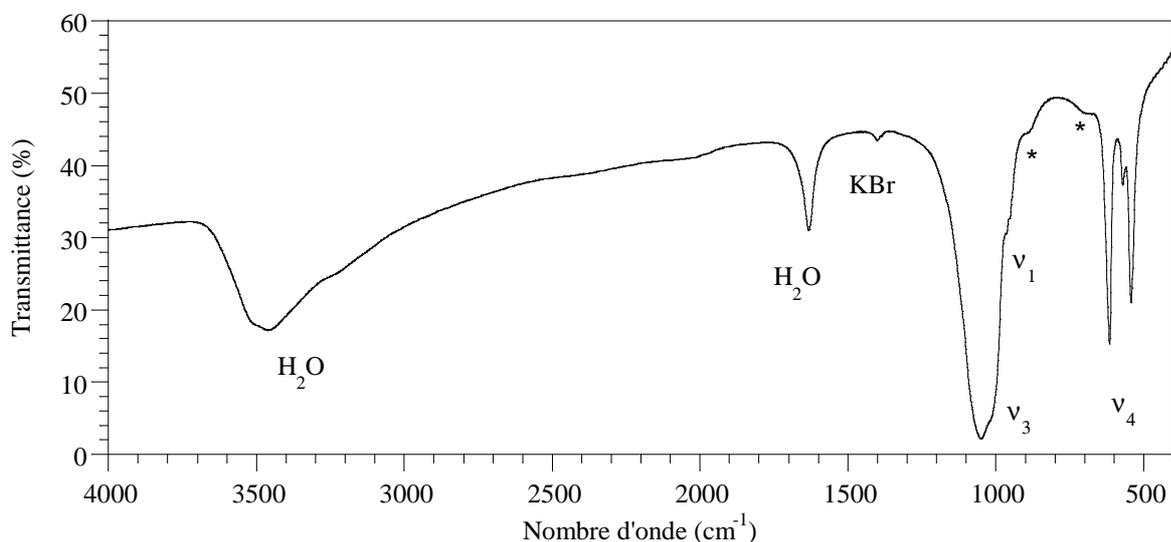


figure II.3 Spectre infrarouge de l'orthophosphate de lanthane hydraté de type rhabdophane ( $\text{LaP T}_{amb}$ ).

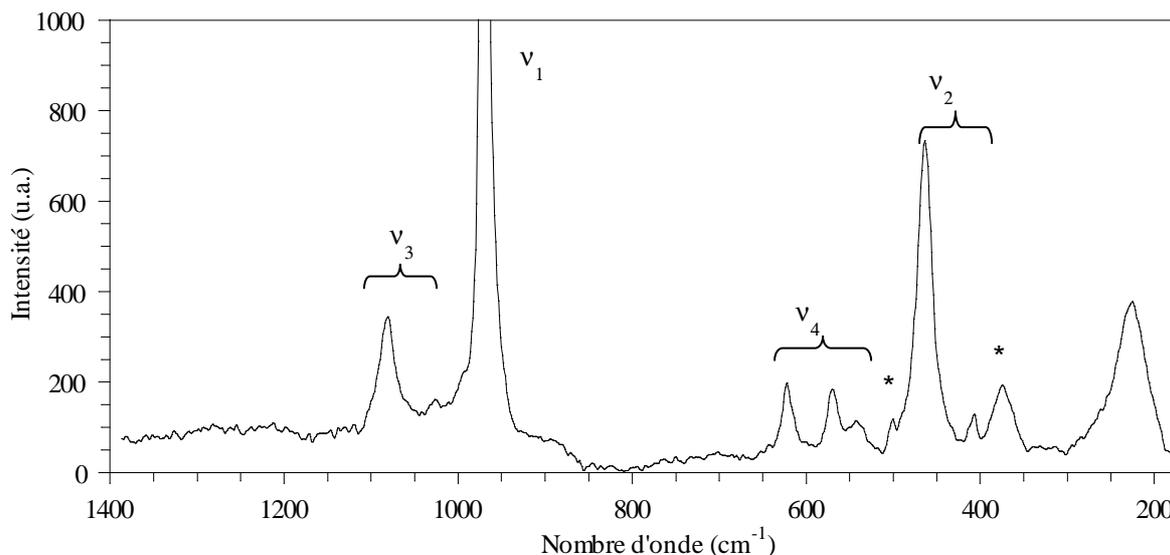


figure II.4 Spectre Raman de l'orthophosphate de lanthane hémihydrate, de type  $\text{LaPO}_4,0,5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{LaP } T_{amb}$ ).

Sur le spectre infrarouge de la rhabdophane quasiment tous les modes de vibration sont visibles (figure II.3). L'effet du champ cristallin est observé par la division de la vibration d'élongation  $v_4$ , du groupement phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$ , en trois composantes (car de symétrie  $T_2$ ), le domaine de division s'étend sur  $80 \text{ cm}^{-1}$ . Pour la vibration  $v_3$  il est plus difficile d'observer ce phénomène car les bandes, normalement au nombre de trois du fait que le mode  $v_3$  non dégénéré est de symétrie  $T_2$ , se recouvrent. La vibration  $v_2$  n'est pas visible sur ce spectre probablement en raison de sa faible intensité. Quant à la vibration d'élongation  $v_1$ , elle se distingue par un épaulement faible dans le massif de vibration  $v_3$ .

L'eau associée à la structure est caractérisée par le massif vers  $3500 \text{ cm}^{-1}$  et le pic de nombre d'onde  $1631 \text{ cm}^{-1}$ . La nature zéolitique de l'eau est établie par l'absence de bande caractéristique du réseau (libration ou vibration externe) de l'eau coordonnée (pas de bande dans la région  $900 - 700 \text{ cm}^{-1}$ ) [DON67; HEZ67].

Parmi les bandes infrarouge, les deux épaulements à  $887 \text{ cm}^{-1}$  et  $687 \text{ cm}^{-1}$  n'ont pas été identifiés. Dans des travaux récents menés par Assaaoudi, ces deux épaulements sont visibles sur le spectre du composé  $\text{LaPO}_4$  rhabdophane, cependant il ne fait aucune référence à ces vibrations [ASS01]. Les vibrations des anions tétraédriques  $\text{XO}_4$  ( $\text{X} = \text{P}$  dans le cas des phosphates) peuvent être considérablement modifiées par la protonation et peuvent aussi être perturbées par des liaisons hydrogène ou métal-oxygène (M-O) [FAR74].

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées. Dans l'hypothèse de phosphate acide, la liaison P-OH dérivée des ions mono et dihydrogénophosphate est repérée suivant cinq domaines de vibrations indiqués dans le tableau II.6 [BRA90]. Dans les hydroxyapatites, la bande vers  $880\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique du groupement  $\text{HPO}_4^{2-}$  (élongation P-OH) [RAY99]. A partir de cette corrélation, la présence d'ions hydrogénophosphates dans la poudre pourrait être suggérée. Cela reste à confirmer, à partir de l'observation du spectre Raman.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	attribution
3000-2525	(P)-OH stretching
2400-2000	(P)-OH stretching
1400-1200	(P)-OH bending
1030-820	P-O(H) stretching
540-450	P-O(H) bending

tableau II.6 Bandes vibrationnelles des ions mono et hydrogénophosphate en IR [BRA90].

Une autre interprétation peut être envisagée, par analogie au composé  $\text{AlPO}_4$ , qui met en cause les vibrations du réseau cristallin (vibrations externes). La forme rhabdophane peut être décrite comme un polyèdre  $\text{LaO}_8$  lié à des groupements tétraédriques  $\text{PO}_4$  dans lesquels les liaisons P-O et La-O ont un caractère différent. Suivant la classification de Pauling, l'électronégativité est de 2,1 pour le cation  $\text{P}^{5+}$  et de 1,1 pour le cation  $\text{La}^{3+}$ . La liaison P-O possède un caractère covalent plus grand que la liaison La-O pour laquelle prédomine le caractère ionique. Pour cette raison, il est possible de supposer que la structure de  $\text{LaPO}_4$  est construite de tétraèdres  $\text{PO}_4^{3-}$  isolés par des cations  $\text{La}^{3+}$ . En accord avec ce modèle, outre les bandes caractéristiques des vibrations internes  $\text{PO}_4^{3-}$  dans le cristal, l'observation de bandes de vibration d'ions  $\text{La}^{3+}$  coordonnés au réseau  $\text{PO}_4$  est envisageable [ROK00]. Pour beaucoup d'oxydes, hydroxydes, phosphates et autres sels métal-oxoanion, la vibration d'élongation métal-oxygène est habituellement observée en dessous de  $400\text{ cm}^{-1}$ . En ce qui concerne les valeurs des vibrations d'élongation de type La-O, elles sont localisées dans la région de vibration autour de  $300\text{ cm}^{-1}$ , donc non visibles sur le spectre IR [ASS01]. Pour quelques composés, ces modes vibrationnels peuvent être observés dans le domaine  $700 - 800\text{ cm}^{-1}$  [NAK86]. Dans le cas du phosphate hydrogénophosphate de thorium (TPHP), un épaulement vers  $810\text{ cm}^{-1}$  a été attribué à la liaison Th-O [BRA01]. Des vibrations de type libérations associées aux liaisons métal- hydroxyde, M-OH ou M-OH<sub>2</sub>, de composés hydratés peuvent aussi intervenir dans les domaines  $600-800\text{ cm}^{-1}$  [FAR74]. L'épaulement vers  $687\text{ cm}^{-1}$  pourrait alors s'identifier à ce type de liaison.

Enfin, une dernière hypothèse dans l'attribution de ces épaulements, est la présence éventuelle de résidus de synthèse adsorbés à la surface de la poudre.

En spectrométrie Raman, dont le domaine d'étude s'étend jusqu'à  $170\text{ cm}^{-1}$ , on peut espérer observer les bandes vibrationnelles des liaisons cation-oxygène. Ainsi, sur le spectre Raman de l'orthophosphate de lanthane hydraté (figure II.4), le large pic vers  $220\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué à la vibration La-O mais ceci reste encore hypothétique. Il faudrait comparer avec d'autres cations pour lesquels le nombre d'onde serait modifié. Les nombres d'onde des bandes observées sont reportés dans le tableau II.5. Suivant les prédictions des modes internes selon le groupe d'espace du composé, Assaoudi prévoit 12 vibrations actives en Raman (seulement 6 en infrarouge) dont 4 coïncident dans les deux types de spectrométrie [ASS01]. Son spectre Raman est identique au nôtre et les valeurs des bandes de vibration sont semblables.

La cristallinité imparfaite de la poudre fait ressortir un important bruit de fond sur le spectre, au-delà de  $1400\text{ cm}^{-1}$  le spectre n'est pas traitable. On observe néanmoins les quatre modes de vibration caractéristiques des groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  où les bandes les plus intenses sont les vibrations symétriques  $\nu_1$  et  $\nu_2$ . La vibration qui correspond à un mode doublement dégénéré dans l'entité isolée ( $\nu_2$ ) est représentée par les deux bandes à  $407$  et  $464\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre Raman. L'épaulement observé vers  $990\text{ cm}^{-1}$  peut être associé à la vibration  $\nu_1$  ( $971\text{ cm}^{-1}$ ) dans le cas de la présence de liaisons P-O non équivalentes. Comme sur les spectres infrarouges, certains pics n'ont pas été clairement identifiés. Ces pics situés à  $375$  et  $500\text{ cm}^{-1}$  (repérés par un astérisque) ne sont pas pour autant attribués à des phosphates acides tels que  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Ces derniers, dans le cas d'apatites, possèdent des bandes vibrationnelles en spectrométrie Raman vers  $873$  et  $1003\text{ cm}^{-1}$  [PEN99]. Leur éventuelle présence dans la poudre n'a pu être mise en évidence par cette technique du fait de l'important bruit de fond sur le spectre et parce que ces vibrations sont de faible intensité. Selon Assaoudi, la forme rhabdophane de l'orthophosphate de dysprosium hydraté possède 4 bandes de vibration  $\nu_4$  et 3 pour la vibration  $\nu_2$ , qui se situent respectivement à  $637$ ,  $592$ ,  $549$ ,  $508$  et  $472$ ,  $432$ ,  $387\text{ cm}^{-1}$  [ASS00]. Par analogie, les nombres d'onde observés à  $500$  et  $375\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre Raman, pour l'orthophosphate de lanthane de type rhabdophane, peuvent correspondre aux modes de vibration  $\nu_4$  et  $\nu_2$ .

### II.2.1.3 - Analyse morphologique du précipité, texture, analyses élémentaires

La mesure de la surface spécifique est réalisée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller), en 8 points, à l'aide d'un appareillage Micromeritics ASAP 2010. La caractérisation est effectuée

après dégazage sous vide de la poudre à 100°C pendant plusieurs jours. La valeur de la surface est obtenue à partir de l'isotherme d'absorption d'un gaz à la température de l'azote liquide (77 K). Le gaz employé pour ces expérimentations est de l'azote (pour des surfaces spécifiques inférieures à 5 m<sup>2</sup>/g, l'utilisation de krypton est préférable). La nécessité de dégazer la poudre durant plusieurs jours révèle qu'elle possède une texture fine.

On trouve pour cette poudre :  $S_{\text{BET}} = 78,4 \pm 0,4 \text{ m}^2/\text{g}$

La morphologie et la texture de la poudre sont mises en évidence par microscopie électronique à balayage au moyen d'un appareil Philips XL30 (figure II.5). La préparation des échantillons nécessite préalablement une mise en suspension dans de l'acétone sous ultra-sons afin de briser les agglomérats et avoir une meilleure répartition des grains sur le porte-échantillon. Enfin, une métallisation à l'or des échantillons est réalisée afin de les rendre conducteurs.

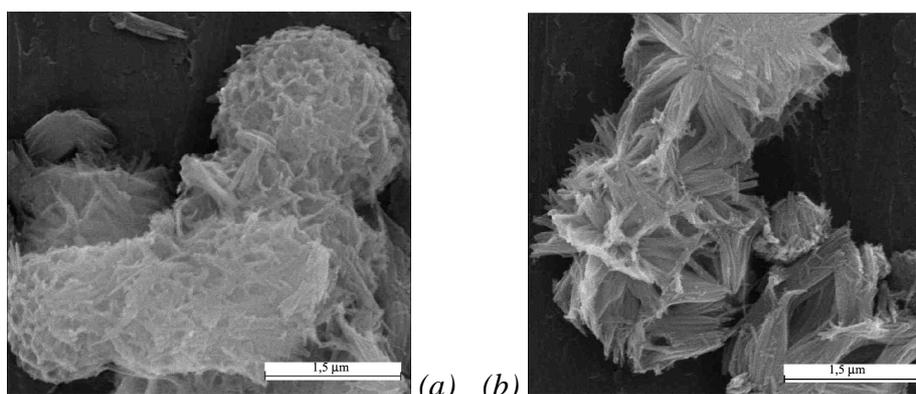


figure II.5 (a) et (b) Morphologie de la poudre observée par microscopie électronique à balayage.

La poudre est formée d'agglomérats sphériques constitués de fines aiguilles de quelques microns de long. Cette morphologie de type whiskers peut affecter le diffractogramme de rayons X laissant paraître une direction préférentielle. L'apparence agglomérée de la poudre est caractéristique de poudres obtenues par précipitation [SCH98].

La densité de la poudre est déterminée par pycnométrie à hélium. L'appareil est un AccuPyc 1330 V2.01 Micromeritics. Le pycnomètre permet de déterminer le volume d'une poudre donnée. Connaissant sa masse, on en déduit sa masse volumique. Le principe du pycnomètre à hélium repose sur la loi de Mariotte. Il s'agit de faire détendre un gaz (l'hélium) contenu dans un volume  $V_E$  à la pression  $P_1$  dans une cellule de volume  $V_C$  contenant la poudre. Le volume de la poudre est donné par la formule suivante :

$$V_P = V_C + V_E \left( 1 - \frac{P_1}{P_2} \right) \quad (\text{II.7})$$

$V_P$  volume de la poudre utilisée  
 $V_C$  volume de la cellule contenant la poudre  
 $V_E$  volume étalon  
 $P_1$  pression d'hélium dans  $V_E$  (imposée par le manipulateur)  
 $P_2$  pression dans  $V_E + V_C - V_P$

Les mesures sont réalisées dans une nacelle de volume 1,2656 cm<sup>3</sup> ce qui permet d'évaluer la densité à partir d'une masse de poudre d'environ 0,6 g. La valeur de la densité obtenue, nommée densité vraie, est une moyenne effectuée sur 10 mesures. Egale à  $3,90 \pm 0,05$ , la densité vraie est en dessous de la valeur théorique: 4,268, donnée par la fiche PDF 46-1439. Un léger écart est en général lié à des défauts de structures. Ce résultat peut suggérer aussi la présence de porosité fermée due à des agglomérats ou d'une autre phase, par exemple, des résidus de synthèse.

Des analyses élémentaires réalisées sur les poudres brutes par le service central d'analyse du CNRS (Vernaison) montrent qu'elles ont un rapport molaire La/P de  $0,92 \pm 0,04$ . Ceci indique que le composé est non stœchiométrique par rapport à la valeur théorique La/P = 1, ou alors qu'une seconde phase enrichie en phosphore est présente.

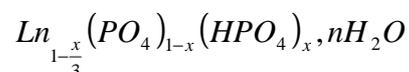
#### II.2.1.4 - Discussion

La synthèse en milieu aqueux, à partir d'acide phosphorique et de chlorure de lanthane en proportion équimolaire, permet d'obtenir un composé de type rhabdophane. Il s'agit de l'orthophosphate de lanthane hydraté de formule théorique LaPO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O. Le composé de morphologie fibreuse tend à former des agglomérats sphériques.

D'après la caractérisation par spectrométrie infrarouge, l'eau présente dans le composé est interstitielle, comme il a été suggéré par Hezel <sup>[HEZ67]</sup>. Sa présence n'a d'autre fonction que de stabiliser la structure. L'hydratation présente dans les tunnels du réseau cristallin peut être variable, pouvant entraîner une distorsion du réseau, ce qui expliquerait les différences d'intensité de pics observées en diffraction des rayons X par rapport aux intensités théoriques. Toutefois, la morphologie aciculaire des grains indique une croissance des cristaux dans une direction privilégiée, justifiant davantage les anomalies observées pour l'intensité du pic (003) en DRX.

Bien que le composé apparaisse monphasé par DRX, les analyses élémentaires ont montré une non stœchiométrie en lanthane ou phosphore (La/P ≈ 0,9). Comme semblent l'indiquer les analyses spectroscopiques, il est possible de faire l'hypothèse de la présence d'ions hydrogénophosphates. Ces ions pourraient être soit adsorbés en surface de la poudre de phosphate de lanthane (ce qui correspondrait à un excès de phosphore), soit partiellement substitués aux ions phosphates dans le

réseau cristallin (ce qui impliquerait un défaut de lanthane). Dans ce dernier cas, la formule envisagée par analogie avec les apatites phosphocalciques déficitaires en calcium pourrait être la suivante :



Ils pourraient également provenir de la présence de complexes résiduels de type  $[Ln(H_2O)_m(H_2PO_4)]^{2+}$  comme suggéré par Mélikov <sup>[MEL90.2]</sup> (cf. p.35).

L'étude ultérieure du comportement thermique des poudres devrait permettre de valider ces différentes hypothèses.

## II.2.2 - Influence de la température de synthèse

Cette partie est destinée à préciser l'influence de la température de synthèse et du temps de maturation. Dans la partie II.1.4, nous avons constaté que l'augmentation de la température permettait d'obtenir un rendement massique de poudre plus élevé. De même, le maintien du mélange en température et sous agitation favorisait ce rendement. Les différentes températures étudiées sont 30°C, 50°C, 70°C et 80°C. Les temps de maturation retenus sont 0 et 20 h. Mis à part ces paramètres de synthèse, tous les autres restent inchangés par rapport à la poudre de référence LaP Tamb précédemment caractérisée. Les synthèses seront annotées de la façon suivante : LaP T80h00 pour la synthèse réalisée en proportion stœchiométrique de réactifs, à 80°C (T80) sans temps de maturation (h00).

L'influence de la température de synthèse peut être révélée par la composition chimique et la morphologie de la poudre résultante, sa texture (surface spécifique, densité) et son état de cristallinité. Les conditions expérimentales utilisées pour ces caractérisations sont identiques à celles décrites précédemment.

### II.2.2.1 - Analyse de l'état de cristallisation des poudres par DRX

Les diffractogrammes représentés sur les figures II.6 et II.7 correspondent respectivement aux synthèses LaP T30h00, T50h00 et T80h00 (variation de la température sans temps de maturation) et LaP T30h20, T50h20 et T70h20 (variation de la température avec maintien en maturation durant 20 h).

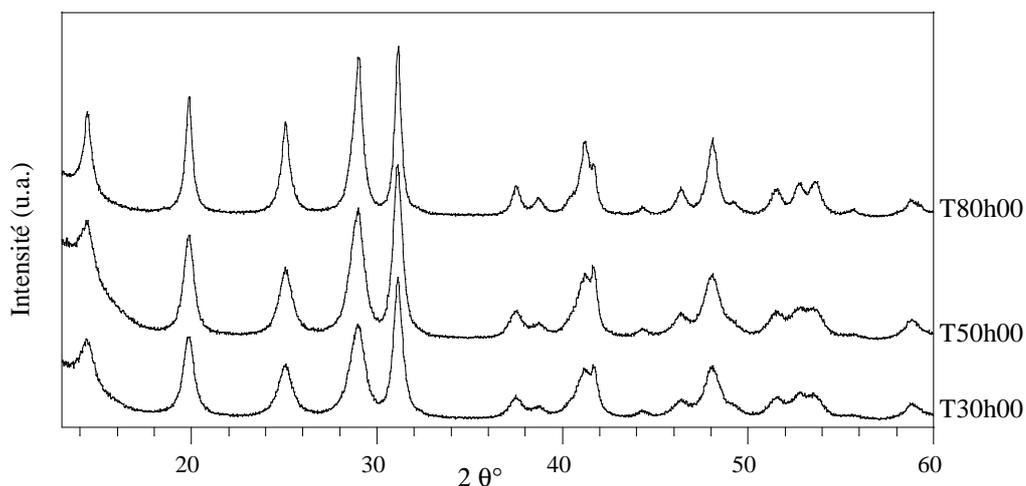


figure II.6 Diffractogrammes de poudres de type rhabdophane-La synthétisées à différentes températures, 30°C, 50°C et 80°C sans temps de maturation.

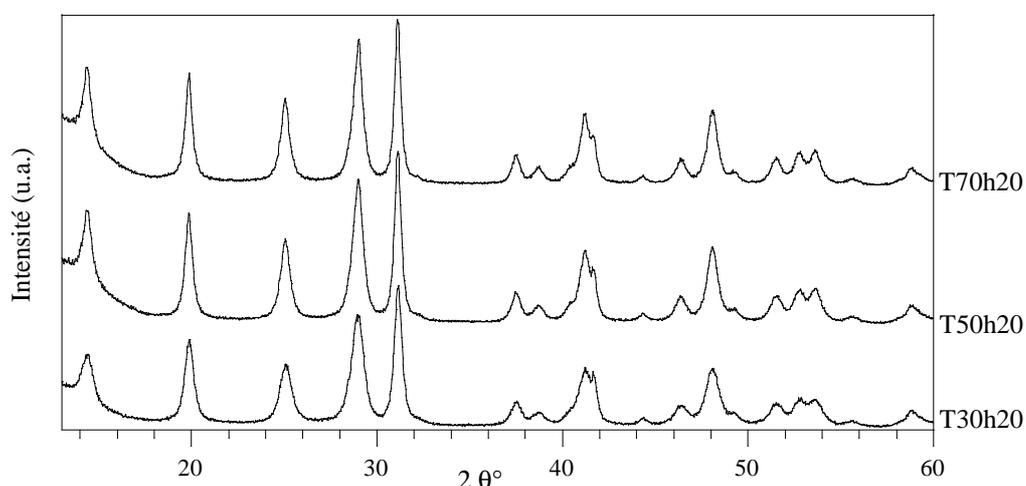


figure II.7 Diffractogrammes de poudres de type rhabdophane-La synthétisées à différentes températures, 30°C, 50°C et 70°C avec 20 heures de maturation.

Ces poudres sont toutes indexées avec la fiche PDF n°46-1439 correspondant à l'orthophosphate de lanthane hydraté de type rhabdophane-La. La température ne modifie pas la nature de la phase précipitée et l'application d'un temps de maturation, inférieur à une journée, non plus. Cependant, Hikichi a constaté dans des conditions opératoires plus longues l'apparition de la phase monazite anhydre (sous 50°C à pH = 0,5 au bout de 14 jours et dès 3 jours sous 90°C à pH = 0,5) <sup>[HIK78]</sup>.

La cristallinité des poudres monophasées semble évoluer en fonction de la température de synthèse. En effet, on constate que plus cette température est élevée meilleure est la définition du diagramme de diffraction, les pics s'affinent (figure II.6). Ce phénomène est particulièrement bien visible sur les trois pics situés dans le domaine angulaire 50° - 55°. Au bout de 20 heures de maintien à la température de synthèse, le degré de cristallinité semble également plus avancé (figure II.7). Une évolution de l'intensité de la raie (003) à  $2\theta = 41,7^\circ$  est également notable. Son intensité diminue

par rapport à celle des autres raies lorsque la température de synthèse est maintenue durant 20 heures ou lorsqu'elle est supérieure à 50°C. Cette évolution permet de se rapprocher du diffractogramme théorique de la poudre du fait de meilleurs réarrangements structuraux..

### II.2.2.2 - Analyse de la texture et de la morphologie des poudres

Le tableau II.7 rassemble les résultats des mesures caractérisant la texture et la morphologie des poudres. La surface spécifique tend à diminuer lorsque la température de synthèse augmente. En augmentant la température, on favorise les phénomènes de croissance granulaire par rapport à la nucléation <sup>[CHI91]</sup>. Par ailleurs, les valeurs de la densité vraie de ces poudres sont toutes inférieures à la densité théorique de l'orthophosphate de lanthane hydraté (4,268).

Références synthèse	Rendement synthèse	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Densité vraie ± 0,5	Observations MEB
T30h00	66 %	76,7 ± 0,5	3,85	Grains sphériques constitués de fines aiguilles.
T50h00	80 %	55,1 ± 0.2	3,98	Idem, avec des grains +/- sphériques.
T80h00	≈ 100 %	64,5 ± 0,6	3,91	Gros agglomérats > 50µm, constitués de fibres courtes enchevêtrées.
T30h20	91 %	74,6 ± 0.2	4,04	Agglomérats de tailles très hétérogènes.
T50h20	≈ 100 %	68,8 ± 0.3	3,98	Gros agglomérats > 50µm, constitués de fibres courtes enchevêtrées.
T70h20	≈ 100 %	63,6 ± 0.4	NR	NR

tableau II.7 Rendement de réaction, surface spécifique et densité des poudres selon la température et le temps de maturation lors de la synthèse, NR : mesure non réalisée.

L'observation de la morphologie des poudres peut expliciter ces résultats. Les poudres obtenues sans temps de maturation (exceptée la poudre LaP T80h00) ont un aspect très aéré alors que les autres présentent un aspect plus compact et granuleux. Les micrographies des différentes poudres représentées sur la figure II.8 montrent une évolution de la morphologie selon la température et le temps de maturation. Quelle que soit la température appliquée, l'aspect des poudres est de type fibreux. Ces fibres courtes, longues de quelques microns et regroupées en amas sphériques (figures II.8 a, b et c), s'agglomèrent d'autant plus que la température est élevée (figures II.8 e, f et h). On retrouve ce phénomène lorsque la poudre a été maintenue en température durant 20 h, même à 30°C (figures II.8 d et g).

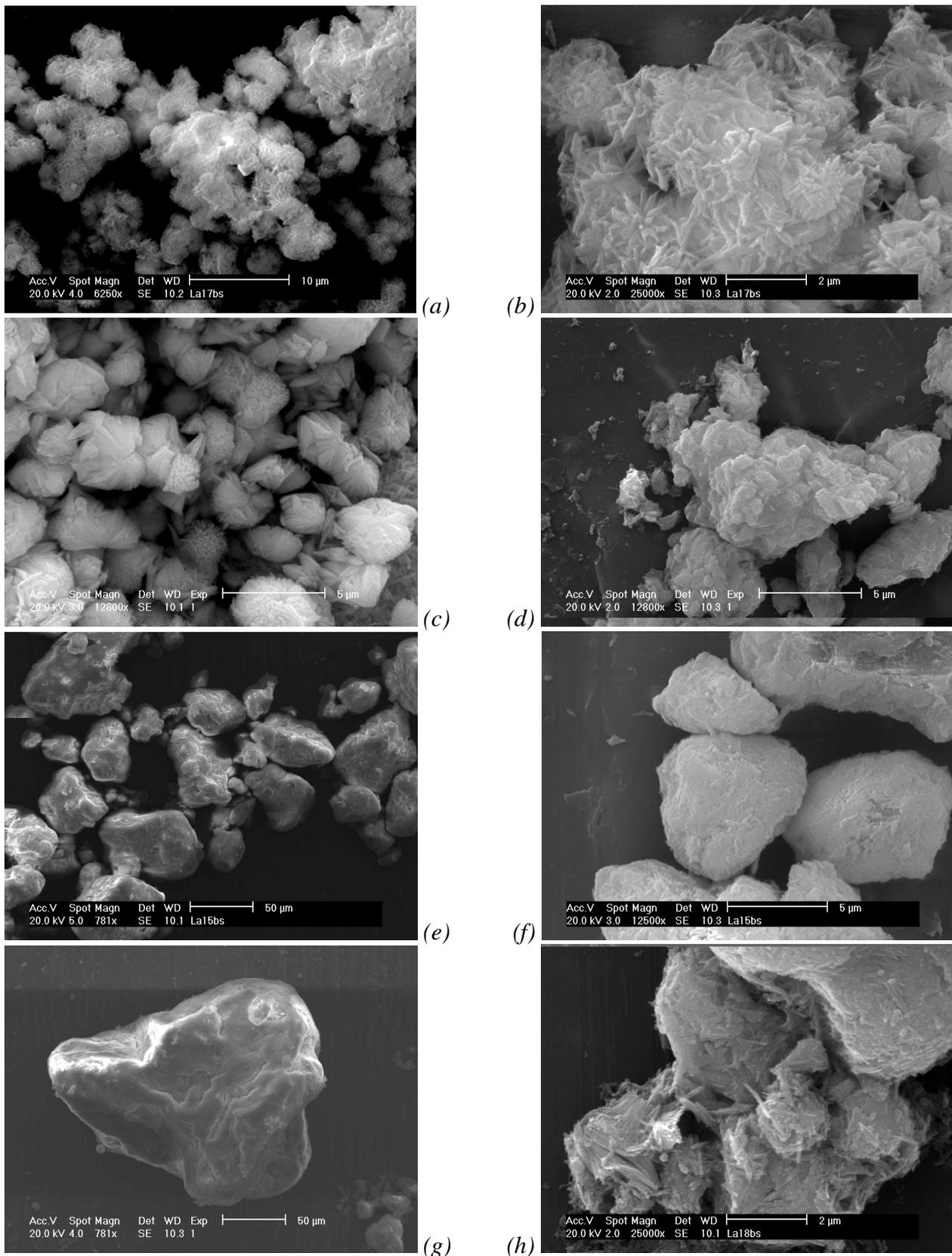


figure II.8 MEB : morphologie des poudres de type rhabdophane-La synthétisées à différentes températures : (a) et (b) LaPT30h00, (c) LaP T50h00, (d) LaPT30h20, (e) et (f) LaP T80h00, (g) et (h) LaP T50h20.

On peut expliquer l'apparition d'amas sphériques fibreux par un phénomène de croissance

colonnaire multidirectionnel qui se développe autour d'un nucléi. L'étape de vieillissement qui suit, engendre la formation d'agglomérats. On peut supposer que l'agitation de la solution lors de la synthèse crée un phénomène d'érosion sur ces agglomérats qui leur confère des formes arrondies. La taille des agglomérats est dans l'ensemble très variée de quelques microns à plus d'une centaine de microns.

### II.2.2.3 - Discussion

L'augmentation de la température de synthèse et du temps de maturation conduisent à un meilleur rendement de la réaction en quantité de poudre et à une légère évolution de la surface spécifique. La densité apparente qui dépend de l'état de cristallisation et des défauts de structure révèle une faible cristallinité de la poudre ou la présence d'autres constituants tels des résidus de synthèse. Par contre, une évolution considérable de la morphologie des poudres est visible. Elles semblent s'agglomérer de plus en plus avec l'augmentation de la température ou avec la durée de maturation. Ces agglomérats plus ou moins arrondis peuvent mesurer jusqu'à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ces caractéristiques ont été aussi observées dans le cadre de synthèses d'hydroxyapatite <sup>[BER99]</sup>.

L'étape de séchage du précipité semble avoir aussi une importance d'après des études récentes de Schwarz <sup>[SCH98]</sup>. La taille des grains augmente par agglomération durant le séchage du précipité. A partir d'analyses granulométriques, il a montré qu'après séchage 23% de la répartition se situe entre 2  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ , alors que pour les poudres fraîchement précipitées, humides, la répartition granulométrique se concentre entre 250 nm et 1  $\mu\text{m}$ .

### II.2.3 - Influence de la nature du réactif phosphaté et du pH de la solution

Cette partie de l'étude porte sur l'influence du pH de synthèse sur la nature des précipités. Les pH retenus sont fixés à 3 et 9. Les poudres sont synthétisées à partir de réactifs en proportion stœchiométrique ( $\text{La/P} = 1$ ), à 30°C, sans temps de maturation. La poudre de référence est celle synthétisée en milieu acide, sans contrôle de pH, LaP T30h00. L'acide phosphorique n'étant pas utilisable en milieu basique, l'hydrogénophosphate diammonium a été choisi pour la synthèse réalisée à pH 9. La caractérisation des nouvelles poudres référencées LaP pH3 et LaP pH9 a été essentiellement effectuée par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et microscopie électronique à balayage.

### II.2.3.1 - Analyse qualitative des phases par DRX

Les diffractogrammes représentés sur la figure II.9, ont été indexés avec la fiche PDF n°46-1439, les poudres sont de structure rhabdophane-La. Les poudres synthétisées en présence d'ammoniaque (LaP pH3, LaP pH9) sont moins bien cristallisées que la poudre de référence comme l'atteste la mauvaise définition des pics de diffraction de ces précipités. Leur surface spécifique est plus élevée et leur densité vraie est plus faible que celle de la poudre de référence (tableau II.8)

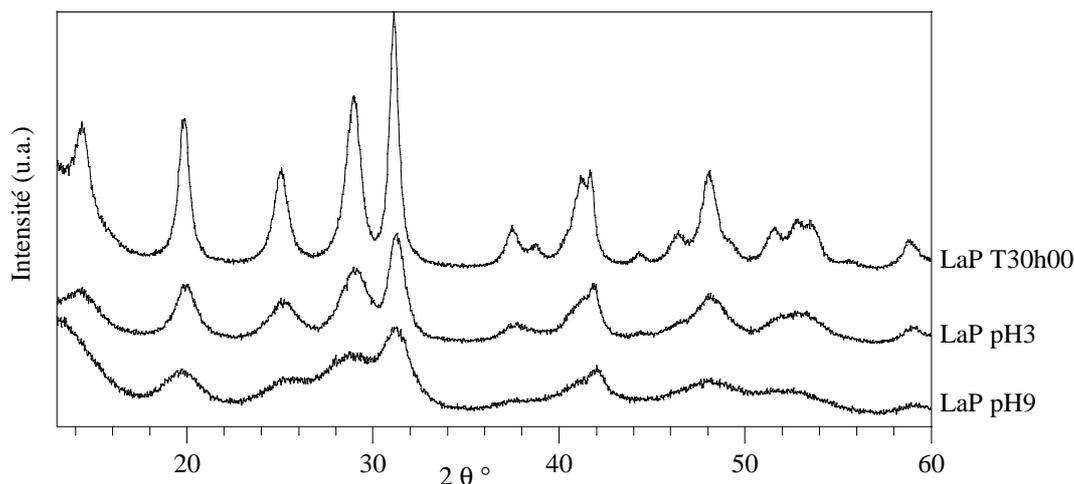


figure II.9 Diffractogrammes des poudres synthétisées à différents pH.

Référence poudre	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Densité vraie
LaP T30h00	$76.7 \pm 0,5$	$3.85 \pm 0,5$
LaP pH3	$97,6 \pm 0,5$	$3.59 \pm 0,5$
LaP pH9	$80,2 \pm 0,7$	$3.28 \pm 0,5$

tableau II.8 Evolution de la surface spécifique et de la densité des précipités en fonction du pH.

### II.2.3.2 - Analyse des groupements ioniques par spectrométrie infrarouge

Les résidus ammoniaqués se distinguent bien par spectrométrie infrarouge. L'ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  présente seulement deux bandes actives en infrarouge :

- $\nu_3$  dont le nombre d'onde se situe vers  $3140 \text{ cm}^{-1}$ . Sa définition est atténuée par la présence de l'eau structurale.
- $\nu_4$ , bande caractéristique dont le nombre d'onde est  $1400 \text{ cm}^{-1}$ .

Sur les spectres de vibration des poudres (figure II.10), l'épaule vers  $1450 \text{ cm}^{-1}$  et la bande aux environs de  $3100 \text{ cm}^{-1}$  suggèrent la présence d'ions ammonium comme résidus de synthèse. Ces bandes, plus intenses dans la poudre synthétisée à pH basique (LaP pH9), révèlent la présence d'une

quantité plus importante d'ions ammonium. Mais cela ne modifie en rien la nature du phosphate de lanthane précipité, les spectres sont caractéristiques de la forme rhabdophane.

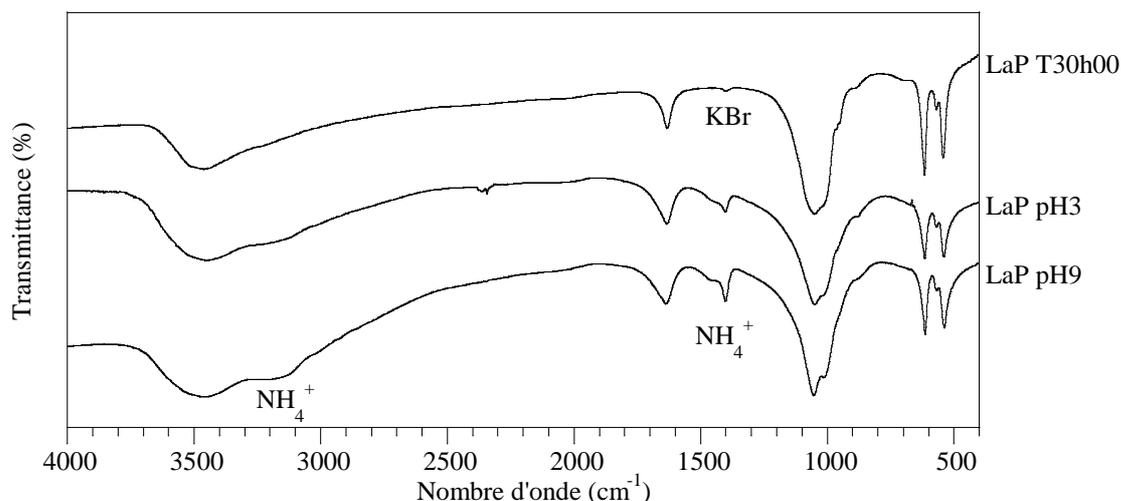


figure II.10 Spectres infrarouges des poudres de type rhabdophane-La synthétisées avec contrôle du pH : LaP pH3, LaP pH9 et sans contrôle du pH : LaP T30h00.

### II.2.3.3 - Analyse morphologique des précipités

Quel que soit le pH, les précipités se présentent sous forme d'agglomérats (figure II.11). La morphologie fibreuse des cristaux qui est visible sur les poudres synthétisées à partir d'acide phosphorique sans ajout d'ammoniaque (cf. figures II.8 a et b) n'est plus observée.

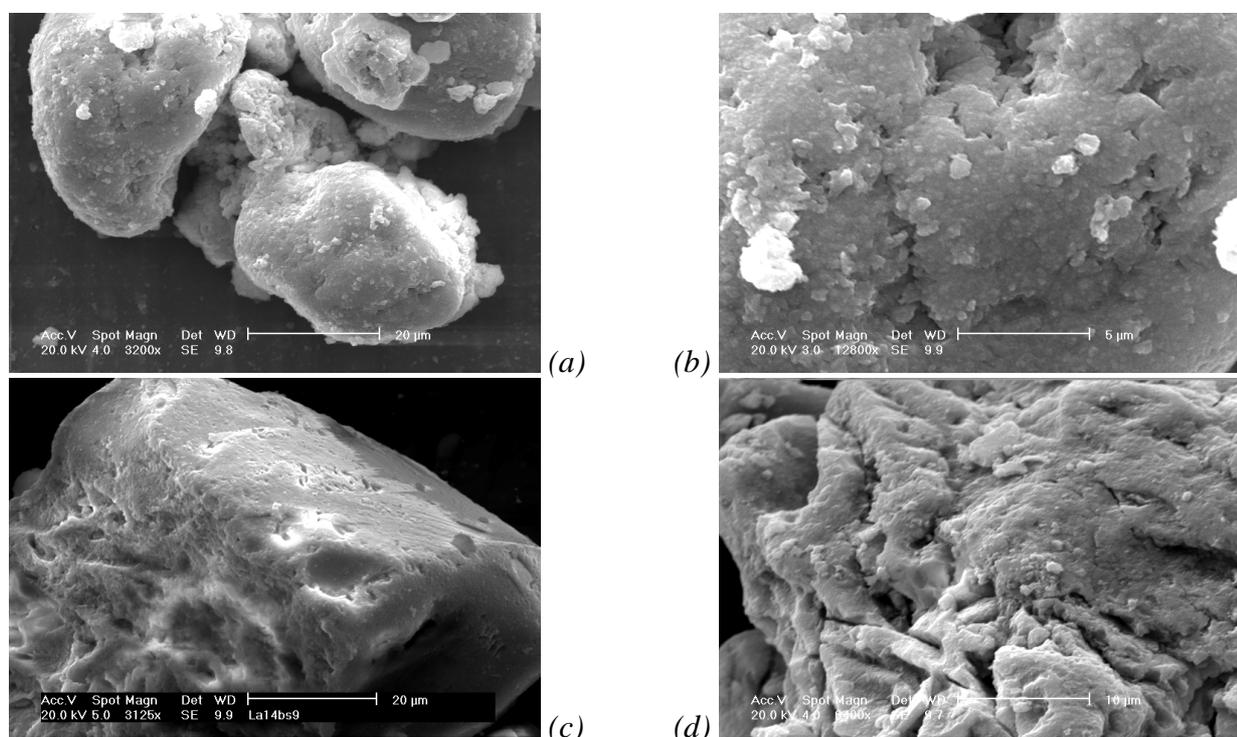


figure II.11 Morphologie des poudres de type rhabdophane-La synthétisées à différents pH : (a) et (b) LaP pH3, (c) et (d) LaP pH9.

### II.2.3.4 - Discussion

Le contrôle du pH par ajout d'ammoniaque ou d'un réactif phosphaté basique permet d'obtenir des poudres de type rhabdophane de plus grande surface spécifique que celle des poudres synthétisées sans ajout de base mais se présentant sous forme d'agglomérats hétérogènes de grande taille, supérieure à 20  $\mu\text{m}$ . La présence d'ammoniaque engendre une faible cristallinité et la présence de résidus de synthèse en quantité croissante, ce qui se traduit par les valeurs de densité vraie d'autant plus petites.

Pour Guo, les paramètres critiques dans la formation des orthophosphates de terres rares en suspension sont la concentration des réactifs et le pH <sup>[GUO96]</sup>. Il propose qu'un pH élevé conduit à une déstabilisation et à la coagulation des particules en suspension.

### II.2.4 - Influence de l'écart à la stœchiométrie des réactifs

L'influence de la stœchiométrie des réactifs a été évaluée sur des poudres précipitées à température ambiante pour des rapports molaires en réactifs  $\text{La/P} = 2$  et  $1/3$ . Les concentrations des solutions utilisées pour ces stœchiométries sont les suivantes :

- $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  : 0,4 M ; 500 ml (LaP 2:1) et 0,2 M ; 500 ml (LaP 1:3)
- $\text{H}_3\text{PO}_4$  : 0,2 M ; 500 ml (LaP 2:1) et 0,6 M ; 500ml (LaP 1:3)

La comparaison des nouveaux précipités se fait par rapport à la poudre LaP  $T_{\text{amb}}$  où  $\text{La/P} = 1$ , les autres paramètres de synthèse sont identiques à ceux utilisés pour cette poudre de référence.

#### II.2.4.1 - Analyse qualitative des phases par DRX

L'analyse par DRX (figure II.12) révèle qu'il s'agit de poudres monophasées de type rhabdophane,  $\text{LaPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Parmi les trois diffractogrammes celui de LaP 2:1 semble être le moins bien défini. La poudre est donc moins bien cristallisée que les poudres LaP 1:3 et LaP  $T_{\text{amb}}$ . Ce phénomène se distingue nettement dans le domaine angulaire  $35^\circ - 55^\circ$ . Pour les trois diffractogrammes le pic (003) à  $2\theta = 41,7^\circ$  présente une intensité relative plus importante que la valeur théorique.

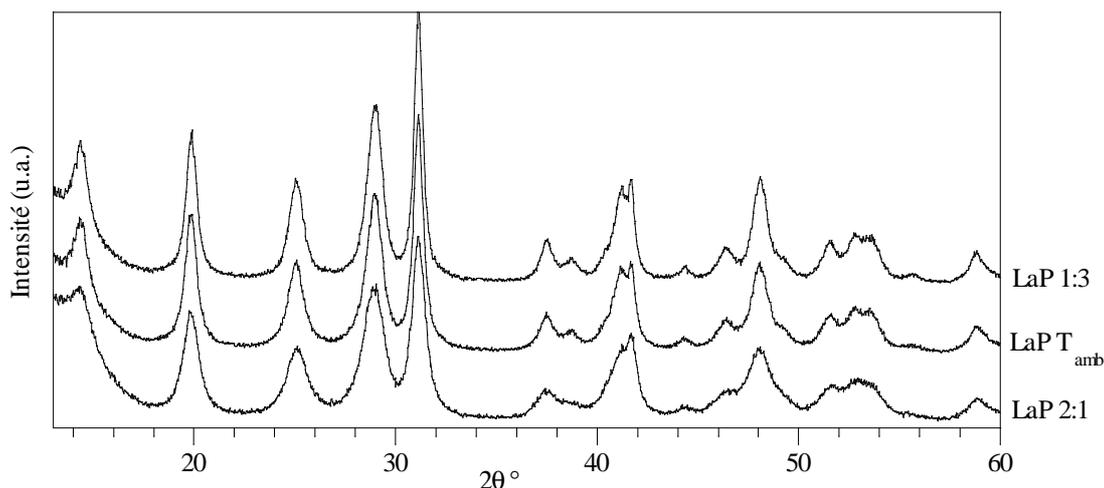


figure II.12 Diffractogrammes des poudres synthétisées avec différents rapports molaires des réactifs.

#### II.2.4.2 - Analyse des groupements ioniques par spectrométrie infrarouge

L'analyse par spectrométrie infrarouge ne révèle pas la présence de groupements autres que  $\text{PO}_4^{3-}$  (figure II.13).

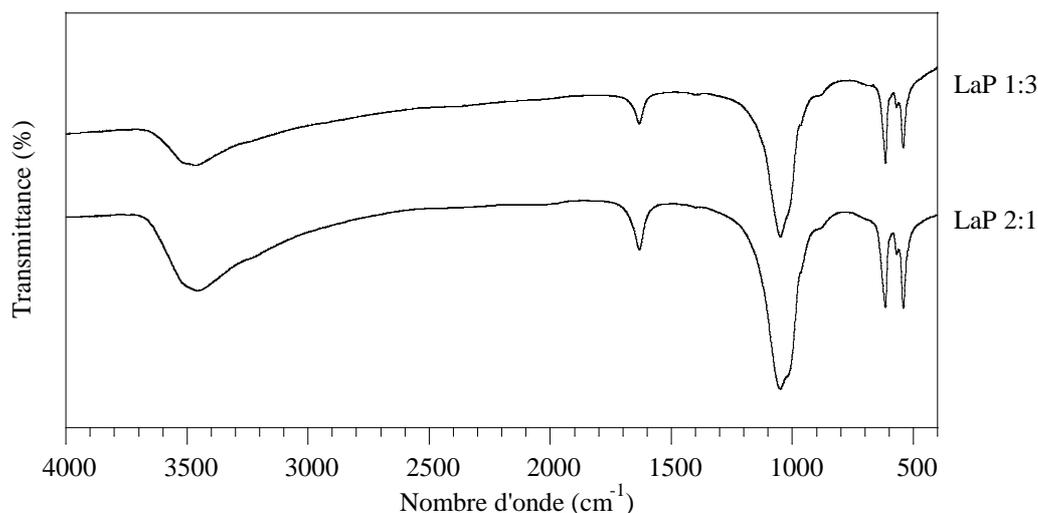


figure II.13 Spectres infrarouges des poudres synthétisées avec différents rapports molaires des réactifs.

#### II.2.4.3 - Analyse de la texture et de la morphologie des poudres

La faible cristallinité de la poudre LaP 2:1 observée par diffraction des rayons X est confirmée par une densité nettement inférieure à celle de la poudre LaP 1:3 (tableau II.9). L'augmentation de la quantité de réactif phosphaté s'associe à des valeurs croissantes de la densité vraie et décroissantes de la surface spécifique des précipités.

Référence poudre	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Densité vraie
LaP 2:1	80,6 +/- 0,6	3,77 ± 0,5
LaP Tamb	78,4 +/- 0,4	3,90 ± 0,5
LaP 1:3	67,5 +/- 0,4	4,08 ± 0,5

tableau II.9 Surface spécifique et densité des poudres en fonction du rapport molaire La/P des réactifs.

Toutefois, l'observation de la morphologie des poudres ne permet pas de corréler ces résultats. La poudre LaP 2:1 se présente sous forme de grains hétérogènes de diamètre moyen de 2  $\mu\text{m}$  (figure II.14 a). Ces grains peuvent constituer des agglomérats de plusieurs dizaines de microns (figure II.14 b). La poudre LaP 1:3 se présente essentiellement sous forme d'agglomérats apparemment moins compacts car on distingue en surface l'assemblage des grains (figures II.14 c et d).

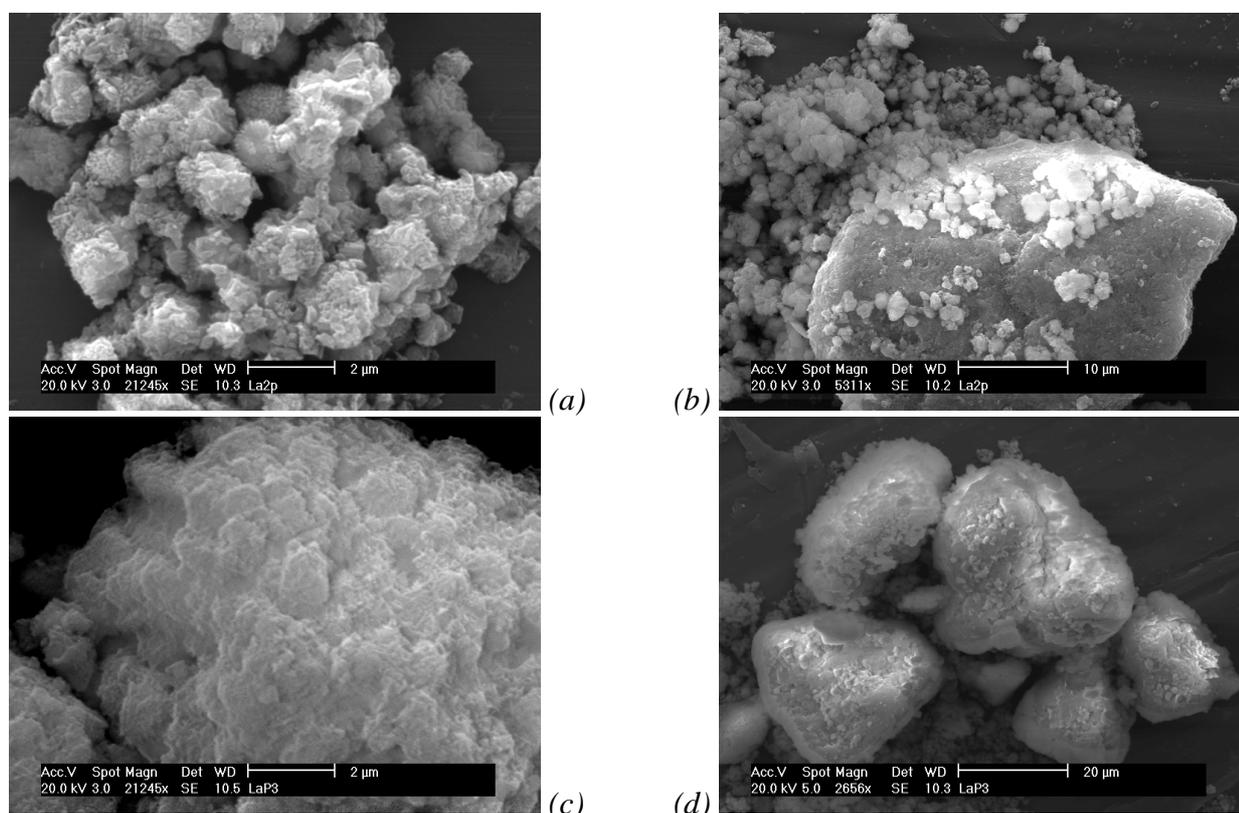


figure II.14 Microstructure des poudres LaP 2:1 (a) et (b) et LaP 1:3 (c) et (d).

#### II.2.4.4 - Discussion

En solution, il se forme le composé le plus stable qui n'est autre que l'orthophosphate de lanthane hémihydrate  $\text{LaPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . L'excédent de réactifs, que ce soit un excès de lanthane (pour LaP 2:1) ou de phosphate (pour LaP 1:3), semble être éliminé au lavage. En effet, une analyse élémentaire effectuée sur la poudre LaP 2:1 a révélé qu'elle possédait un rapport molaire La/P =  $0,93 \pm 0,4$ .

Cette valeur est similaire à celles obtenues pour les poudres synthétisées avec  $\text{La/P} = 1$ . Le rapport molaire des réactifs  $\text{La/P}$ , en milieu aqueux, ne semble donc en aucun cas influencer la composition finale de la poudre.

Dans l'ensemble, la morphologie des poudres est identique à celle de référence ( $\text{La/P} = 1$ ) bien que l'aspect fibreux des cristaux soit beaucoup moins facilement observable sur les micrographies. La poudre se présente toujours sous forme plus ou moins agglomérée.

### II.3 - Conclusion

La synthèse en milieu aqueux conduit à des poudres de type rhabdophane  $\text{LaPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  et ce quels que soient la température, le pH ou la stœchiométrie en réactifs. Toutefois, ces poudres ont des caractéristiques qui varient sensiblement selon les conditions de synthèse.

La température et la durée de maturation vont influencer le rendement de la précipitation et conduisent à une légère amélioration de la cristallinité des poudres lorsqu'elles augmentent. En moyenne, les poudres tendent vers une surface spécifique de l'ordre de  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ , ce qui est confirmé dans la littérature <sup>[ONO02]</sup>.

L'ajout d'ammoniaque abaisse la cristallinité de la poudre. De plus, cet ajout engendre la présence de résidus de synthèse qui pourront avoir une influence lors des traitements thermiques ultérieurs.

Le rapport molaire des réactifs ( $\text{La/P}$ ) n'a pas d'influence sur la composition des précipités. Le composé précipité le moins soluble est la phase rhabdophane.

Globalement, le rapport molaire en éléments  $\text{La/P}$  des poudres est voisin de 0,9. Cet écart à la stœchiométrie théorique est dû à la présence d'ions hydrogénophosphates soit substitués aux phosphates dans la structure de la rhabdophane, soit plus probablement adsorbés en surface de la poudre.

La morphologie des particules dépend des conditions de synthèse et de maturation. Les poudres sont composées de cristallites ou whiskers plus ou moins agglomérés. Ces poudres ne semblent pas utilisables directement. En effet, elles vont d'une part, subir une transformation structurale en monazite avec perte d'eau et d'autre part, la présence d'agglomérats risque de favoriser le grossissement granulaire au dépend de la densification lors d'un frittage. Il est possible d'envisager de broyer la poudre. D'après Nariai et Hikichi, le broyage, sans traitement thermique préalable, peut engendrer la transformation en monazite <sup>[NAR85; HIK89]</sup>. Cependant, il s'agit d'un cas extrême car plusieurs jours sont nécessaires pour obtenir la transformation.

Les caractéristiques des poudres synthétisées dépendent du choix des matières premières, de la vitesse de précipitation, du mode de décantation de la suspension et du séchage des particules. Cependant, le point important reste la présence de résidus de synthèse et/ou les éventuelles espèces adsorbées à la surface des poudres (ions hydrogénophosphates) qui peuvent intervenir lors de traitements thermiques ultérieurs.

## II.4 -Références bibliographiques : chapitre II

[ASS01] ASSAAOUDI, H., ENNACIRI, A., et al. (2001). *Vibrational spectra of hydrated rare earth orthophosphates*. *Vibrational Spectroscopy* **25**: 81-90.

[ASS00] ASSAAOUDI, H., ENNACIRI, A., et al. (2000). *Gadolinium orthophosphate weinschenkite type and phase change in rare earth orthophosphates*. *Phase Transitions* **72**: 1-13.

[BER99] BERNARD, L. (1999). *Maîtrise des caractéristiques des particules dans la chaîne précipitation - séchage. Cas des hydroxyapatites*. Thèse de doctorat: 166 pages. INP Toulouse.

[BRA01] BRANDEL, V., DACHEUX, N., et al. (2001). *Hydrothermal synthesis and characterization of the thorium phosphate hydrogenphosphate, thorium hydroxide phosphate and dithorium oxide phosphate*. *Journal of solid state chemistry* **159**: 139-148.

[BRA02] BRANDEL, V. and GENET, M. (2002). "Observations sur le comportement en solutions concentrées des mélanges: acide phosphorique - cations métalliques." c. personnelle. IPN-Université Paris XI.

[BRA90] BRANDEL, V., IROULART, G., et al. (1990). *Gel et xérogel de phosphate de thorium*. *New Journal of Chemistry* **14**: 113-120.

[BYR86] BYRAPPA, K. (1986). *Preparative methods and growth of rare earth phosphates*. *Prog. Crystal Growth and Charact.* **13**: 163-196.

[CHI91] CHIRKST, D. E., MELIKHOV, I. V., et al. (1991). *Forms of lanthanide crystallization from wet-process*. *Russian Journal of Applied Chemistry* **64**(12): 2411-2415.

[DON67] DONALDSON, J. D., HEZEL, A., et al. (1967). *The hydrated phosphates of dysprosium and holmium*. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**: 1239-1242.

[FAR74] FARMER, V. C. (1974). *The infrared spectra of minerals*. London, Editions Mineralogical Society. 534 pages

[GUO96] GUO, Y., WOZNICKI, P., et al. (1996). *Sol-gel synthesis of microcrystalline rare-earth orthophosphates*. *Journal of Materials Research* **11**(3): 639-649.

[HEZ66] HEZEL, A. and ROSS, S. D. (1966). *Forbidden transitions in the infra-red spectra of tetrahedral anions-III. Spectra-structure correlation in perchlorates, sulphates and phosphates of the formula  $MXO_4$* . *Spectrochimica Acta* **22**: 1949-1961.

[HEZ67] HEZEL, A. and ROSS, S. D. (1967). *X-ray powder data and cell dimensions of some rare earth orthophosphates*. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**: 2085-2089.

[HIK78] HIKICHI, Y., HUKUO, K., et al. (1978). *Synthesis of rare-earth orthophosphates*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **51**(12): 3645-3646.

- [HIK89] HIKICHI, Y., SASAKI, T., et al. (1989). *Mechanochemical changes of weinschenkite-type  $RPO_4 \cdot 2H_2O$  ( $R = Dy, Y, Er$  or  $Yb$ ) by grinding and thermal reactions of the ground specimens*. Journal of the American Ceramic Society **72**(6): 1073-1076.
- [JOL94] JOLIVET, J.-P. (1994). *De la solution à l'oxyde*. Paris, Interéditions et CNRS éditions. 387 pages
- [KET99] KETTLE, S. F. (1999). *Physico-chimie inorganique*. Paris, Bruxelles, Editions De Boeck Université. 489 pages
- [KIN94] KING, R. B. (1994). *Encyclopedia of inorganic chemistry*. Chichester, Editions John Wiley & Sons. **7**: 4817 pages.
- [LOG98] LOGAN, S. (1998). *Introduction à la cinétique chimique*. Paris, Editions Dunod. 240 pages
- [MEL90.2] MELIKHOV, I. V., CHIRKST, D. E., et al. (1990). *Certain feature of crystallization of cerium (III) phosphate from phosphate solutions*. Russian Journal of Applied Chemistry **63**(9): 1886-1889.
- [NAK86] NAKAMOTO, K. (1986). *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. New York, Editions J. Wiley and Sons. 484 pages
- [NAR85] NARIAI, H., MOTOOKA, I., et al. (1985). *Mechanochemical changes of neodymium phosphates by grinding*. Bulletin of the Chemical Society of Japan **58**: 379-380.
- [ONO02] ONODA, H., NARIAI, H., et al. (2002). *Formation and catalytic characterization of various rare earth phosphates*. Journal of Materials Chemistry **12**: 1754-1760.
- [PEN99] PENEL, G., LEROY, N., et al. (1999). *Qualitative and quantitative investigation of calcium phosphate of biological interest by Raman microspectrometry*. Recent Res. Devel. Applied Spectroscopy **2**: 137-146.
- [PET71] PETROV, K. I., KIRILLOV, Y. B., et al. (1971). *Infrared spectroscopic study of praseodymium, Samarium and Ytterbium orthophosphates*. Russian Journal of Inorganic Chemistry **16**(7): 970-973.
- [PET63] PETUSHKOVA, S. M. and TANANAIEV, I. V. (1963). *Gadolinium phosphates*. Russian Journal of Inorganic Chemistry **8**(5): 552-555.
- [RAY99] RAYNAUD, S. (1999). *Synthèse, frittage et propriétés mécaniques de phosphates de calcium dans le système hydroxyapatite-phosphate tricalcique*. Thèse de doctorat: 181 pages. Université de Limoges.
- [ROK00] ROKITA, M., HANDKE, M., et al. (2000). *The  $AlPO_4$  polymorphs structure in the light of Raman and IR spectroscopy studies*. Journal of Molecular Structure **555**: 351-356.
- [SCH98] SCHWARZ, L., KLOSS, M., et al. (1998). *Investigations of alkaline rare earth orthophosphates  $M_3RE(PO_4)_2$* . Journal of Alloys and Compounds **275-277**: 93-95.
- [TAN63.2] TANANAIEV, I. V. and CHUDINOVA, N. N. (1963). *Reaction of gallium chloride with phosphate ions*. Russian Journal of Inorganic Chemistry **8**(5): 558-563.
- [TAN63.1] TANANAIEV, I. V. and VASIL'eva, V. P. (1963). *Lanthanum phosphates*. Russian Journal of Inorganic Chemistry **8**(5): 555-558.

## III - Comportement thermique des poudres

L'étude de la stabilité thermique des poudres d'orthophosphate de terres rares est nécessaire pour la mise en évidence des transformations cristallines et pour une meilleure compréhension des transferts de matière mis en jeu au cours du frittage. Dans un premier temps, l'évolution de la structure cristalline sera suivie par diffraction des rayons X en température et par spectrométries infrarouge et Raman. Des analyses thermogravimétriques couplées à des analyses thermiques différentielles (ATD-ATG) permettront de compléter les études structurales. Ces études sont menées sur les poudres d'orthophosphates de lanthane « brutes de synthèse » caractérisées précédemment. L'étude générale portera sur le composé élaboré dans les conditions de synthèse les plus simples : LaP Tamb. Elle sera suivie d'une approche comparative pour caractériser l'influence des différents paramètres de synthèse sur le comportement thermique des poudres.

### III.1 - Stabilité thermique de la poudre de référence

#### III.1.1 - Evolution structurale par DRX en température

##### Appareillage

L'évolution structurale des poudres est suivie par diffraction des rayons X programmée en température dans le domaine 20°C-1100°C sous air. L'enregistrement des diffractogrammes s'effectue à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 équipé d'un four haute température (Anton Paar HKT10) et d'un détecteur à position Elphyse (ouverture de 14°). Le support de chauffage est en platine et la vitesse de chauffe est de 10°C/mn. Les diffractogrammes sont enregistrés après stabilisation de 10 minutes aux différentes températures choisies. Après une descente rapide en température, un diffractogramme au retour à la température ambiante est également effectué afin de détecter la réversibilité des transformations.

### Résultats

Les diffractogrammes de la poudre LaP  $T_{amb}$  à différentes températures sont représentés sur la figure III.1. La poudre initiale est de type rhabdophane (PDF n°46-1439) comme il a été décrit dans le chapitre précédent. A partir de 600°C, la phase monazite apparaît, caractérisée par la raie évasée vers  $2\theta \approx 34^\circ$ , indexée avec la fiche PDF n°32-0493. La phase rhabdophane semble avoir disparu dès 650°C laissant place à la phase monazite seule. Au fur et à mesure de l'élévation de la température, les pics de diffraction de la monazite s'affinent, indiquant une évolution de l'état de cristallisation de la phase haute température. Cette dernière ne semble bien cristallisée qu'à partir de 900°C, température à laquelle tous les raies de diffraction de la monazite sont clairement identifiables. Le changement de phases est irréversible comme on peut le constater sur le diffractogramme enregistré après retour à la température ambiante, sur lequel seule la phase monazite est détectée.

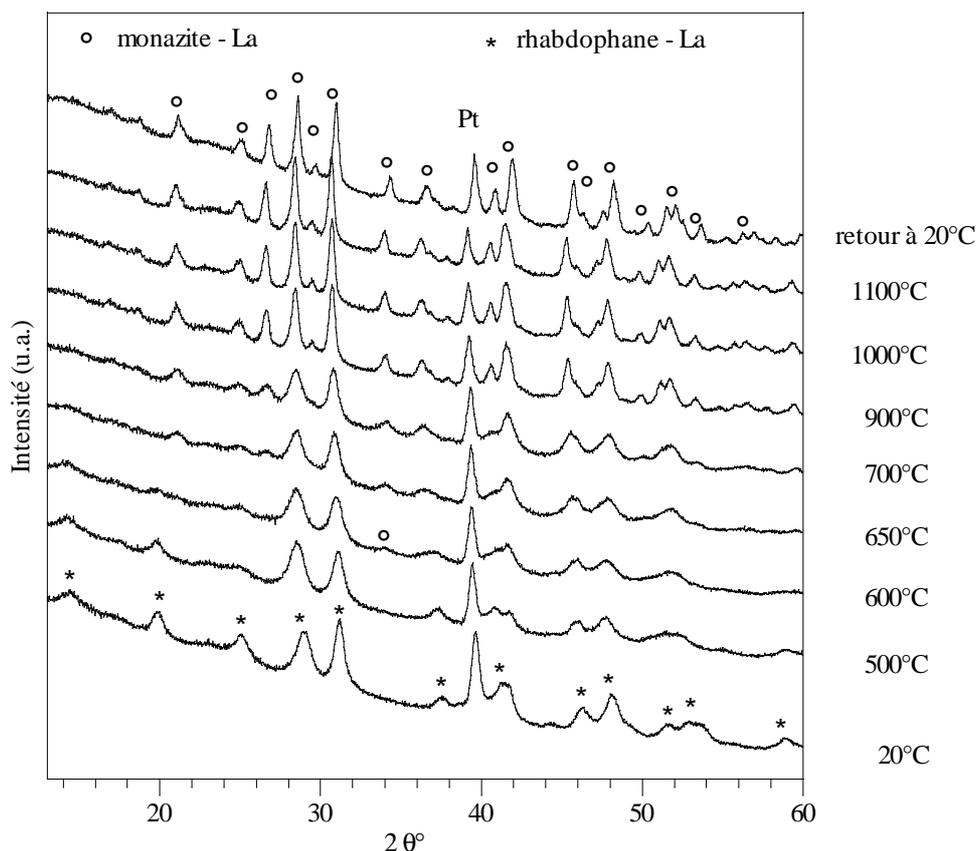


figure III.1 Diffractogrammes de la poudre LaP  $T_{amb}$  réalisés à différentes températures.

La diffraction des rayons X à température élevée permet d'appréhender qualitativement la cinétique de transformation des orthophosphates de terres rares de type rhabdophane en monazite. Elle donne une bonne estimation de la température à laquelle se produit le changement de phases. Toutefois, cette méthode n'est pas assez précise pour déterminer la présence (ou non) d'une phase en quantité

très minoritaire, car les poudres, initialement peu cristallisées et qui subissent une transformation structurale, donnent des diffractogrammes aux pics larges. Il est donc également nécessaire de réaliser des DRX sur des poudres préalablement calcinées à diverses températures selon un temps de calcination approprié. Les températures de calcination utilisées sont les suivantes : 500°C, 600°C, 800°C, 900°C, 1000°C et 1100°C durant un palier isotherme de 2 heures, une vitesse de montée en température de 10°C/mn et de 30°C/mn en descente. Les diffractogrammes résultants sont regroupés sur la figure III.2. Ils ont été enregistrés dans un domaine angulaire 16° - 46° en  $2\theta$ , avec un pas de 0,04° et un temps d'acquisition de 10 secondes.

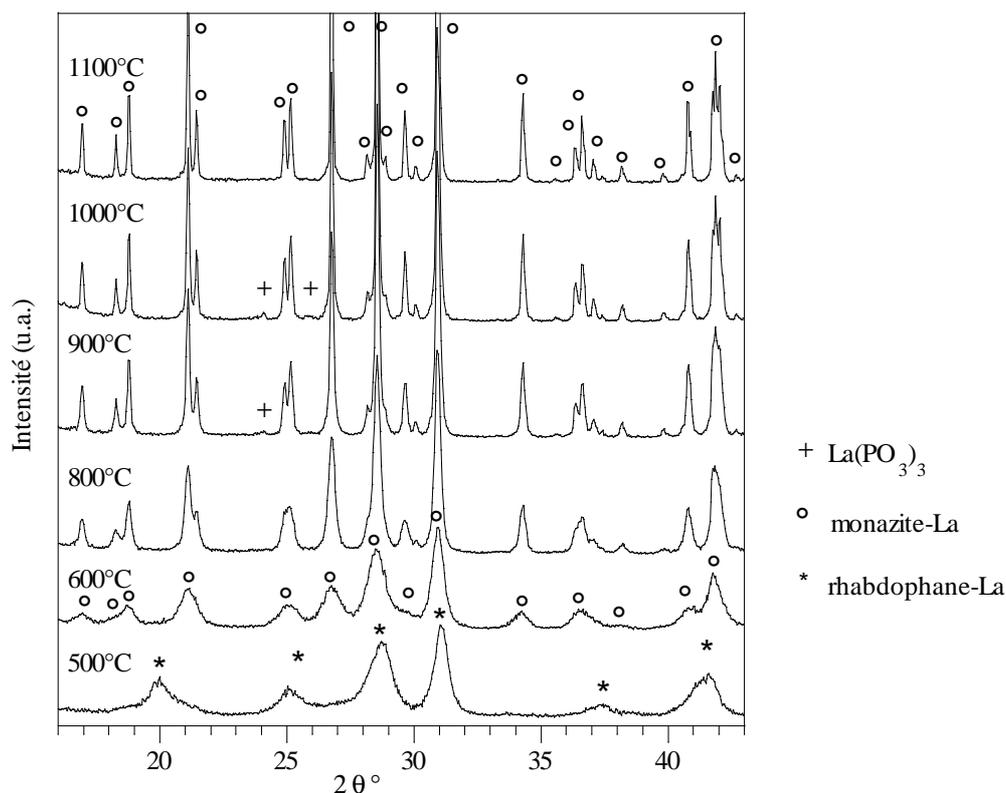


figure III.2 Diffractogrammes de la poudre de référence LaP Tamb suivant la température de calcination.

Ces diffractogrammes révèlent que la phase rhabdophane est entièrement transformée en monazite après 2 heures de calcination à 600°C. Cette phase monazite ne semble pas pour autant être bien cristallisée à cette température. En effet, le changement de phases engendre un désordre structural et ce n'est qu'à partir de 900°C que la phase monazite présente distinctement tous ses pics de diffraction, comme il a déjà été observé sur la figure III.1. Par ailleurs, la présence d'une nouvelle phase est détectée sur le diffractogramme de la poudre calcinée à 900°C. Cette dernière, caractérisée par un pic de diffraction à  $2\theta = 24,1^\circ$  et un second à  $2\theta = 25,9^\circ$ , semble correspondre au trimétaphosphate de lanthane  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$  indexé avec la fiche PDF n°33-0717. Elle est toujours présente dans la poudre calcinée à 1000°C - 2 h mais a disparu sur le diffractogramme de la poudre

traitée thermiquement à 1100°C - 2 h. Sa présence et sa nature exacte seront confirmées par les spectrométries infrarouge et Raman, et par des analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques qui suivent.

### III.1.2 - Analyse de la transformation structurale par spectrométries infrarouge et Raman

Ces analyses ont été réalisées sur les poudres préalablement calcinées 2 heures à différentes températures. Les conditions expérimentales des mesures sont identiques à celles utilisées dans le chapitre II. Les spectres infrarouge sont regroupés sur la figure III.3 (a) et les spectres Raman sur la figure III.3 (b). L'évolution des spectres est représentée dans les domaines de nombre d'onde 400-1700  $\text{cm}^{-1}$  (en IR) et 170 - 1400  $\text{cm}^{-1}$  (en Raman) où les principales bandes vibrationnelles des différents groupements ioniques se situent.

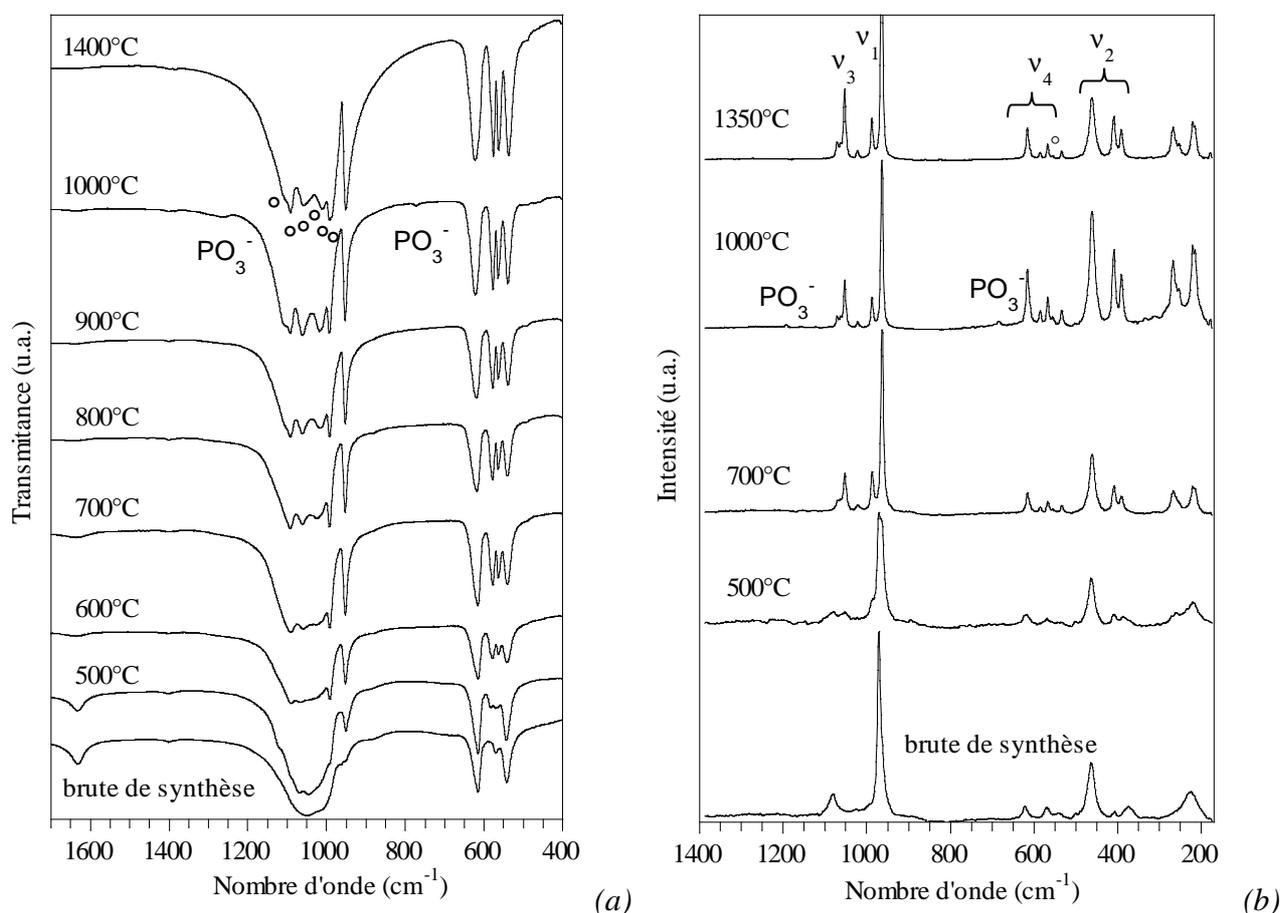


figure III.3 Evolution structurale de la poudre LaP  $T_{amb}$  suivant la température de calcination selon 2 méthodes spectroscopiques : (a) Spectres infrarouge (○) vibrations  $v_3$  dédoublées de la monazite. (b) Spectres Raman.

L'ensemble des nombres d'ondes des vibrations de l'orthophosphate de lanthane de structure

monazite et du trimétaphosphate de lanthane sont regroupés dans le tableau III.1. Toutes ces valeurs sont en accord avec la littérature, lesquelles ont été répertoriées par Begun <sup>[BEG81]</sup> et Rulmont <sup>[RUL91]</sup>.

Infrarouge		Raman		Attributions
$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensité	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Intensité	
1250	très faible	1193		déformation symétrique $\nu_s$ (O-P-O) PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1111 1093, 1063 1041, 1018 993	massif constitué de bandes fines et intenses	1071, 1063 1053, 1023	moyennes à faibles	élongation asymétrique $\nu_3$ (P-O), PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
960	forte, fine	988 965	moyenne, fine forte, fine	élongation symétrique $\nu_1$ (P-O), PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
770	très faible	683		déformation asymétrique $\nu_{as}$ (O-P-O) PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
623 579, 565  540	fortes, fines	616 586, 567 556° 534	faibles, larges	déformation asymétrique $\nu_4$ (O-P-O), PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
498 et 459	très faible	462 et 409 392	fortes, larges	déformation symétrique $\nu_2$ (O-P-O) PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
		268, 254 222, 216 180	moyennes, larges	vibrations de réseau ou élongation La-O

tableau III.1 Nombre d'onde des bandes de vibration, en spectrométrie infrarouge et Raman, de l'orthophosphate de lanthane de type monazite et principales vibrations du métaphosphate, pour la poudre LaP  $T_{amb}$  calcinée à 1000°C.

En absorption infrarouge, la poudre brute de synthèse de type rhabdophane est caractérisée par 3 bandes de vibration  $\nu_4$  (500 – 600 cm<sup>-1</sup>), un large massif  $\nu_3$  et par la présence d'eau de structure caractérisée par la bande vers 1631 cm<sup>-1</sup>. Au cours des différents traitements thermiques, on observe certaines modifications sur les spectres. D'une part, est visible la disparition progressive de la bande de vibration de l'eau : il est possible de supposer que vers 600°C cette eau, constituant de la phase rhabdophane, a disparu. Les épaulements qui subsistent peuvent être dus à de l'eau adsorbée à la surface de la poudre. D'autre part, les bandes caractéristiques des groupements PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> s'affinent, se divisent, ce qui témoigne d'une évolution structurale et cristalline du composé. Dès 500°C, on distingue dans le domaine des bandes  $\nu_4$ , l'apparition d'une nouvelle bande. Celle-ci semble provenir de la division de la bande centrale à 570 cm<sup>-1</sup>. De même, la vibration  $\nu_1$  apparaît distinctement et même avec une intensité démesurée. En effet, son intensité dès 600°C est

comparable à celle des bandes constituant le domaine  $\nu_3$ . Or si on se rappelle que seules les vibrations  $\nu_3$  et  $\nu_4$  sont permises dans l'entité isolée (voir chapitre II.2.1.2) alors la vibration  $\nu_1$  dans le cristal devrait être d'intensité moindre. Cette observation laisse supposer que tous les phosphates n'ont pas le même environnement, ce qui se traduit par des distances P-O qui ne sont pas toutes équivalentes dans les tétraèdres  $\text{PO}_4^{3-}$  non réguliers. Ces résultats sont en accord avec la coordinence 9 du lanthane ( $\text{LaO}_9$ ), qui engendre une déformation des tétraèdres  $\text{PO}_4^{3-}$  [MUL84]. Ces modifications qui apparaissent dès  $500^\circ\text{C}$  semblent indiquer que la transformation structurale en monazite a déjà commencé.

D'après Petrov, l'effet Davydov s'observe uniquement sur la structure monazite. Normalement, cet effet doit conduire au dédoublement de toutes les fréquences vibrationnelles. En pratique cependant, cet éclatement des bandes n'est effectif que pour les bandes non dégénérées  $\nu_3$  [PET71]. Les spectres IR (figure III.3 a) permettent d'observer ce dédoublement, en particulier pour la poudre calcinée à  $1000^\circ\text{C}$ , où 6 bandes apparaissent dans le massif de vibration  $\nu_3$ . C'est aussi à cette température que la monazite semble bien cristallisée d'après les observations effectuées en DRX. Cependant, on note également l'apparition de deux nouveaux pics de vibration à  $1250\text{ cm}^{-1}$  et à  $770\text{ cm}^{-1}$ . Ces derniers sont caractéristiques de groupements phosphates  $\text{PO}_3^-$  et confirment la présence de métaphosphates dans la poudre calcinée à  $1000^\circ\text{C}$ . Deux types de métaphosphates existent : en chaîne ou cyclique. Dans les deux cas, ils se caractérisent par l'existence d'une ou plusieurs bandes IR dans la région  $1300\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$ . Les groupements  $\text{P}_n\text{O}_{3n}$  cycliques présentent une vibration d'élongation symétrique dans le domaine  $830\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ , laquelle est observée le plus souvent proche de  $770\text{ cm}^{-1}$  et apparaît comme un doublet lorsque la symétrie du cycle est basse [RUL91].

Les spectres Raman (figure III.3 b), conduisent aux mêmes interprétations que les spectres infrarouge. La poudre brute, précédemment caractérisée dans le chapitre II, présente un spectre Raman très mal défini à l'issue du traitement thermique à  $500^\circ\text{C}$ . Les pics larges sont le signe d'une diminution de l'ordre de la structure lié à une déstabilisation de la poudre et justifié par le changement de phases rhabdophane – monazite. Sur ce spectre, le pic principal, correspondant à la vibration symétrique  $\nu_1$ , est large et semble constitué de deux pics. En effet, ces deux pics correspondent aux deux vibrations  $\nu_1$  des structures rhabdophane ( $971\text{ cm}^{-1}$ ) et monazite ( $965\text{ cm}^{-1}$ ), confirmant la présence des deux phases à cette température. A  $700^\circ\text{C}$ , les pics sont mieux définis, signe d'une réorganisation structurale. De plus, sur ce spectre ne subsiste que le pic de vibration  $\nu_1$  associé à la monazite. A cette température, il ne reste que la phase haute température. Cependant, cette vibration est dédoublée et l'intensité de chaque pic n'est pas équivalente. Comme en IR, ce

phénomène provient de la distorsion des tétraèdres  $\text{PO}_4^{3-}$  conduisant à des liaisons P-O de longueurs différentes. A partir de  $1000^\circ\text{C}$ , on retrouve la présence de la phase métaphosphate qui se caractérise par ses deux bandes de vibration les plus intenses :  $\nu_{\text{as}}$  (O-P-O) et  $\nu_{\text{s}}$  (P-O-P) à  $1193\text{ cm}^{-1}$  et à  $684\text{ cm}^{-1}$ , respectivement <sup>[BEG82]</sup>. Enfin, à  $1350^\circ\text{C}$ , cette phase métaphosphate a disparu. Seul un faible pic vers  $556\text{ cm}^{-1}$  n'a pu être attribué, il n'est pas référencé parmi les données de la littérature. Une phase métaphosphate est donc mise en évidence dans les poudres calcinées à  $1000^\circ\text{C}$ , son domaine d'existence en température sera précisé par ATD-ATG.

### III.1.3 - Etude de la stabilité thermique par ATD-ATG

#### Appareillage

L'étude du comportement thermique de la poudre brute est complétée par une analyse thermogravimétrique couplée avec une analyse thermique différentielle à l'aide d'un appareil SDT 2960 DSC/ATG simultané (TA Instruments). Ces analyses simultanées permettent d'associer les variations de masse à des phénomènes enthalpiques, endo ou exothermiques, en fonction de la température. Les mesures sont réalisées jusqu'à  $1500^\circ\text{C}$ , avec une vitesse de chauffe de  $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ , sous flux d'azote ( $100\text{ ml}/\text{mn}$ ). L'utilisation de creusets en platine permet d'obtenir une meilleure sensibilité du flux thermique en ATD.

#### Résultats

La courbe thermogravimétrique de la poudre brute LaP  $T_{\text{amb}}$  présente trois domaines de perte de masse, leurs délimitations sont déterminées à partir de la dérivée de la courbe ATG (figure III.4).

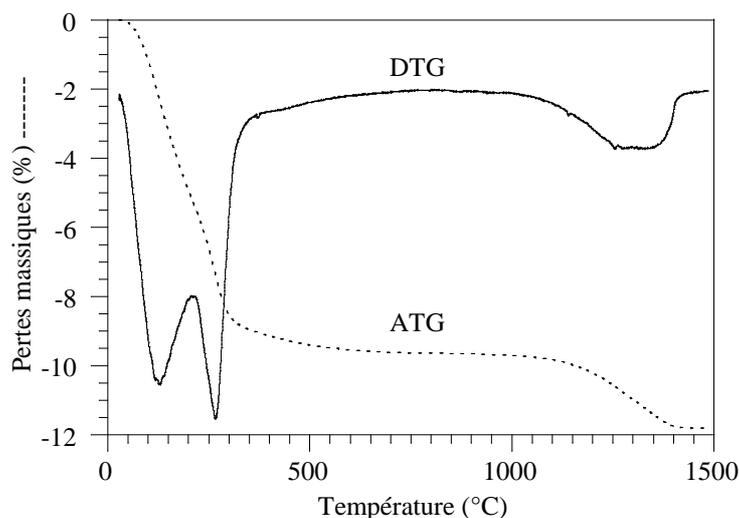


figure III.4 Courbe ATG et sa dérivée DTG de la poudre de référence LaP  $T_{\text{amb}}$  de type rhabdophane.

La courbe d'analyse thermodifférentielle (figure III.5) distingue cinq effets enthalpiques associés ou non aux pertes massiques (la courbe ATG est reportée sur la même figure).

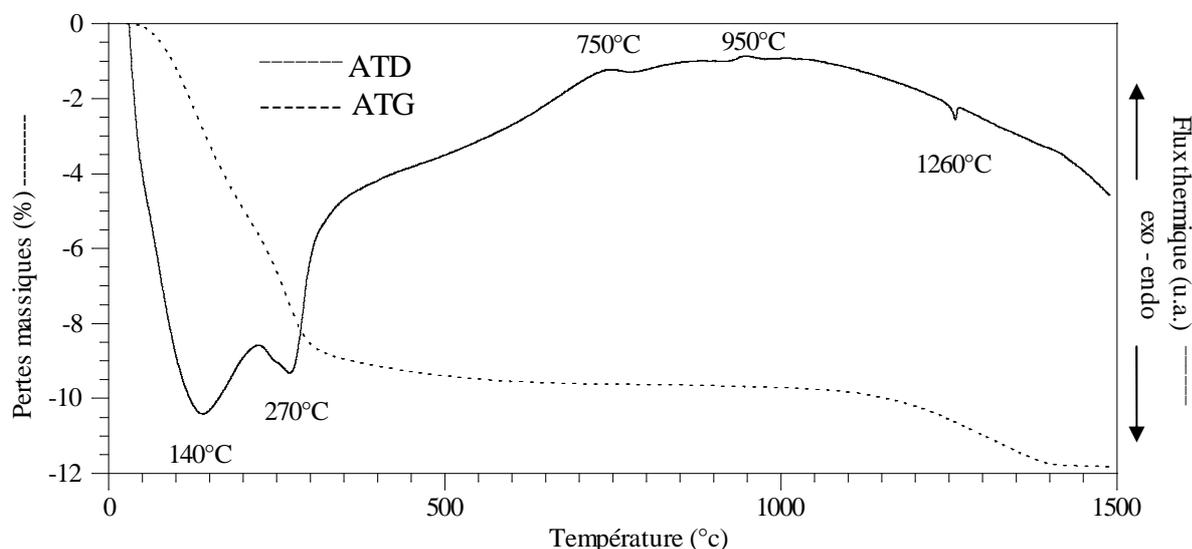


figure III.5 Courbes ATD (trait plein) et ATG (pointillés) de la poudre brute de synthèse LaP  $T_{amb}$  de type rhabdophane.

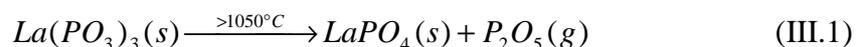
La première perte de masse, dans le domaine de température 30-210°C, correspond au départ de l'eau physisorbée. Elle est associée à un effet endothermique sur la courbe d'ATD. La quantité d'eau désorbée, égale ici à 5,2 %, dépend de la valeur de l'aire spécifique de la poudre initiale et de ses conditions de stockage.

La seconde perte de masse s'initie vers 200°C. Elle atteint une vitesse maximale vers 265°C, puis ralentit considérablement aux environs de 400°C et semble se terminer vers 600°C. Elle est aussi associée à un effet endothermique. Ces phénomènes correspondent à la déshydratation progressive de la structure rhabdophane. Pour la poudre de référence LaP  $T_{amb}$ , la perte de masse associée est de 4,5 % ce qui correspond à  $n = 0,65$  mole d'eau dans la structure rhabdophane. Elle perd dans un premier temps et rapidement 0,55 mole d'eau (210-400°C) puis plus lentement 0,10 mole d'eau (400-600°C). Les dernières molécules d'eau semblent plus liées à la structure.

A partir de 600°C un pic exothermique apparaît dont le maximum est atteint vers 750°C. Aucune perte de masse n'est significative dans ce domaine de température. Ce phénomène intervient après la déshydratation totale de la phase rhabdophane et peut être attribué à la transition de phases rhabdophane-monazite et la cristallisation de cette dernière. Il est difficile de déterminer exactement la température initiale d'apparition de ce pic du fait de l'évolution de la ligne de base de la courbe

ATD. Cette dérive est liée aux fluctuations de capacité calorifique et des coefficients de transferts thermiques.

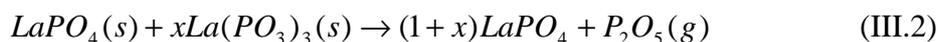
Un second pic exothermique est enregistré dont le maximum se situe aux environs de 950°C et un dernier, de nature endothermique, est observable à 1260°C. D'après les caractérisations précédentes (DRX et IR), la présence de métaphosphates a été observée dans les poudres calcinées à 900°C et 1000°C uniquement. A partir de ces observations, on peut émettre l'hypothèse que le pic exothermique à 950°C correspond à l'apparition de la phase métaphosphate de lanthane et que le pic endothermique à 1260°C correspond à sa disparition. Ce dernier résultat s'accorde relativement bien avec le diagramme de phases de Park et Kreidler <sup>[PAR84]</sup>. Par ailleurs, à partir d'analyses similaires Horchani a observé pour le composé Nd(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> un pic exothermique à 925°C qu'il a attribué à sa cristallisation <sup>[HOR01]</sup>. L'ensemble de ces deux phénomènes enthalpiques est associé à la perte massique qui s'initie vers 1000°C et se termine aux alentours de 1450°C. Une interprétation possible est la décomposition du métaphosphate de lanthane qui est un composé défini à fusion non congruente. D'après Serra <sup>[SER68]</sup>, qui a étudié le métaphosphate de lanthane, sa décomposition suit le schéma réactionnel suivant :



L'écriture de cette réaction est en fait simplifiée car la décomposition passe par la formation d'une phase liquide riche en anhydride phosphorique. La température d'ébullition de celui-ci est basse, inférieure à 600°C, ce qui le rend volatil à plus haute température.

Il est alors possible de supposer que la perte de masse au-delà de 1000°C, qui est de l'ordre de 2,2 %, correspond à la volatilisation d'anhydride phosphorique. En terme de métaphosphate de lanthane, cela correspondrait à 4 % molaire de la poudre déshydratée supposée sous la forme :

$LaPO_4 + xLa(PO_3)_3$ , soit  $x = 4,2 \cdot 10^{-2}$  mole. Ce calcul est effectué en faisant l'hypothèse de la réaction de décomposition suivante :



La valeur  $x$  obtenue équivaut à un rapport molaire en éléments La/P de la poudre initiale de 0,92, ce qui est conforme à la valeur de  $0,92 \pm 0,04$  déterminée par analyse élémentaire.

L'analyse élémentaire de cette poudre, LaP T<sub>amb</sub>, calcinée à 1400°C indique un rapport molaire en éléments proche de l'unité : La/P =  $0,97 \pm 0,04$ . Ces résultats confirment le départ de phosphore de la poudre et l'obtention finale de monazite que l'on peut considérer comme stœchiométrique.

### III.1.4 - Discussion

Les différentes caractérisations effectuées pour analyser le comportement thermique de la poudre brute, LaP T<sub>amb</sub>, permettent d'affirmer que la phase rhabdophane suit une déshydratation progressive avant de se transformer en monazite. La transition de phase débute vers 600°C et n'est totale qu'à 750°C dans le cas d'une calcination en montée de température, i.e. sans palier isotherme. Cette transformation peut être nommée comme polymorphique car le changement de phases n'intervient qu'à partir de la phase hexagonale déshydratée.

L'eau de structure contenue dans la forme rhabdophane, d'après la courbe ATG, est de 0,65 mole d'eau ce qui est supérieur à la formule théorique LaPO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O. Deux constats peuvent être suggérés pour ce résultat. D'une part, les terres rares légères ( $Ln = La$  à  $Gd$ ) qui adoptent cette structure peuvent avoir une stœchiométrie variable en eau :  $xH_2O$  avec  $x \leq 3$  [JON86], des variations par rapport à la valeur théorique peuvent donc être observées. D'autre part, l'eau étant de type zéolitique, un écart à la composition « stoechiométrique » peut être envisagé.

Les analyses des groupements phosphates par spectrométries infrarouge et Raman ont révélé une distorsion des tétraèdres PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> dans la structure monazite en raison d'un environnement différent des liaisons P-O.

La présence d'une phase métaphosphate dans un domaine de températures compris entre 950°C et 1450°C engendre une incertitude sur la composition initiale de la poudre qui présente un excès en phosphore (La/P = 0,92). Toutefois, cette phase n'est pas observable à basse température. L'hypothèse envisagée pour interpréter ce résultat est la suivante : la surface spécifique élevée de la poudre peut favoriser l'adsorption d'ions résiduels de synthèse de type HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ou H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Ces ions peuvent se retrouver aussi sous la forme de complexes [La(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> dans le cas d'une précipitation incomplète (voir p.35). L'excédent phosphaté présent dans la poudre brute va former une phase secondaire à haute température au dessus de 900°C. A 1400°C, la phase secondaire a disparu, laissant place à une phase monazite pure pour laquelle après analyses élémentaires, le rapport molaire en éléments La/P est très proche de 1.

## III.2 - Formation – décomposition des trimétaphosphates de lanthane

Quelques auteurs se sont intéressés au trimétaphosphate de lanthane  $\text{LaP}_3\text{O}_9$ . Serra et *al* ont observé la décomposition de la phase métaphosphate synthétisée, au-delà de  $1100^\circ\text{C}$ , avec formation d'une phase monazite et d'une phase liquide riche en phosphore qui se volatilise <sup>[SER68]</sup>. Junker, a remarqué la présence de cette phase secondaire après traitement thermique dans une poudre commerciale de type rhabdophane,  $\text{LaPO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  élaborée par coprécipitation. Il l'a mise en évidence à partir d'analyses IR et DRX sur des poudres calcinées vers  $1000^\circ\text{C}$  et a observé sa décomposition par ATD-ATG <sup>[JUN95]</sup>. Enfin, Tsuchiko a constaté que cette phase n'apparaissait que sur des poudres de type rhabdophane élaborées par voie aqueuse à partir de réactifs en excès de phosphate ( $\text{Ln/P} < 1$ ) <sup>[TSU79]</sup>.

Dans le cadre de la synthèse des orthophosphates de terres rares, cette seconde phase est indésirable. Toutefois, elle peut avoir un rôle lors du frittage. Afin de mieux cerner les conditions de sa formation, le comportement thermique des poudres élaborées en faisant varier certains paramètres de synthèse a été suivi. Des poudres synthétisées dans différentes conditions de pH, de stœchiométrie en réactifs et de température ont donc été analysées. L'observation de la présence de phases métaphosphates est réalisée sur des poudres calcinées à  $1000^\circ\text{C}$  par le biais de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie infrarouge. Le comportement thermique des différents précipités synthétisés est étudié par des analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques ainsi qu'à partir d'analyses dilatométriques.

Le tableau III.2 rassemble les résultats concernant la présence observée ou non de la phase métaphosphate, à partir de poudres brutes ou calcinées à  $1000^\circ\text{C}$ . Les résultats montrent que l'ensemble des poudres contient la phase secondaire. Celle-ci n'est pas toujours observée par DRX ou par IR mais les analyses ATD-ATG permettent de détecter sa présence avec un seuil beaucoup plus bas. Même si le pic endothermique à  $1260^\circ\text{C}$  en ATD est peu discernable, la perte massique associée à sa décomposition est manifeste, comme c'est le cas pour la poudre LaP T80h00 qui contient le moins de métaphosphates (figure III.6).

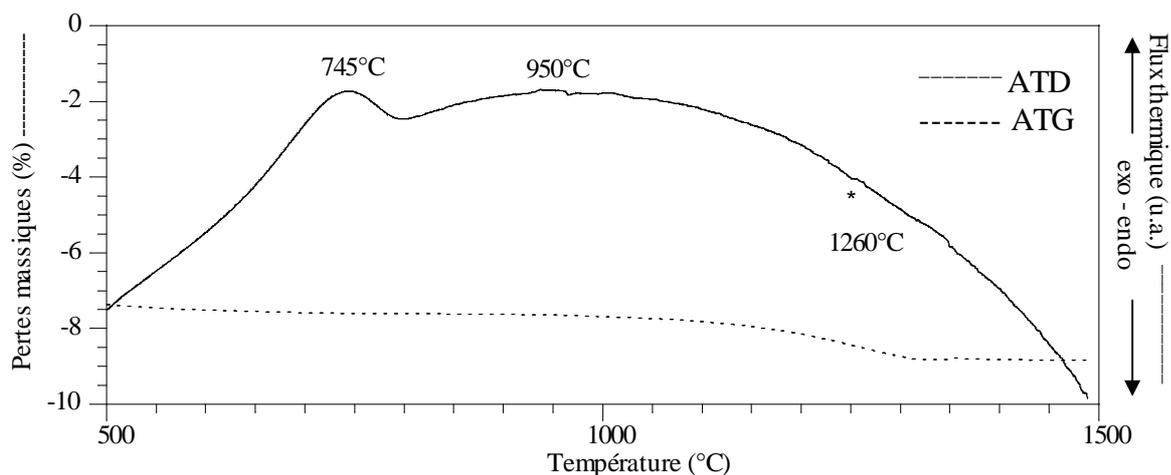


figure III.6 Détection de la phase métaphosphate dans la poudre LaP T80h00 par ATD- ATG.

Références poudres	Poudres calcinées à 1000°C présence de $\text{LaP}_3\text{O}_9$		Poudres brutes
	DRX	IR	Présence du pic de fusion en ATD
LaP pH9	oui	NR	oui
LaP pH3	oui	oui	oui
LaP $T_{\text{amb}}$	oui	oui	oui
LaP T50h20	oui	NR	oui
LaP T80h00	non	non	oui, mais très faible
LaP 2:1	non	non	oui, mais très faible
LaP 1:3	oui	oui	oui

tableau III.2 Observation de la phase métaphosphate selon la méthode de caractérisation (NR : non réalisé).

Les poudres calcinées à 1000°C qui présentent les pics métaphosphate les plus intenses par DRX (figure III.7) sont les poudres synthétisées avec un excès de phosphate ou à pH contrôlé. Sur le diffractogramme de la poudre de référence, LaP  $T_{\text{amb}}$ , synthétisée sans régulation de pH (pH < 1 à la fin de la synthèse), apparaît de façon faiblement perceptible la présence des pics du trimétaphosphate de lanthane. Il en est de même de la poudre synthétisée à 50°C durant 20 heures, pour laquelle le pic principal de la phase  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$  à  $2\theta = 24,1^\circ$  est observable. Enfin, les poudres qui ne présentent pas de pic de métaphosphate sont celles synthétisées en excès de lanthane ou à haute température (80°C).

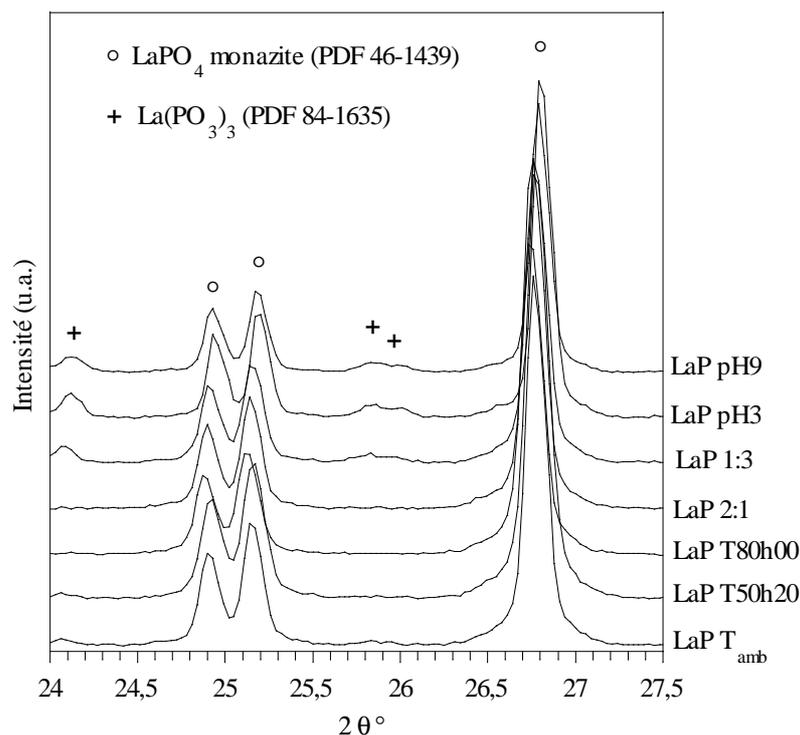


figure III.7 Diffractogrammes des différentes poudres calcinées à 1000°C (programme d'acquisition du diffractogramme :  $24^\circ < 2\theta < 27,5^\circ$ , pas de  $0,03^\circ$ , temps d'acquisition du pas 30 s).

Ces résultats sont confirmés par spectrométrie infrarouge, comme il est signalé dans le tableau III.2. Cependant, il est possible que des métaphosphates soient tout de même présents dans ces poudres, en quantité inférieure aux seuils de détection. Les analyses thermiques différentielles couplées aux analyses thermogravimétriques se sont révélées les plus pertinentes (tableau III.2). Quelle que soit la poudre, la présence de métaphosphate est donc révélée par ATD-ATG. Bien que le pic de fusion du métaphosphate de lanthane ne soit pas toujours discernable correctement en ATD, la perte de masse en ATG au-delà de 1000°C, révèle la décomposition de cette seconde phase (figure III.8). Les pertes de masses  $\Delta m_1(\%)$  à basses et moyennes températures ( $T < 900^\circ\text{C}$ ) qui correspondent aux différents départs d'eau et d'éventuels résidus de synthèse étant variables, la perte de masse associée à la décomposition de la phase métaphosphate a été calculée par rapport à la masse de poudre déshydratée supposée sous la forme  $\text{LaPO}_4 + x\text{La}(\text{PO}_3)_3$  au-dessus de 900°C :

$$(\Delta m'\%)_{\text{calculé}} = \frac{(\Delta m\%)_{\text{total mesuré}} * 100}{100 - \Delta m_1\%} \quad (\text{III.3})$$

Ce changement de référence permet une comparaison directe entre les différentes poudres. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.3.

Référence poudre	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$T < 900^\circ\text{C}$	$1000^\circ\text{C} < T < 1500^\circ\text{C}$ anhydride phosphorique	
		$\Delta m_1$ %	$\Delta m$ % total mesuré	$\Delta m'$ % calculé
LaP $T_{\text{amb}}$	$76,7 \pm 0,5$	9,7	2,2	2,4
LaP T50h20	$68,0 \pm 0,5$	7,5	1,6	1,7
LaP T80h00	$64,5 \pm 0,6$	7,4	1,2	1,3
LaP 2:1	$80,6 \pm 0,6$	10,0	1,2	1,3
LaP 1:3	$67,5 \pm 0,4$	9,3	2,4	2,6
LaP pH3	$97,6 \pm 0,5$	11,9	2,4	2,7
LaP pH9	$80,2 \pm 0,7$	15,7	3,1	3,7

tableau III.3 Surface spécifique des poudres brutes et pourcentages massiques associés au départ d'anhydride phosphorique par rapport à la masse totale initiale et calculés par rapport à la masse de poudre à  $900^\circ\text{C}$ .

La perte de masse associée au départ d'anhydride phosphorique est variable selon les conditions de synthèse et son importance est en accord avec l'intensité des raies de diffraction du métaphosphate de lanthane présent dans les poudres calcinées à  $1000^\circ\text{C}$  (figure III.7).

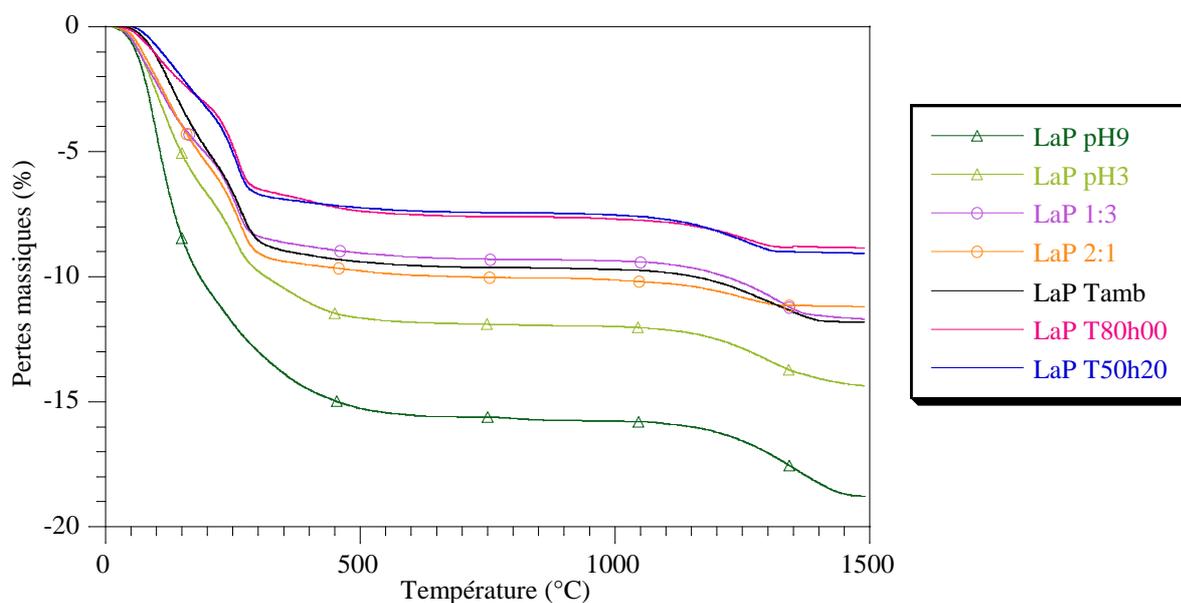


figure III.8 Courbes ATG des différentes poudres brutes.

Plusieurs constats peuvent être tirés en ce qui concerne la présence de la phase secondaire  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$  :

- les synthèses en présence d'ammoniaque donnent naissance à des poudres dont le pourcentage de phase métaphosphate est le plus élevé. Le taux de métaphosphate augmente

avec le pH de synthèse. La volatilisation d'anhydride phosphorique due à la décomposition du métaphosphate passe de 2,4 % sans contrôle de pH à 2,7 % à pH 3 et 3,7 % à pH 9.

- le rapport molaire (La/P) des réactifs influence la quantité de métaphosphate formé. Cependant, une sous-stœchiométrie en phosphate (La/P = 2) entraîne tout de même la présence de la phase secondaire, même si elle est en quantité moindre avec un taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> volatilisé de 1,3 %. Ce dernier résultat peut se justifier par les conditions de température (ambiante) et de maturation (0 h) utilisées qui ne sont pas les plus optimales pour un bon rendement, la précipitation n'est pas totale.
- l'augmentation de la température et de la durée de maturation va dans le sens d'une diminution de la quantité de cette phase secondaire.
- enfin, il ne semble pas qu'il y ait de relation entre la surface spécifique des poudres et la quantité de métaphosphate formé dans celles-ci. Ceci malgré l'observation de Junker qui, dans l'hypothèse que la formation de La(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> soit due à la présence de phosphate acide, suppose que son importance est reliée à la surface spécifique de la poudre initiale <sup>[JUN95]</sup>.

Finalement, quels que soient les paramètres de synthèse, il y a apparition au-delà de 900°C d'une phase métaphosphate de lanthane. Elle peut être quantifiée en pourcentage molaire et varie de 2,0 % molaire pour LaP 2:1 à 5,6 % molaire pour LaP pH9. Le seuil de détection de la phase métaphosphate par DRX selon le programme d'acquisition utilisé est d'environ 2,5 % molaire de cette phase. En dessous de ce pourcentage, elle n'est pas détectée. Il apparaît que de l'ensemble des méthodes de caractérisation mises en œuvre, l'analyse thermogravimétrique à haute température constitue la technique la plus précise pour détecter la présence de métaphosphates de lanthane dans les poudres. Elle doit donc être impérativement utilisée pour s'assurer de la pureté de ces poudres.

### **III.3 - Frittage naturel**

#### **III.3.1 - Technique expérimentale et protocole**

L'étude du frittage est réalisée par analyse dilatométrique sur des pastilles de 10 mm de diamètre et d'épaisseur environ 3 mm. La mise en forme s'effectue par pressage uniaxial dans un moule cylindrique. La charge appliquée dépend du risque de délaminage du compact après démoulage et reste inférieure ou égale à 1 tonne, soit un maximum de pression d'environ 130 MPa.

L'appareil employé est un modèle TMA92 de marque SETARAM pouvant monter jusqu'à 1600°C. L'échantillon, placé entre deux pastilles d'alumine ( $\phi = 10$  mm,  $h < 1$  mm), est installé sur le porte-échantillon en alumine. La mesure de la variation de longueur de la pastille se fait à partir d'un palpeur lié à un capteur de déplacement maintenu en contact avec l'échantillon par une charge de 5 g. Cette charge a pour but d'assurer uniquement le contact sans déformer la pièce. L'ensemble des mesures, température et déplacement, est enregistré par acquisition informatique avec comme résolution 0,1°C et 0,1  $\mu$ m, respectivement. Tous les échantillons sont analysés sous air, jusqu'à une température de 1400°C maintenue durant 1 heure de palier, avec une vitesse de montée en température de 5°C/mn et une vitesse de descente de 10°C/mn. Les mesures de dilatation et/ou de retrait sont corrigées par une mesure à blanc.

Les mesures du taux de densification des pastilles après frittage sont réalisées par la méthode de poussée d'Archimède dans l'eau. La densité théorique de la monazite est prise égale à 5,12 <sup>[MUL84]</sup>.

La microstructure des frittés est observée par microscopie électronique à balayage (Philips XL30). La surface des échantillons est préalablement polie à la pâte diamantée 3  $\mu$ m et la microstructure révélée par gravage thermique à 1380°C pendant 10 minutes. Les échantillons sont ensuite métallisés à l'or.

### III.3.2 - Analyse dilatométrique de la poudre de référence

La courbe de retrait linéaire de la pastille LaP  $T_{amb}$ , présente 4 domaines de retrait bien distincts (figure III.9). Cependant, tous ces phénomènes de retrait ne correspondent pas à du frittage par diffusion de matière.

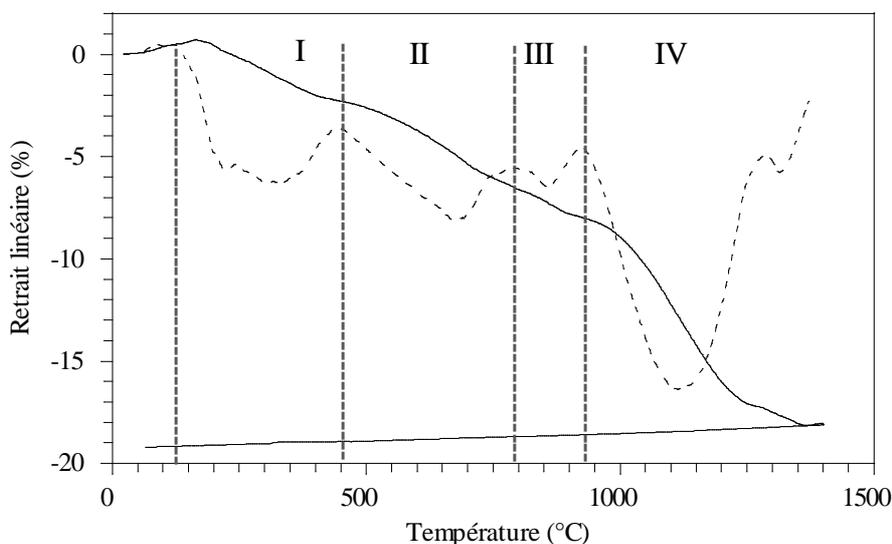


figure III.9 Courbe de retrait (trait plein) et sa dérivée (pointillés) du composé de référence LaP  $T_{amb}$ .

Le domaine (I), compris entre 120°C et 450°C, correspond à la déshydratation de la forme rhabdophane. Ce départ d'eau sans changement de structure cristallographique s'accompagne d'une diminution du volume de la maille élémentaire.

La transformation de la phase rhabdophane en monazite se produit ensuite entre 450°C et 790°C. Ce changement de phase est associé au domaine de retrait (II) sur la courbe dilatométrique.

Le troisième domaine de retrait (III) intervient dans la gamme de température 790°C - 930°C. Il peut être attribué à l'augmentation de la cristallinité de la phase monazite avec l'augmentation de la température.

Comme le montre la figure III.10 qui représente les diffractogrammes des poudres calcinées à différentes températures durant 2 heures, le changement de phase rhabdophane-monazite conduit initialement à la formation de monazite mal cristallisée, (la phase rhabdophane n'est plus observée). Sa cristallinité augmente ensuite progressivement avec la température comme l'atteste l'affinement des pics de diffraction.

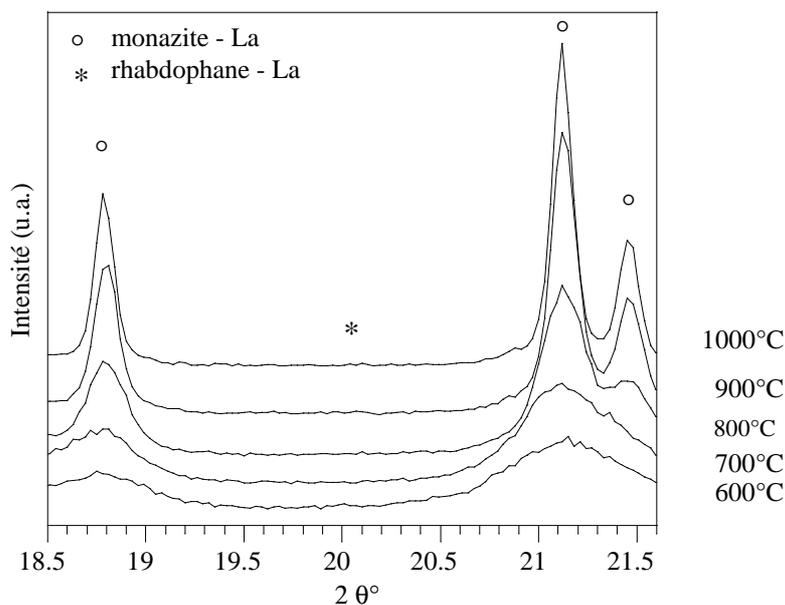


figure III.10 DRX – Evolution de la cristallinité de la poudre de référence en fonction de la température de calcination (programme d'acquisition du diffractogramme :  $18,3^\circ < 2\theta < 21,7^\circ$ , pas de  $0,03^\circ$ , temps d'acquisition du pas 30 s).

Les trois premiers domaines de retrait ne correspondent donc qu'à des réarrangements structuraux et variations de volumes molaires entre les différentes phases. Au total, il se produit une augmentation de densité théorique de 4,27 pour la phase rhabdophane hydratée à 5,12 pour la monazite, ce qui correspond à une diminution du volume molaire d'environ 20 % (de 56,9 à

45,7 cm<sup>3</sup>/mol pour les phases rhabdophane et monazite respectivement). Ce retrait volumique est en accord avec le retrait linéaire d'environ 8 % enregistré pour l'ensemble de ces trois domaines.

Le domaine (IV) qui constitue la dernière phase de retrait correspond à la densification du matériau pour lequel une densité relative finale de 94,5 % de la densité théorique est obtenue. Au cours de cette phase de frittage, un accident se produit aux environs de 1260°C. Il provoque un ralentissement du frittage et peut être associé à la décomposition des métaphosphates avec formation d'anhydride phosphorique qui se volatilise. L'analyse de la microstructure par MEB révèle une porosité intra et intergranulaire ainsi qu'un important grossissement de grains, ceux-ci pouvant atteindre une cinquantaine de microns (figure III.11).

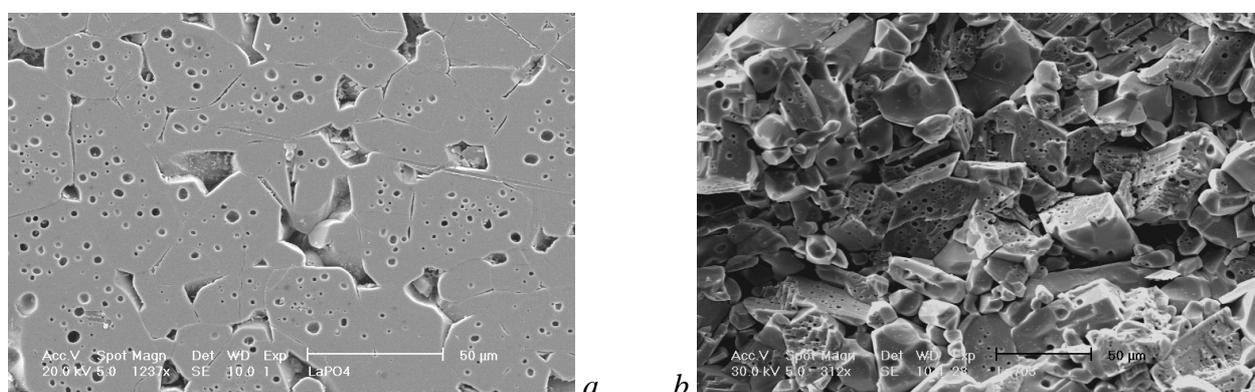


figure III.11 Micrographies MEB du composé LaP  $T_{amb}$  fritté à 1400°C – 1h sous air (a) surface polie (b) fracture.

L'allure de la courbe dilatométrique (figure III.9) et la forme de type cuboctaèdre des grains (figure III.11 b) montrent que le dernier stade du frittage qui consiste en la fermeture de la porosité suivie de l'élimination des pores fermés est atteint. Cette élimination peut être ralentie par la présence de gaz occlus provenant de la volatilisation de l'anhydride phosphorique. Ce phénomène peut être à l'origine du ralentissement du retrait que l'on constate vers 1260°C. Celui-ci coïncide avec la décomposition de la phase métaphosphate. Cependant, la microstructure présente un emprisonnement de pores dans les grains en nombre important. Ceci amène également à penser qu'il y a eu grossissement des grains avec séparation des pores et des joints de grains. La densification est alors stoppée par le caractère intragranulaire de la porosité mais aussi par la température de palier de 1400°C.

Sachant que les retraits observés jusqu'à 930°C correspondent plutôt à une diminution de volume molaire consécutif aux modifications structurales, des poudres ont été pré-calcinées de sorte à les

transformer intégralement sous forme de monazite avant frittage. L'objectif est de mieux préciser les phénomènes inhérents au frittage proprement dit. Les poudres vont alors subir un cycle de calcination qu'il est nécessaire d'ajuster car elles doivent garder une réactivité suffisante pour le frittage, c'est-à-dire qu'il faut préserver une surface spécifique élevée.

Le choix du cycle thermique a été déterminé à partir de l'évolution de la surface spécifique de la poudre de référence calcinée à différentes températures durant 2 heures (figure III.12). La courbe obtenue est de type sigmoïde, révélant trois types de comportement durant le traitement thermique. Jusqu'à 400°C la surface spécifique n'évolue pas. Dans le domaine de température 400°C – 900°C, il se produit une chute importante de la surface spécifique. Cette chute peut avoir deux origines : d'une part les changements structuraux de la poudre, et d'autre part une coalescence granulaire. Dans ce dernier cas, les transferts de matière se produisent vraisemblablement sans densification si l'on considère que l'ensemble du retrait enregistré en dilatométrie dans ce domaine de température n'est pas attribué à du frittage. Enfin, au-delà de 900°C, la chute de surface peut être attribuée au début du frittage. Bien que la diminution de la surface spécifique soit préjudiciable au frittage, une surface spécifique d'environ 30 m<sup>2</sup>/g peut être considérée comme suffisante. Le cycle thermique de calcination retenu sera donc de 2 heures à 700°C. Dans ces conditions, la poudre est sous forme monazite mais reste encore avec une faible cristallinité (voir figure III.10).

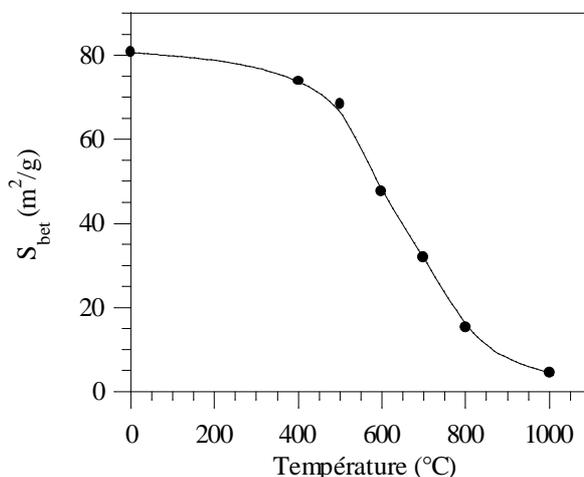


figure III.12 Evolution de la surface spécifique de la poudre de référence LaP T<sub>amb</sub> selon la température de calcination.

Les courbes de retrait de la poudre brute, LaP T<sub>amb</sub>, et de celle calcinée préalablement à 700°C, référencée LaP T<sub>amb</sub> c7, ont été superposées sur la figure III.13 de façon à faire correspondre les domaines III/IV, tout en gardant la même échelle de retrait. Le comportement au frittage n'est pas modifié par la pré-calcination de la poudre. Seuls les phénomènes liés aux modifications structurales ont disparu à l'exception d'une partie du domaine (III) attribué à l'augmentation du

degré de cristallinité de la phase monazite. Les compacts atteignent sensiblement la même densité relative après frittage (tableau III.4). La surface spécifique des poudres n'a que peu d'influence sur le frittage et le ralentissement du frittage vers 1260°C est toujours présent.

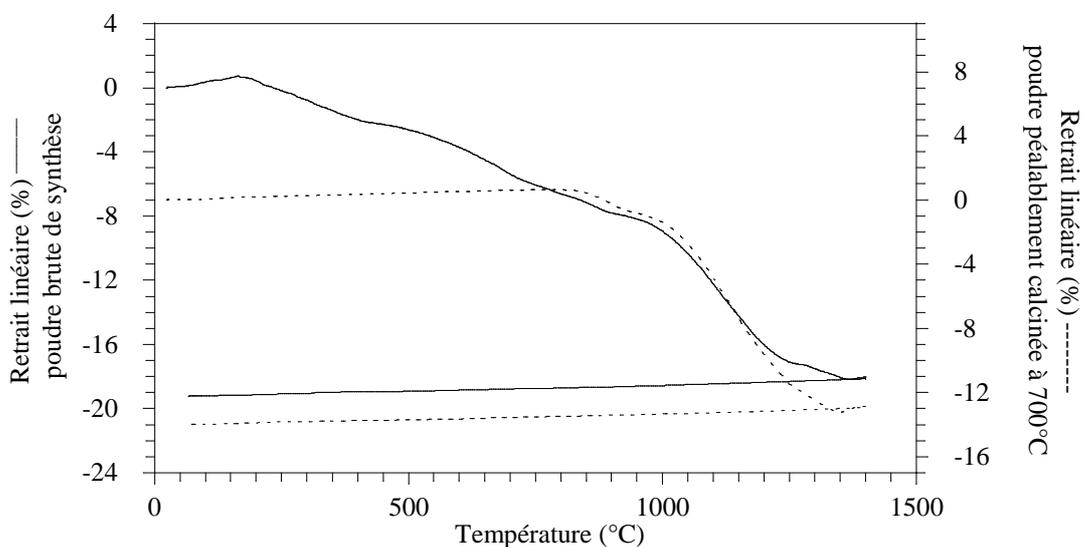


figure III.13 Courbes de retrait des poudres de référence : LaP  $T_{amb}$  (trait plein) et LaP  $T_{amb}$  c7 (pointillés).

Référence poudre	Taux de compaction à cru	Taux de densification
LaP $T_{amb}$	62,7 %	94,5 %
LaP $T_{amb}$ c7	58,1 %	95,0 %

tableau III.4 Caractéristiques des pastilles avant et après frittage à 1400°C – 1 h sous air.

D'après ces courbes, on peut également conclure que le frittage débute aux environs de 900°C et que la vitesse maximale de densification se situe vers 1130°C.

### III.3.3 - Analyses dilatométriques des différentes poudres

Afin d'évaluer l'influence des conditions de synthèse sur le comportement au frittage, une analyse dilatométrique des poudres synthétisées avec différentes valeurs des paramètres de synthèse (temps, température, pH et rapport molaire La/P) est réalisée. Le tableau III.5 rassemble les valeurs des surfaces spécifiques des poudres calcinées, les taux de compaction à cru des pastilles et leur densité relative après frittage à 1400°C durant 1 heure sous air. L'annotation « c7 » implique que les poudres sont préalablement calcinées à 700°C avec un palier isotherme de 2 heures pour rester dans les mêmes conditions que la poudre de référence. Les résultats de la pastille LaP  $T_{amb}$  c7 constituent l'élément de comparaison.

Référence poudre	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Taux de compaction à cru	Taux de densification
LaP T <sub>amb</sub> c7	31,8 ± 0,3	58,1 %	95,0 %
LaP T50h20 c7	31,2 ± 0,3	53,6 %	93,9 %
LaP T80h00 c7	30,7 ± 0,3	53,9 %	93,3 %
LaP 2:1 c7	34,2 ± 0,3	56,0 %	87,1 %
LaP 1:3 c7	35,9 ± 0,4	53,5 %	90,0 %
LaP pH9 c7	32,9 ± 0,5	61,8 %	77,3 %

tableau III.5 Caractéristiques des pastilles avant et après frittage à 1400°C – 1h sous air.

Dans l'ensemble, les poudres synthétisées sans contrôle de pH et pour La/P = 1 atteignent une densité relative voisine et élevée de 93 % minimum. Un rapport molaire La/P non stœchiométrique conduit à une densification légèrement inférieure. La poudre élaborée avec contrôle de pH (pH = 9) se densifie beaucoup moins, sa densité relative reste inférieure à 80 %. Pourtant le taux de compaction de cette poudre est nettement plus élevé que les autres. C'est donc bien les phénomènes de diffusion à l'état solide qui sont en cause.

Les courbes de retrait dilatométrique pour les différentes poudres sont regroupées en trois graphes correspondant à l'influence de la température de synthèse (figure III.14), du rapport molaire des réactifs (figure III.15) et du pH du milieu (figure III.16).

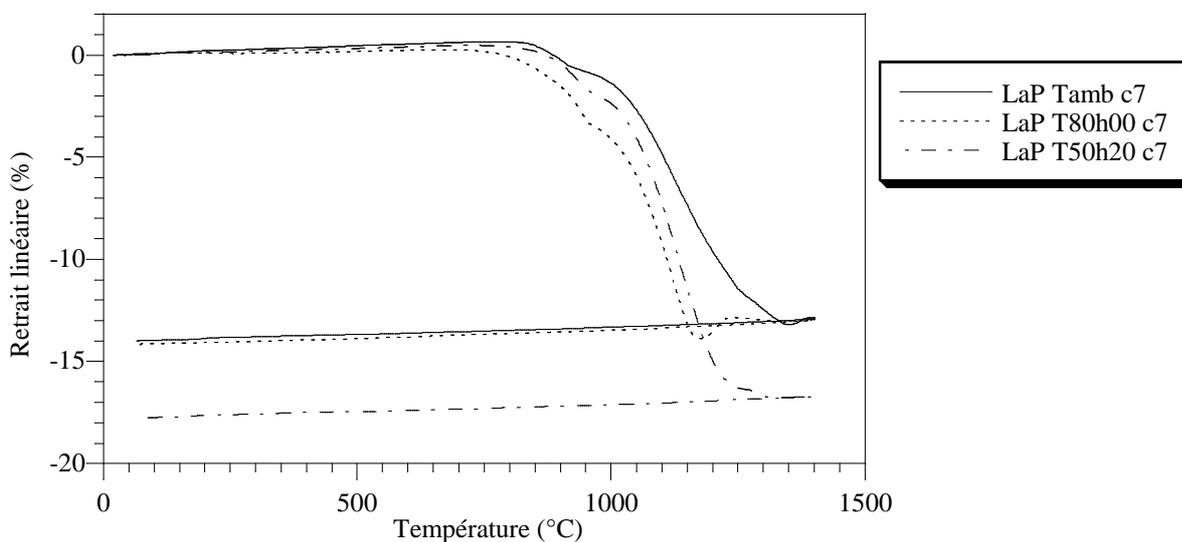


figure III.14 Influence de la température de synthèse sur le comportement au frittage des poudres.

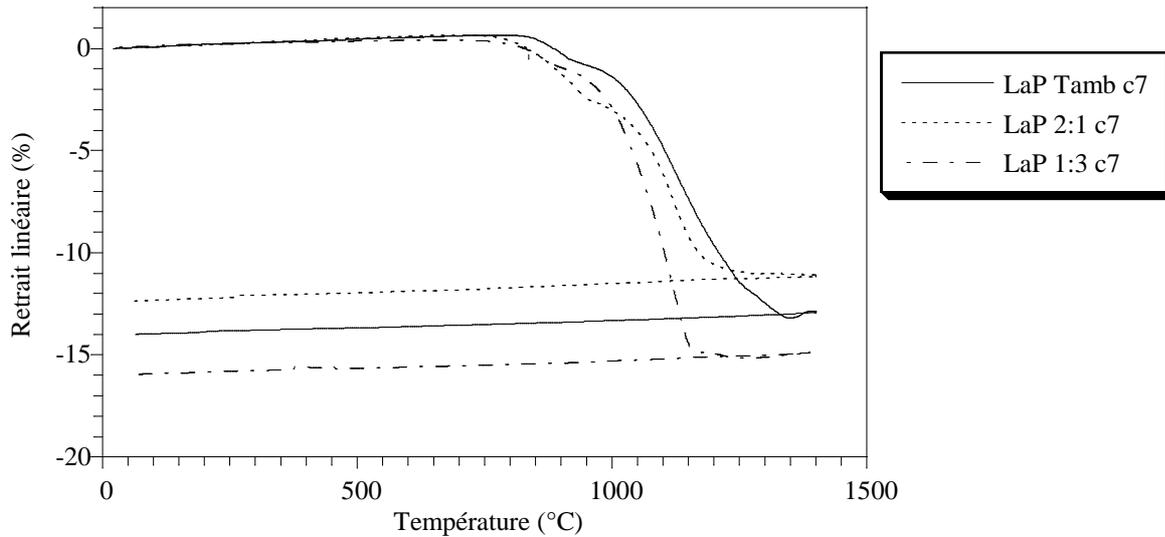


figure III.15 Influence du rapport molaire des réactifs sur le comportement au frittage des poudres.

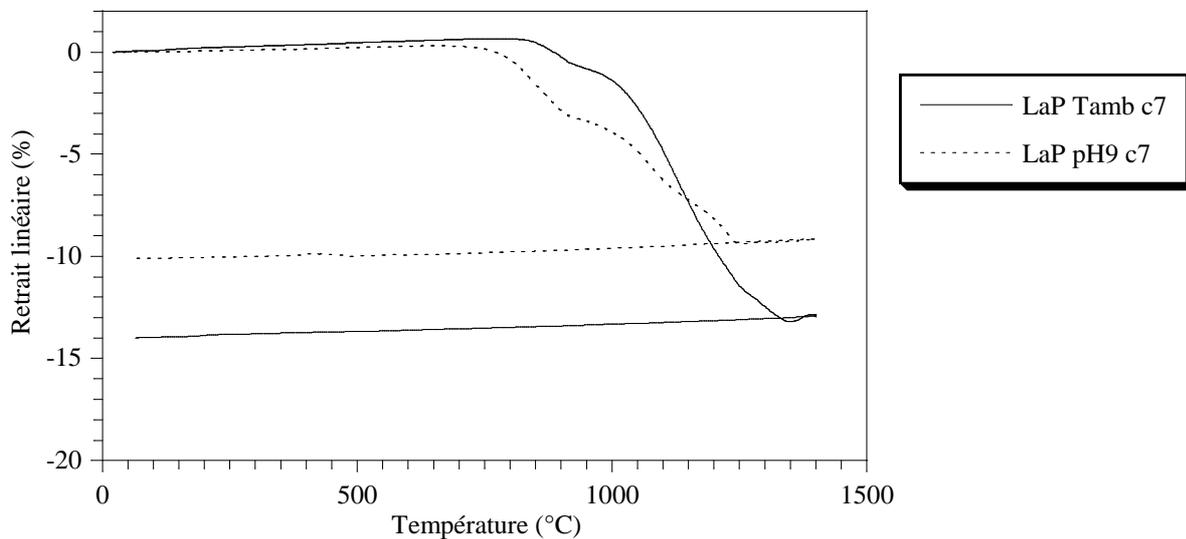


figure III.16 Influence du pH de synthèse sur le comportement au frittage des poudres.

Plusieurs paramètres peuvent influencer sur le frittage de ces composés :

- l'état cristallin des poudres, lequel s'observe avec l'importance du domaine III de retrait,
- le taux de compaction à froid,
- la dimension des grains évaluée par les surfaces spécifiques,
- la quantité de métaphosphate de lanthane présent dans la poudre.

Ces différents paramètres peuvent évidemment intervenir de façon combinée.

Quel que soit le type de poudre, les courbes dilatométriques présentent les domaines III et IV. La seule qui ait un comportement différent est celle élaborée à pH basique : LaP pH9 c7 pour laquelle

le frittage semble s'arrêter net vers 1250°C et son taux de densification n'atteint pas 80 %. Ce qui différencie les autres poudres ce sont les pourcentages de retrait selon les domaines. Le domaine IV, correspondant au frittage, semble être moindre pour les poudres LaP T80h00 c7 et LaP 2:1 c7, qui contiennent initialement très peu de métaphosphate (2 % molaire). Cependant, dans l'ensemble les températures associées aux vitesses maximales de retrait se confinent dans une gamme restreinte, de 1080 à 1130°C et la comparaison des courbes dilatométriques ne permet pas de définir clairement l'effet de la quantité de phase secondaire.

L'observation de faciès de rupture de ces pastilles peut apporter des informations supplémentaires sur leur comportement au frittage (figure III.17).

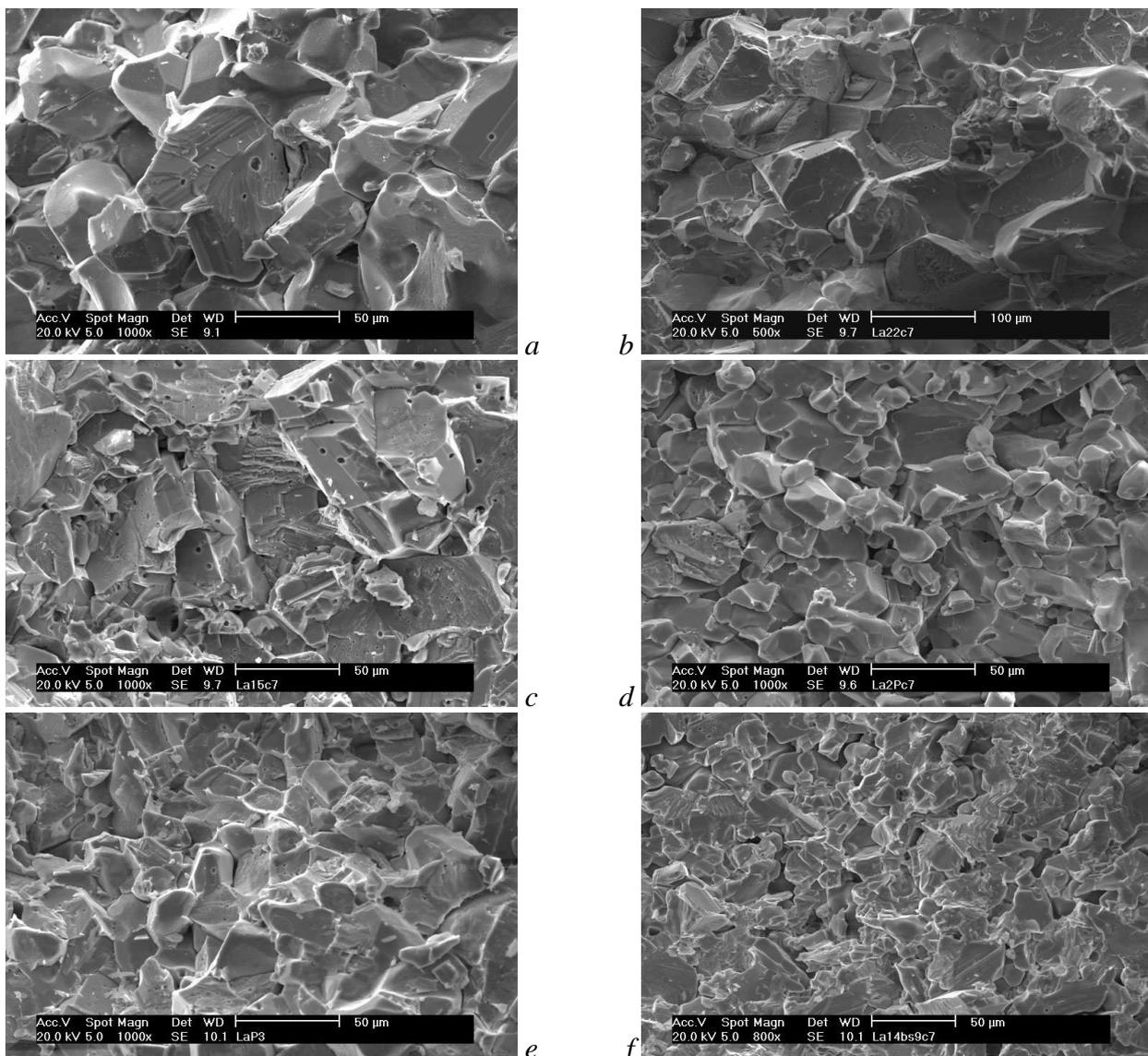


figure III.17 Microstructures MEB sur une fracture des différentes pastilles frittées sous air à 1400°C – 1h : (a) LaP T<sub>amb</sub> c7, (b) LaP T50h20 c7, (c) LaP T80h00 c7, (d) LaP 2:1 c7, (e) LaP 1:3, (f) LaP pH9.

La croissance granulaire est plus ou moins importante selon la température, le temps de maturation ou le rapport molaire des réactifs : la taille des grains varie d'une dizaine à une centaine de microns selon la poudre. L'aspect des microstructures de chacun des compacts se corrèle relativement bien avec leur taux de densification : les matériaux les plus denses sont constitués de gros grains dus aux mécanismes de grossissement granulaire prépondérants en fin de frittage, tandis que les matériaux peu denses (LaP pH9, fig. III.17 f) possèdent une microstructure plus fine témoignant d'un ralentissement du frittage.

Néanmoins, quels que soient les composés, tous présentent une porosité fermée dans les grains. L'influence des différents paramètres de synthèse s'avère être plus ou moins importante en terme de densification et dans l'ensemble la poudre qui se comporte le mieux au frittage correspond à celle élaborée à 50°C – 20 h avec des réactifs en proportion équimolaire.

### **III.3.4 - Discussion**

Le comportement au frittage naturel des poudres de type rhabdophane suivi par dilatométrie reflète les modifications structurales qui ont lieu lors des traitements thermiques. Le frittage à proprement parler, qui consiste en la formation de joints de grains, ne commence qu'à partir de 930°C environ. C'est aussi vers cette température (950°C) qu'Hikichi a observé le début de frittage des monazites sous air <sup>[HIK96]</sup>. Pour un matériau aussi réfractaire (température de fusion au-delà de 2000°C), cette température de début de frittage observée apparaît relativement basse.

La microstructure des céramiques après frittage à 1400°C révèle une forte porosité intragranulaire associée à un très fort grossissement des grains. Ce dernier ne semble pas rédhibitoire pour la densification. Un résultat analogue avait été observé sur les vanado-phosphates de plomb <sup>[ROB00]</sup>

La formation d'une phase secondaire de métaphosphate de lanthane et sa décomposition durant le cycle thermique peuvent participer à ces phénomènes, mais son rôle n'a pu être clairement défini.

### **III.4 - Préparation de la poudre : influence du type de broyage**

A partir des diverses observations du comportement thermique des poudres, le choix de la poudre retenue pour la suite de l'étude s'est orienté vers le lot LaP T50h20. En effet, la mise en œuvre du procédé de synthèse est la plus concluante en terme de rendement et cette poudre semble avoir un des meilleurs comportements thermiques. Afin de préciser le rôle de la phase minoritaire de métaphosphate lors du frittage, la poudre va subir un traitement thermique à 1400°C durant 1 heure.

Ce traitement initial doit permettre sa décomposition et l'obtention d'une poudre de monazite pure (un rapport La/P = 1). Des analyses élémentaires ont été réalisées sur la poudre LaP T50h20 avant et après calcination (tableau III.6). Malgré un domaine d'incertitude important, l'évolution du rapport molaire indique l'obtention d'une monazite stœchiométrique après calcination à 1400°C.

Poudre LaP T50h20	Rapport molaire La/P
Brute de synthèse	0,94 ± 0,04
Calcinée à 1400°C – 1 h	0,98 ± 0,04

tableau III.6 Rapport molaire de la poudre LaP T50h20 avant et après calcination à 1400°C.

Une étape de broyage est ensuite nécessaire afin de rendre la poudre suffisamment réactive.

Selon le type de broyage utilisé, la taille moyenne et la distribution granulométrique des particules peuvent être plus ou moins modifiées.

#### Principe du broyage

Le premier type de broyage envisagé est un broyage centrifuge semi-planétaire. L'équipement utilisé est une pulvérisette (Fritzch). La vitesse de rotation est fixée à 350 tr/mn (graduation 6). La poudre est broyée en milieu aqueux dans une jarre en alumine de 250 ml contenant 10 billes de diamètre 20 mm, environ 100 g de poudre et 60 ml d'eau distillée. La vitesse de rotation et le temps de broyage sont adaptés à la granulométrie recherchée. Le temps de broyage choisi est de 5 heures. La poudre obtenue sera référencée de la sorte : « bp 5h ».

Un second type de broyage est effectué par attrition (attriteur Union Process modèle 01 CE). L'eau distillée est employée comme milieu liquide (environ 150 ml) et des billes de zircone yttrée haute pureté de 1 à 2 mm de diamètre comme élément broyant. La pale rotative et la jarre de contenance 750 cm<sup>3</sup> sont en polyéthylène. Le taux de charge (masse billes/masse poudre) est de 9 pour 1, soit une masse de 100 ± 10 g de poudre. Deux cycles de broyage ont été réalisés : 2 heures à 350 trs/mn pour la poudre notée « ba 2h » et 5 heures à 350 trs/mn pour la poudre notée « ba 5h ».

#### Résultats

La répartition granulométrique des poudres après broyage a été mesurée en milieu aqueux à l'aide d'un granulomètre laser CILAS, modèle 1024. La surface spécifique est mesurée par la méthode BET précédemment décrite. Le diamètre moyen et la surface spécifique sont reportés dans le tableau III.7. La répartition granulométrique est représentée en histogramme et en valeurs cumulées pour les trois poudres (figure III.18).

Référence poudre	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\Phi_{\text{moy}}$ ( $\mu\text{m}$ )
bp 5h	$3,60 \pm 0,1$	2,15
ba 2h	$11,0 \pm 0,1$	0,85
ba 5h	$17,5 \pm 0,2$	0,60

tableau III.7 Caractéristiques des poudres après broyage.

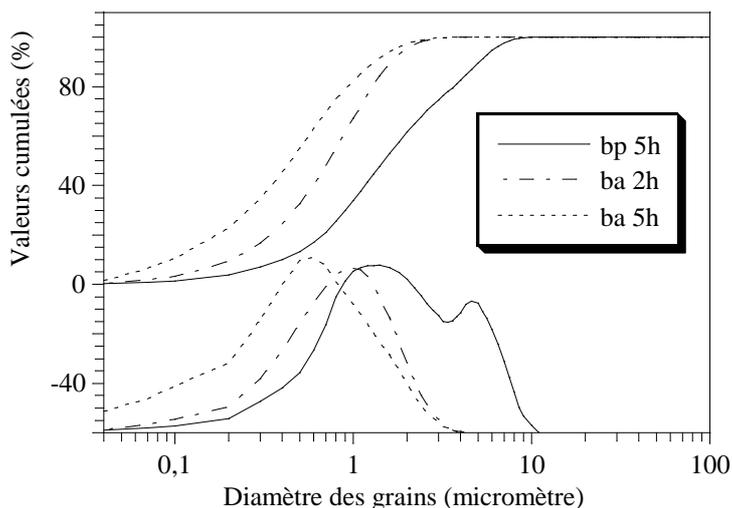


figure III.18 Répartition granulométrique des poudres en histogramme (courbes inférieures) et en valeurs cumulées (courbes supérieures) selon le type de broyage.

La poudre broyée par centrifugation comporte une distribution bimodale en taille de grains, les grains pouvant aller jusqu'à une dizaine de microns, les agglomérats ont donc été peu réduits pendant les 5 heures de broyage. Le broyage par attrition permet d'obtenir une nette réduction de taille de grain et ce d'autant plus que le temps de broyage est long. L'évolution est toutefois peu importante au-delà de 2 heures d'attrition, la distribution granulométrique est monomodale, la taille des plus gros grains reste constante à environ  $4 \mu\text{m}$ , seule la taille moyenne varie légèrement de  $0,85 \mu\text{m}$  pour 2 heures à  $0,60 \mu\text{m}$  pour 5h.

Selon la granulométrie et la surface spécifique, ces poudres vont plus ou moins se densifier lors du frittage (figure III.19).

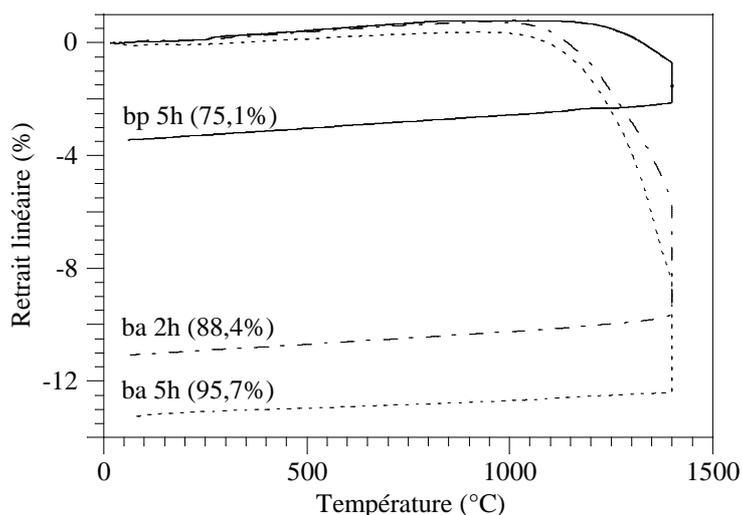


figure III.19 Courbes dilatométriques des poudres broyées, compactées puis frittées à 1400°C - 1 h sous air et les taux de densification correspondants (entre parenthèses).

Le caractère bimodal de la distribution granulométrique de la poudre « bp 5h » broyée par centrifugation permet d'améliorer légèrement le taux de compaction à cru qui est de 66,3% (63,5% pour ba 2h et 62,3% pour ba 5h) mais cette poudre ne se densifie pas, sa densité relative est seulement de 75,1 % après frittage. La poudre, à l'issue de ce broyage, n'est pas assez fine, or avec cette méthode, on arrive à la limite de possibilité de réduction des grains qui restent de l'ordre de plusieurs microns. Le broyage par attrition permet d'obtenir une répartition granulométrique plus homogène et une surface spécifique de la poudre très supérieure. Ceci se traduit par la frittabilité beaucoup plus grande observée pour les poudres « ba 2h » et « ba 5h ». Les retraits sont d'autant plus importants que la surface spécifique de la poudre initiale est élevée. Le taux de densification final obtenu à partir de la poudre « ba 2h », de surface spécifique initiale de 11,0 m<sup>2</sup>/g, est de 88,4 % après frittage, tandis qu'avec la poudre « ba 5h », avec  $S_{BET} = 17,5$  m<sup>2</sup>/g, il atteint 95,7 % de la densité théorique. La surface spécifique est donc, comme on pourrait s'y attendre, un paramètre primordial pour la réactivité des poudres de phosphate de lanthane.

En comparaison avec la courbe de retrait dilatométrique de la même poudre (T50h20) initialement calcinée à 700°C (figure III.20), la calcination à 1400°C modifie le frittage du phosphate de lanthane. La vitesse de retrait est beaucoup plus lente après calcination à 1400°C, la température de frittage associée beaucoup plus élevée (environ 1350°C au lieu de 1130°C) et le frittage n'est pas achevé à 1400°C.

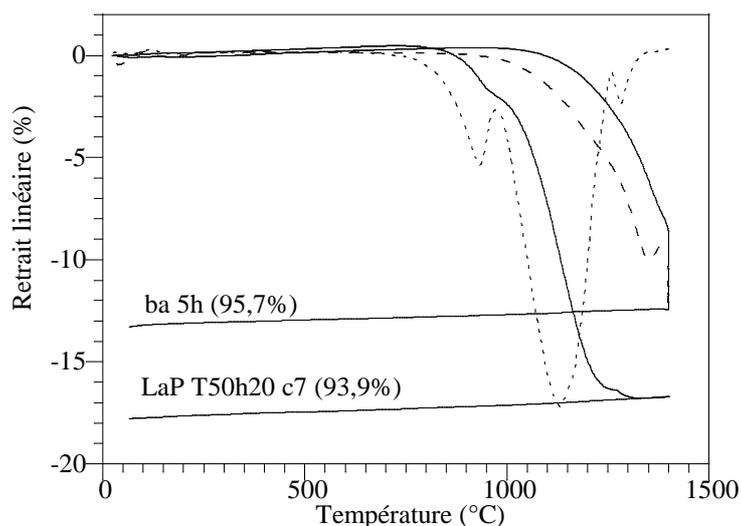


figure III.20 Effets de la cristallinité et de la granulométrie des poudres sur les courbes dilatométriques (retraits linéaires en trait plein, dérivées en pointillées). Entre parenthèses figurent les taux de densification correspondants.

Si l'on ne tient pas compte du domaine III de retrait du compact LaP T50h20 c7, les deux poudres conduisent à un retrait identique, ce qui se traduit par des densités finales ne possédant un écart que de 2 %.

L'observation au MEB de la microstructure du composé « ba 5h » après frittage à 1400°C montre un matériau dense à pores principalement intergranulaires (figure III.21). La distribution en taille des grains est sensiblement bimodale avec des grains d'environ 1  $\mu\text{m}$  et d'autres plus petits de l'ordre de 0,3  $\mu\text{m}$ .

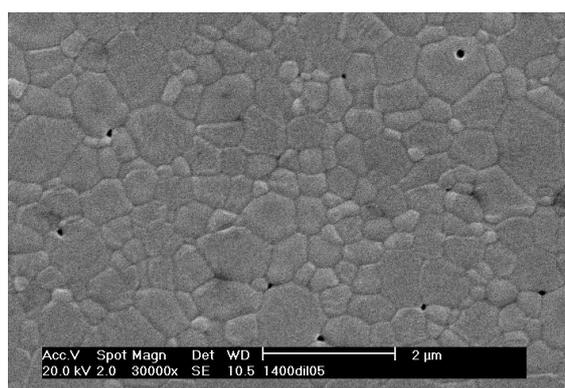


figure III.21 Microstructure du matériau « ba 5h » après frittage à 1400°C – 1h sous air.

La microstructure du fritté est très différente de celles obtenues à partir de poudres brutes ou calcinées à 700°C (figures III.11 et III.17) pour lesquelles un très fort grossissement des grains était observé. L'absence de métaphosphate dans la poudre initialement calcinée à 1400°C modifie donc

considérablement le frittage qui devient beaucoup plus lent mais permet d'aboutir à des céramiques quasi-denses à grains fins. On peut penser que l'on passe d'un frittage en phase liquide avec des phénomènes superficiels importants en présence de métaphosphate, à un frittage en phase solide sans métaphosphate.

### III.5 - Conclusion

L'étude de la stabilité thermique des poudres a permis de mettre en évidence les transformations qui ont lieu dans les poudres au cours du chauffage. La poudre initiale, de type rhabdophane, comporte de l'eau adsorbée et de l'eau de constitution.

L'eau adsorbée dont la quantité dépend de la surface spécifique est éliminée entre 100°C et 200°C.

L'eau dite de constitution ou zéolitique s'élimine entre 200°C et 600°C par déshydratation progressive de la phase rhabdophane. L'élimination totale de cette eau déstabilise la structure cristalline, ce qui se traduit par la transformation vers 750°C en une phase anhydre plus stable, la monazite. Cette transformation est irréversible et fait penser à la déshydratation des sulfates de calcium <sup>[GUI72]</sup>.

L'apparition d'une phase secondaire constituée de métaphosphate de lanthane est observée vers 950°C. Sa décomposition se produit entre 1000°C et 1400°C avec dégagement d'anhydride phosphorique  $P_2O_5$ .

Si le changement des paramètres de synthèse (température, pH, rapport La/P en réactifs) n'affecte pas directement la nature de la poudre synthétisée, qui reste de type rhabdophane, il affecte par contre son comportement thermique car la poudre peut contenir une quantité plus ou moins importante de métaphosphate de lanthane. Du point de vue de l'élaboration, la synthèse à 50°C suivie d'une maturation de 20 h, sans contrôle de pH et avec un rapport La/P en réactifs égal à 1 peut être retenue, à la fois pour son bon rendement et pour le faible taux de métaphosphate contenu dans la poudre. Cette phase secondaire produit des matériaux à porosité intragranulaire qui résulte d'un grossissement exagéré des grains. Afin d'éliminer cette phase secondaire transitoire, il est nécessaire de calciner la poudre à haute température jusqu'à 1400°C avant le frittage. Son élimination préalable ralentit alors le frittage, mais surtout réduit considérablement la croissance granulaire, ce qui permet de densifier des céramiques à microstructure fine. Cette calcination initiale impose une étape supplémentaire de broyage qui apparaît indispensable pour obtenir des matériaux susceptibles de présenter des propriétés mécaniques intéressantes.

### III.6 - Références bibliographiques : chapitre III

- [BEG82] BEGUN, G. M. et BAMBERGER, C. E. (1982). *Raman spectra of the rare earth trimetaphosphates*. Journal of the Raman Spectroscopy **13**(3): 284-289.
- [BEG81] BEGUN, G. M., BEALL, G. W., et al. (1981). *Raman spectra of the rare earth orthophosphates*. Journal of Raman Spectroscopy **11**(4): 273-278.
- [GUI72] GUILHOT (1972). Thèse d'Etat:
- [HIK96] HIKICHI, Y. et OTA, T. (1996). *Sintering and properties of monazite-type  $RPO_4$  ( $R = La, Ce, Nd$  or  $Sm$ )*. Phosphorus Research Bulletin **6**: 175-178.
- [HOR01] HORCHANI, K., FERID, M., et al. (2001). *Chemical preparation and thermal behaviour of neodymium cyclotriphosphate tetrahydrate  $NdP_3O_9 \cdot 4H_2O$* . Solid State Sciences **3**: 347-352.
- [JON86] JONASSON, R. G. et VANCE, E. R. (1986). *DTA study of the rhabdophane to monazite transformation in rare earth ( $La$ - $Dy$ ) phosphates*. Thermochemica Acta **108**: 65-72.
- [JUN95] JUNKER, M. (1995). *Etude et optimisation des propriétés optiques et morphologiques d'un luminophore de type  $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$*  Thèse de doctorat: ENSM St Etienne et INP Grenoble.
- [KRO88] KROPIWNICKA, J. et ZNAMIEROWSKA, T. (1988). *Phase equilibria in the system  $La_2O_3$ - $Na_2O$ - $P_2O_5$ . Part I: side system  $La_2O_3$ - $P_2O_5$* . Polish Journal of Chemistry **62**: 587-594.
- [MUL84] MULLICA, D. F., MILLIGAN, W. O., et al. (1984). *Ninefold coordination in  $LaPO_4$ : pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron*. Inorganica Chimica Acta **95**: 231-236.
- [PAR84] PARK, H. D. et KREIDLER, E. R. (1984). *Phase equilibria in the system  $La_2O_3$ - $P_2O_5$* . Journal of the American Ceramic Society **67**(1): 23-26.
- [PET71] PETROV, K. I., KIRILLOV, Y. B., et al. (1971). *Infrared spectroscopic study of praseodymium, Samarium and Ytterbium orthophosphates*. Russian Journal of Inorganic Chemistry **16**(7): 970-973.
- [ROB00] ROBIN, T. (2000). *Etude du frittage de la solution solide  $Pb_3(VO_4)_{2(1-x)}(PO_4)_{2x}$  dans le cadre du conditionnement de l'iode 129*. Thèse de doctorat: 151 pages. Université de Limoges.
- [RUL91] RULMONT, A., CAHAY, R., et al. (1991). *Vibrational spectroscopy of phosphates: some general correlations between structure and spectra*. Eur.J.Solid.State Inorg. Chem **28**: 207-219.
- [SER68] SERRA, O. A. et GIESBRETCHT, E. (1968). *Lanthanum, cerium and praseodymium trimetaphosphates*. J. Inorg. Nucl. Chem. **30**: 793-799.
- [TSU79] TSUHAKO, M., IKEUCHI, S., et al. (1979). *Conditions of formation of rare earth phosphates and the colors of their powders*. Bulletin of the Chemical Society of Japan **52**(4): 1034-1040.

## IV - Etudes complémentaires sur les orthophosphates de cérium et d'yttrium

Les chapitres précédents ont été consacrés à la synthèse et au comportement thermique de l'orthophosphate de lanthane. Sur la base des résultats obtenus, ce chapitre propose une étude complémentaire et comparative qui porte sur les orthophosphates de cérium et d'yttrium. L'objectif est de préciser l'influence d'un changement de cation (cas du cérium) ou d'un changement de structure cristalline (cas de l'yttrium).

### IV.1 - L'orthophosphate de cérium

Le cérium appartient à la famille des lanthanides légers (La à Gd) et son orthophosphate, comme celui du lanthane, cristallise sous forme rhabdophane ou monazite selon la température d'élaboration. A la différence du lanthane, l'élément cérium peut exister à l'état d'oxydation 4+ et 3+. Ceci laisse supposer la possibilité de former des phases, telles  $CeP_2O_7$  ou  $Ce(PO_3)_4$  qui n'existent pas avec le lanthane <sup>[TSU79]</sup>. Il est également envisageable que le cérium 4+ occupe un site cationique 3+ ce qui nécessite un mécanisme de compensation de charge pour préserver l'électroneutralité <sup>[PEP81]</sup>. L'étude abordée dans cette partie doit permettre de préciser l'influence du cation lanthanide sur la synthèse de la poudre d'orthophosphate (composition, microstructure, texture) et son comportement thermique par comparaison avec l'orthophosphate de lanthane.

#### IV.1.1 - Synthèse et caractérisation de l'orthophosphate de cérium

A l'issue des diverses synthèses d'orthophosphate de lanthane, la synthèse LaP T50h20 a été sélectionnée pour son rendement et le comportement thermique de la poudre obtenue. Ce protocole est alors appliqué pour la synthèse du phosphate de cérium. La synthèse est réalisée à 50°C avec 20 heures de maturation, sans contrôle de pH, la rapport molaire Ce/P des réactifs est fixé à 1 ; soit la notation suivante pour la poudre brute : CeP T50h20. Le sel de cérium utilisé comme réactif est un

chlorure hydraté de formule  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ , les références de ce produit commercial et sa caractérisation sont reportées en annexe.

Les méthodes de caractérisation sont identiques à celles utilisées pour l'orthophosphate de lanthane.

#### IV.1.1.1 - Identification du précipité par diffraction des rayons X

Les fiches d'indexation de l'orthophosphate de cérium et des phases susceptibles d'être observées par diffraction des rayons X sont reportées dans le tableau ci-dessous :

$CePO_4 \cdot H_2O$	PDF n°35-0614 (I)
$CePO_4$	PDF n°32-0199 (*)
$Ce(PO_3)_3$	PDF n°33-0336 (N)

tableau IV.1 Fiches d'indexation DRX des poudres d'orthophosphate de cérium synthétisées.

L'analyse de la composition du précipité par diffraction des rayons X révèle qu'il s'agit de l'orthophosphate de cérium hydraté  $CePO_4 \cdot H_2O$  de type rhabdophane correspondant à la fiche PDF n°35-0614 sans autre phase détectable (figure IV.1). Similaire à celui de l'orthophosphate de lanthane, le diffractogramme de la poudre CeP T50h20 présente des raies larges, ce qui suppose une faible cristallinité de la poudre ou une surface spécifique élevée.

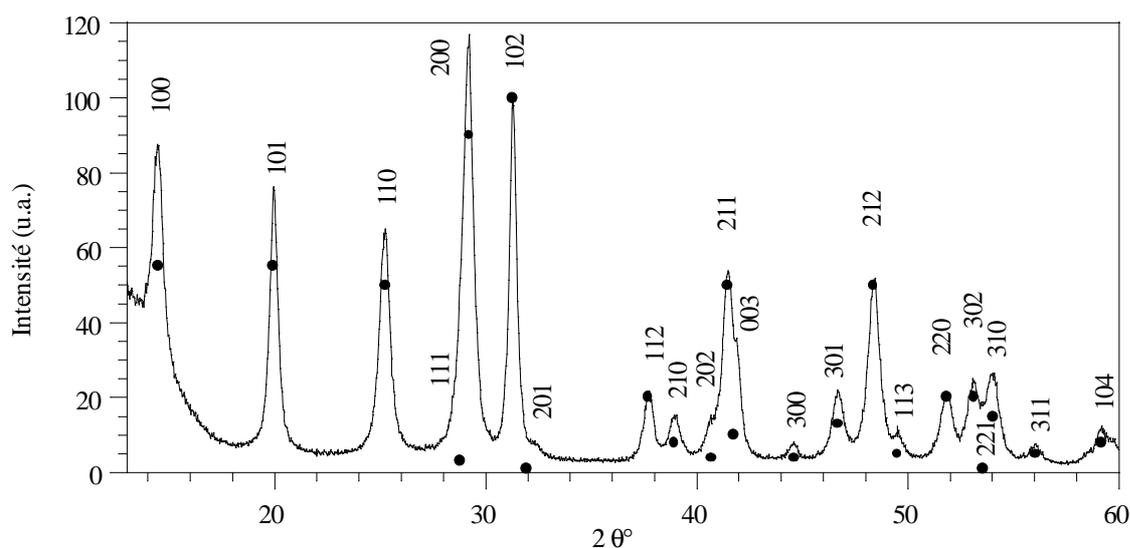


figure IV.1 Diffractogramme de l'orthophosphate de cérium hydraté CeP T50h20 de type rhabdophane. Les points représentent l'intensité théorique des pics de diffraction selon la fiche PDF n°35-0614.

#### IV.1.1.2 - Caractérisations morphologique et texturale

Les principales caractéristiques de la poudre synthétisée sont résumées dans le tableau IV.2.

Référence poudre	Rendement	Rapport molaire Ce/P	Densité vraie	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	DRX
CeP T50h20	90 %	$0,96 \pm 0,04$	$4,16 \pm 0,05$	$69 \pm 1$	35-0614 (I)

tableau IV.2 Caractéristiques de l'orthophosphate de cérium hydraté pulvérulent.

Le rendement de la réaction de précipitation de l'orthophosphate de cérium hydraté est d'environ 90 % et la densité de la poudre synthétisée est de 4,16. La densité mesurée est inférieure à la valeur théorique issue de la fiche PDF n°35-0614 correspondant à l'orthophosphate de cérium monohydrate qui est de 4,717. Les analyses élémentaires réalisées sur la poudre brute révèlent une faible sous-stœchiométrie en cérium avec un rapport molaire en éléments Ce/P = 0,96 et une quantité molaire en eau de 1. La poudre de surface spécifique  $69 m^2/g$  a une morphologie en agglomérats constitués de fibres courtes et enchevêtrées de type trichites de longueur inférieure à  $1 \mu m$  (figure IV.2).

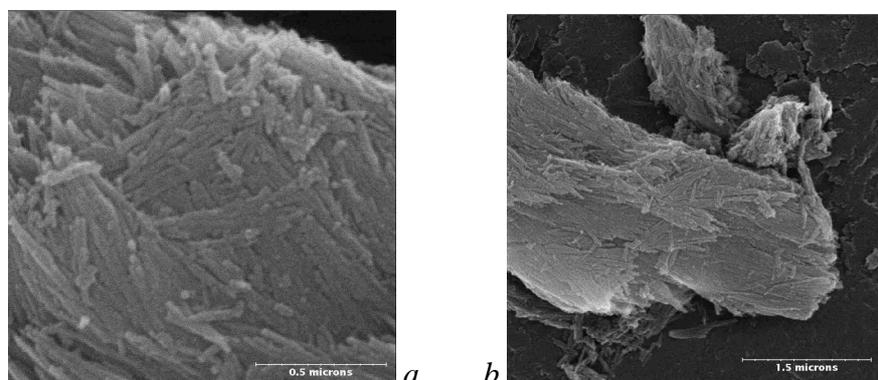


figure IV.2 (a) et (b) Micrographies MEB de la poudre synthétisée CeP T50h20.

#### IV.1.1.3 - Analyses spectrométriques

La forme rhabdophane de l'orthophosphate de cérium est également identifiée par spectrométries infrarouge et Raman. Les spectres (figures IV.3 et IV.4) sont identiques à ceux obtenus pour l'orthophosphate de lanthane hydraté. Toutes les bandes de vibration actives ont été observées, les valeurs sont regroupées dans le tableau IV.3, et sont en accord avec la littérature<sup>[BAM82]</sup>.

Infrarouge		Raman		Attributions
$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	Intensité	$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	Intensité	
3550 et 3460	moyennes, larges			élongations asymétriques et symétriques $\nu_1$ (O-H), $H_2O$ moléculaire
1631	moyenne, fine			Déformation $\nu_2$ (H-O-H), $H_2O$
1048	fortes, larges	1086	faible, large	élongation asymétrique $\nu_3$ (P-O), $PO_4^{3-}$
1021		1029	très faible	
970	épaulement	976	forte, fine	élongation symétrique $\nu_1$ (P-O), $PO_4^{3-}$
*890	épaulement			?
*683	épaulement			?
615, 571, 543	fortes, fines	622, 567, 544	faibles, larges	déformation asymétrique $\nu_4$ (O-P-O), $PO_4^{3-}$
		464	moyenne	déformation symétrique $\nu_2$ (O-P-O) $PO_4^{3-}$
		412	très faible	
		*375	faible	?
		227	moyenne	vibrations de réseau

tableau IV.3 Bandes de vibration en infrarouge et Raman de l'orthophosphate de cérium de type rhabdophane et leurs attributions.

Bien que l'augmentation du numéro atomique, qui va de pair avec une diminution du rayon ionique, entraîne une augmentation progressive des fréquences d'élongation et de déformation <sup>[BEG81]</sup>, on ne peut observer de différence notable des nombres d'onde de vibrations entre les orthophosphates de cérium et de lanthane. La résolution des spectres qui est de  $4\text{ cm}^{-1}$  en infrarouge et de  $2\text{ cm}^{-1}$  en Raman est insuffisante.

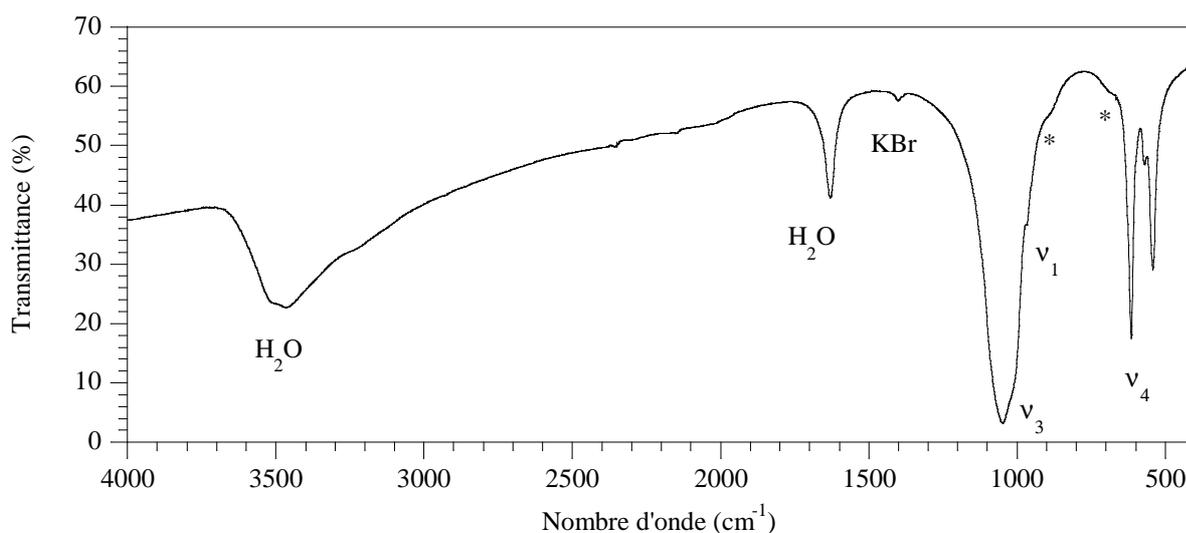


figure IV.3 Spectre infrarouge de l'orthophosphate de cérium hydraté de type rhabdophane.

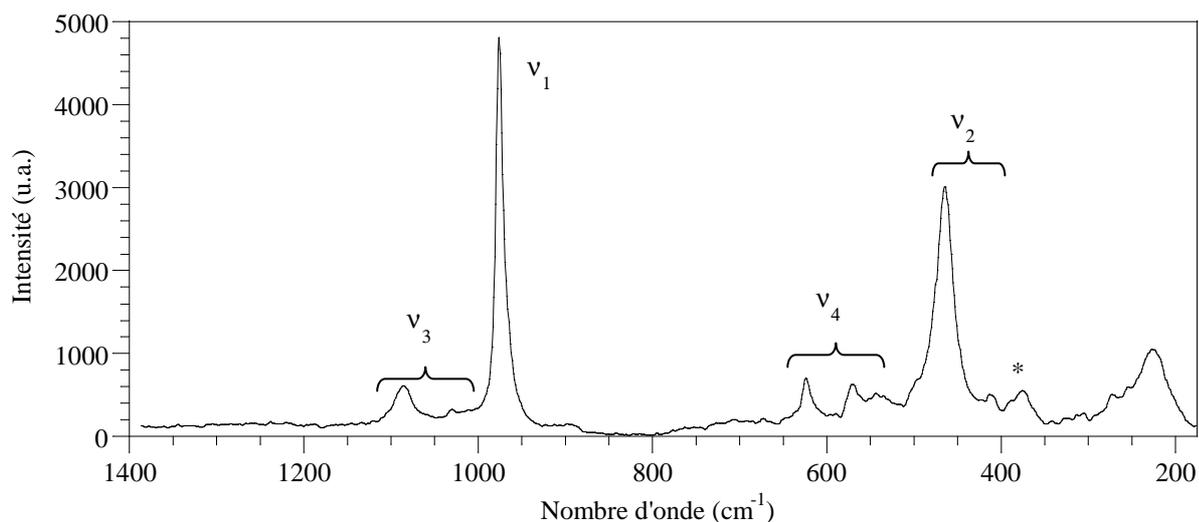


figure IV.4 Spectre Raman de l'orthophosphate de cérium hydraté de type rhabdophane.

Comme dans le cas de l'orthophosphate de lanthane, des bandes de vibration non imputées sont présentes sur les spectres à  $683\text{ cm}^{-1}$  et  $890\text{ cm}^{-1}$  en infrarouge et  $375\text{ cm}^{-1}$  en Raman, (repérées par un astérisque). Ces vibrations peuvent être interprétées de la même façon que pour l'orthophosphate de lanthane : les deux premières peuvent correspondre à des vibrations du réseau cristallin ou plus vraisemblablement à des phosphates acides dus à des résidus de synthèse, la troisième est assimilée à la vibration  $v_2$  observée par Assaoudi <sup>[ASS00]</sup>.

#### IV.1.1.4 - Discussion

La poudre synthétisée a été identifiée comme étant l'orthophosphate de cérium monohydrate. Mais, comme précédemment pour l'orthophosphate de lanthane, la teneur en eau zéolitique ne correspond pas à la valeur théorique. Ce n'est qu'à partir de l'analyse thermogravimétrique que pourra être déterminé ce taux d'eau de constitution. Les conditions de synthèse imposées permettent d'obtenir des poudres dont les caractéristiques morphologiques et texturales sont quasiment identiques à celles de l'orthophosphate de lanthane :

- une surface spécifique élevée de l'ordre de  $70\text{ m}^2/\text{g}$ ,
- une morphologie fibreuse de type trichites ( $< 1\mu\text{m}$ ). Ces fibres courtes tendent à s'aligner pour former des massifs compacts.

L'analyse spectrométrique, identique à celle de l'orthophosphate de lanthane hydraté, confirme la nature des groupements ioniques de la structure rhabdophane. Cependant, la présence de bandes non répertoriées et un rapport Ce/P inférieur à 1 indiquent, comme dans le cas du lanthane, la présence vraisemblable de résidus de synthèse phosphatés dans les poudres.

## IV.1.2 - Comportement thermique de la poudre brute

Le comportement thermique de la poudre brute de synthèse CeP T50h20 est suivi par diffraction des rayons X en température, par ATD-ATG, ainsi que par les spectrométries infrarouge et Raman sur des poudres préalablement calcinées à différentes températures. Les conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées pour l'orthophosphate de lanthane (chapitre III).

### IV.1.2.1 - Etude de l'évolution structurale par diffraction des rayons X en température

La transformation structurale de la poudre brute de synthèse  $CePO_4 \cdot H_2O$  de la forme rhabdophane en monazite a été observée par diffractions des rayons X (figure IV.5).

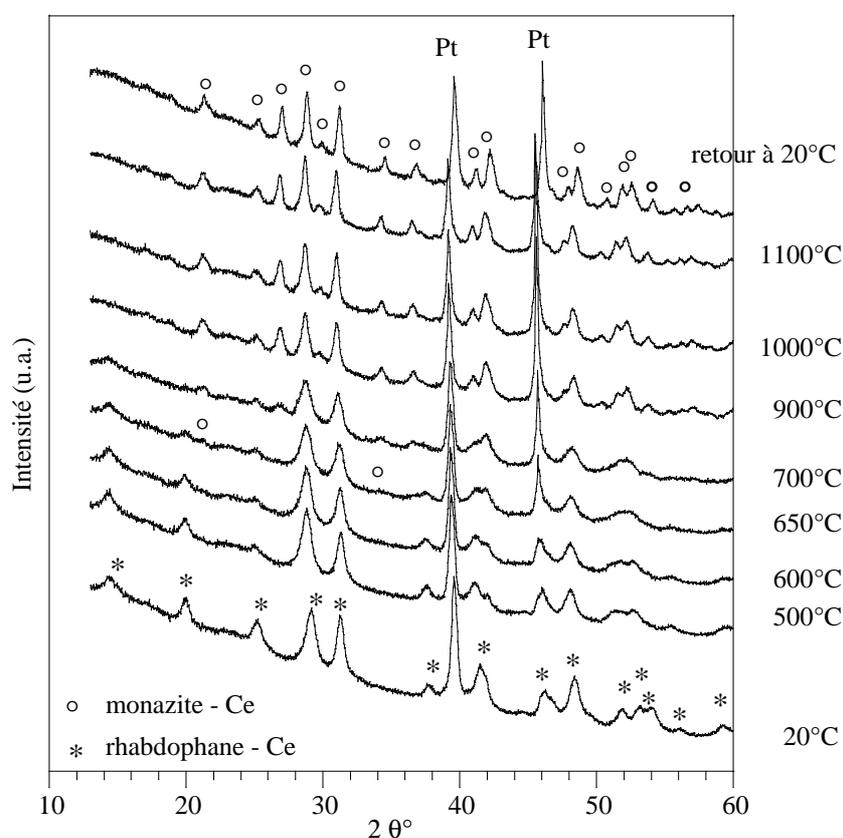


figure IV.5 Diffractogrammes de la poudre rhabdophane-Ce réalisés en température.

Les raies de la structure rhabdophane hexagonale (signalés par des étoiles) disparaissent progressivement avec la montée en température, révélant l'apparition d'un désordre structural. La présence de la monazite est observée à partir de 650°C avec l'apparition des pics à  $2\theta = 21,2^\circ$  et  $34,5^\circ$  sur le diffractogramme (repérés par des cercles). Ce résultat est en accord avec les travaux de Szczygiel, qui indique une température de transition rhabdophane-monazite, pour l'orthophosphate de cérium élaboré par coprécipitation, de 620°C [SZC91].

Dans le cas de l'orthophosphate de lanthane, cette transition avait été observée dès  $600^\circ C$  (figure III.1). Cependant, il n'est pas possible à ce stade de la caractérisation de proposer une évolution de la température de transition selon l'élément cationique de l'orthophosphate car la température donnée par cette méthode correspond à celle de la plaque de platine or la température « vraie » à la surface de la poudre dépend de la hauteur du lit de poudre appliqué sur la plaque de platine. Ceci peut rendre approximative la température de transition mesurée.

Etant donné la présence de métaphosphate dans les poudres d'orthophosphate de lanthane, un diffractogramme plus précis a été réalisé sur la poudre CeP T50h20 calcinée à  $1000^\circ C$  durant 2 heures.

Le diffractogramme résultant ne présente pas de pic de métaphosphate de cérium (fiche PDF n°33-0336), les pics principaux à  $2\theta = 24,3^\circ$  et  $26,0^\circ$  sont absents (figure IV.6). Il est possible que les conditions de synthèse : température de  $50^\circ C$  et temps de maturation de 20 h, permettent de réduire la quantité de métaphosphate de telle sorte qu'il ne soit plus discernable par diffraction des rayons X, soit cette quantité inférieure à 2,5 %. Cela peut se justifier aussi par la faible sous-stœchiométrie en cérium déterminée à partir des résultats d'analyses élémentaires ( $Ce/P = 0,96$ ).

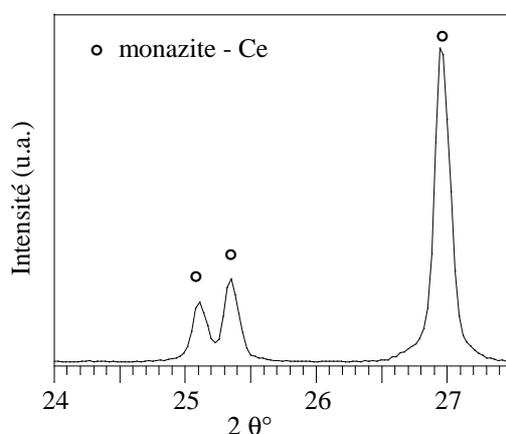


figure IV.6 Diffractogramme de la poudre de référence CeP T50h20 après calcination à  $1000^\circ C$  : phase monazite pure.

#### IV.1.2.2 - Observation de la transition de phase par spectrométries infrarouge et Raman

Les méthodes spectrométriques permettent de détecter certaines phases à des niveaux de concentrations bien au dessous des limites de détection de la diffraction des rayons X <sup>[BEG82]</sup>. L'observation par spectrométrie infrarouge de la poudre calcinée à  $1000^\circ C$  révèle l'existence de métaphosphate par la présence des deux bandes vibrationnelles principales à  $1256\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s$  (O-P-O)  $PO_3^-$ ) et à  $775\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$  (O-P-O)  $PO_3^-$ ) (figure IV.7 a). Par contre, le spectre Raman de cette poudre

ne permet pas de détecter ces groupements (figure IV.7 b). L'ensemble des bandes de vibration, reportées dans le tableau IV.4, correspond à celles de l'orthophosphate de cérium de type monazite. Les valeurs coïncident avec celles trouvées dans la littérature [BEG81; BAM82; ASS01]. Le pic de vibration observé vers  $395\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre Raman, non indexé, peut être attribué au mode de vibration  $\nu_2$  [ASS00]. L'évolution des spectres en fonction de la température de calcination correspond avec les observations faites pour le composé au lanthane.

Infrarouge		Raman		Attributions
$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Intensité	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Intensité	
1109 1093, 1063 1037, 1020 995	massif constitué de bandes fines et intenses	1072, 1067 1054, 1024	moyennes à faibles	élongation asymétrique $\nu_3$ (P-O), $PO_4^{3-}$
956	forte, fine	991 968	moyenne, fine forte, fine	élongation symétrique $\nu_1$ (P-O), $PO_4^{3-}$
622, 579 567, 541	fortes, fines	618, 587 569, 533	faibles, larges	déformation asymétrique $\nu_4$ (O-P-O), $PO_4^{3-}$
489	très faible	464 et 412 395*	fortes, larges faible	déformation symétrique $\nu_2$ (O-P-O) $PO_4^{3-}$ ?
		272 et 255 227 et 217	moyennes, larges	vibrations de réseau

tableau IV.4 Bandes vibrationnelles en infrarouge et Raman de l'orthophosphate de cérium de type monazite et leurs attributions.

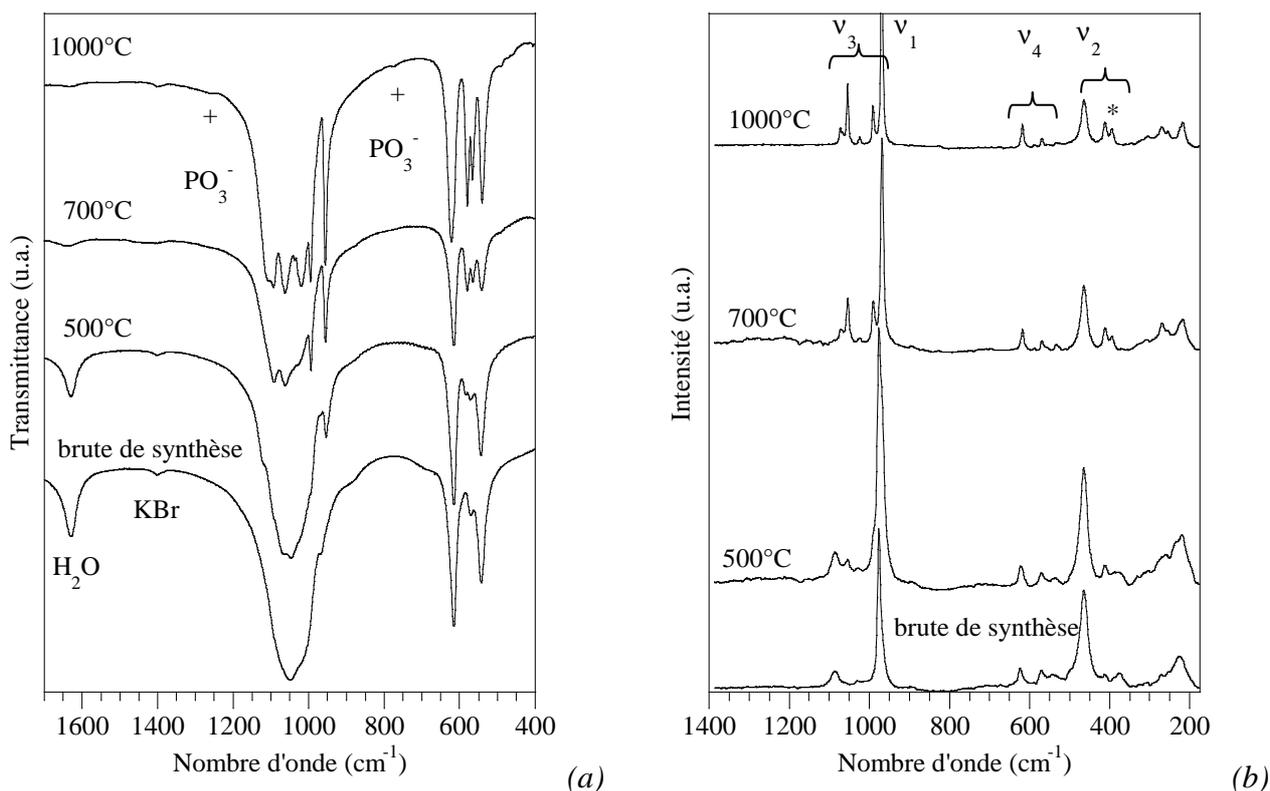


figure IV.7 Spectres infrarouge (a) et Raman (b) de la poudre CeP T50h20 brute et calcinée à différentes températures.

#### IV.1.2.3 - Etude de la stabilité thermique de la poudre CeP T50h20 par ATD ATG

Une grande similitude est observée entre les courbes d'ATD-ATG de l'orthophosphate de cérium et celles de l'orthophosphate de lanthane, tous deux de type rhabdophane. Les pertes de masses et effets thermiques ont lieu dans les mêmes gammes de températures (figure IV.8).

L'eau adsorbée, de l'ordre de 0,44 mole, est désorbée entre 50°C et 200°C. L'eau zéolitique, présente dans la structure rhabdophane à hauteur de 0,60 mole, part entre 200°C et 600°C. Enfin, entre 1000°C et 1500°C, 1,12 % de perte de masse sont enregistrés. Ils sont associés à la volatilisation d'anhydride phosphorique comme dans le cas de l'orthophosphate de lanthane, et correspondent à un pourcentage molaire de métaphosphate de cérium de 2,0 %, soit un rapport molaire de la poudre initiale  $Ce/P = 0,96$  (valeur équivalente à celle obtenue par analyse élémentaire). Ce pourcentage de métaphosphate est trop faible pour que le pic de fusion du métaphosphate à 1256°C d'après Bukhalova <sup>[BUK88]</sup>, soit discernable sur la courbe d'ATD. Ce résultat est similaire aux composés LaP 2:1 et LaP T80h00, pour lesquels la quantité de métaphosphate était identique (perte de masse de 1,2 % en  $P_2O_5$ , soit 2,2 % molaire de  $La(PO_3)_3$ ).

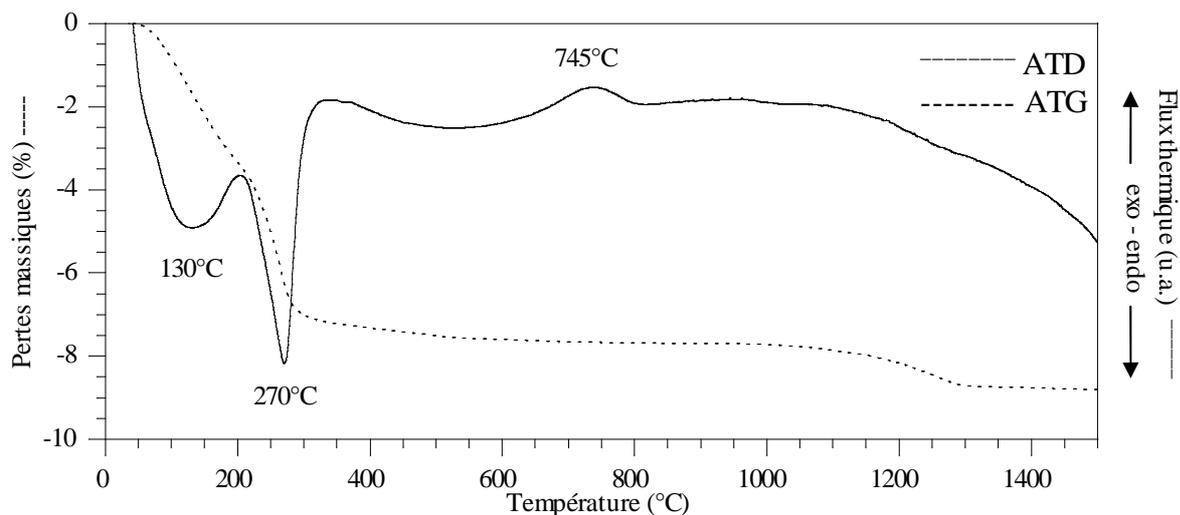


figure IV.8 Courbes thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD) de la poudre brute CeP T50h20.

Lorsque toute l'eau zéolitique est partie, la transformation structurale en monazite a lieu. Cette dernière s'initie à partir de 600°C pour culminer par un pic de cristallisation ( $T_c$ ) vers 745°C, comme le montre la courbe d'ATD. Jonasson a suggéré que la chaleur et la température de transformation augmentaient avec le numéro atomique <sup>[JON86]</sup>. Les résultats ne permettent pas de confirmer cette hypothèse car, par comparaison avec l'orthophosphate de lanthane pour lequel  $T_c = 750^\circ\text{C}$ , aucun écart significatif entre ces deux composés n'est observable.

#### IV.1.2.4 - Discussion

Le comportement thermique de l'orthophosphate de cérium de type rhabdophane est similaire à celui de la rhabdophane-La. Sa teneur en eau zéolitique, environ 0,60  $H_2O$ , est aussi très proche de celle du composé au lanthane synthétisé dans les mêmes conditions. Les modifications structurales s'initient après départ de cette eau zéolitique. La température de transformation de la structure hexagonale déshydratée en structure monoclinique anhydre est identique à celle de l'orthophosphate de lanthane. Les éléments cérium et lanthane sont assez proches en terme de rayons ioniques et il est difficile de différencier les caractéristiques thermo-chimiques de leur orthophosphate. Les enthalpies standards de formation de ces monazites sont très proches de l'ordre de 1950 kJ/mol <sup>[USH01]</sup>.

Dans l'ensemble, l'effet du cation n'est pas discernable sur ces différentes caractéristiques.

### IV.1.3 - Frittage naturel

Pour permettre l'étude comparative avec l'orthophosphate de lanthane, les poudres de cérium CeP T50h20 ont été préparées selon la même méthode avant les essais de dilatométrie. Les poudres subissent une calcination initiale à 1400°C durant 1 heure pour décomposer les métaphosphates. Après ce traitement, l'analyse élémentaire confirme un rapport molaire Ce/P égal à  $0,97 \pm 0,04$ , soit une valeur très proche de l'unité. Elles sont ensuite broyées par attrition durant 5 heures pour obtenir une surface spécifique et une granulométrie équivalentes à celles obtenues pour l'orthophosphate de lanthane :  $16,1 \text{ m}^2/\text{g}$  et un diamètre moyen des grains de  $0,52 \text{ }\mu\text{m}$  ( $S_{\text{BET}} = 17,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\phi_{\text{moy}} = 0,60 \text{ }\mu\text{m}$  pour  $LaPO_4$ ). L'essai de dilatométrie est réalisé dans les mêmes conditions que celles utilisées lors du frittage naturel de l'orthophosphate de lanthane : frittage sous air, à 1400°C avec une montée en température de 5°C/mn et un palier isotherme d'une heure. Le taux de densification résultant est de 96,0 % pour la monazite au cérium (95,7 % pour la monazite au lanthane). Son comportement en frittage naturel est identique à celui de la monazite au lanthane (figure IV.9). Dans les deux cas, la densification commence vers 900°C, elle atteint une vitesse maximale vers 1350°C et 1370°C pour  $LaPO_4$  et  $CePO_4$ , respectivement. L'ensemble des caractéristiques des orthophosphates de cérium et de lanthane, pulvérulents et frittés, est reporté dans le tableau IV.5.

Référence poudre	Rapport molaire Ln/P	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\Phi_{\text{moy}}$ ( $\mu\text{m}$ )	Densité théorique	Taux de compaction à cru	Taux de densification
$LaPO_4$	$0,98 \pm 0,04$	$17,5 \pm 0,2$	0,60	5,12	62,3 %	95,7 %
$CePO_4$	$0,97 \pm 0,04$	$16,1 \pm 0,2$	0,52	5,26	61,9 %	96,0 %

tableau IV.5 Caractéristiques des orthophosphates  $LaPO_4$  et  $CePO_4$  avant et après frittage à 1400°C – 1 h sous air.

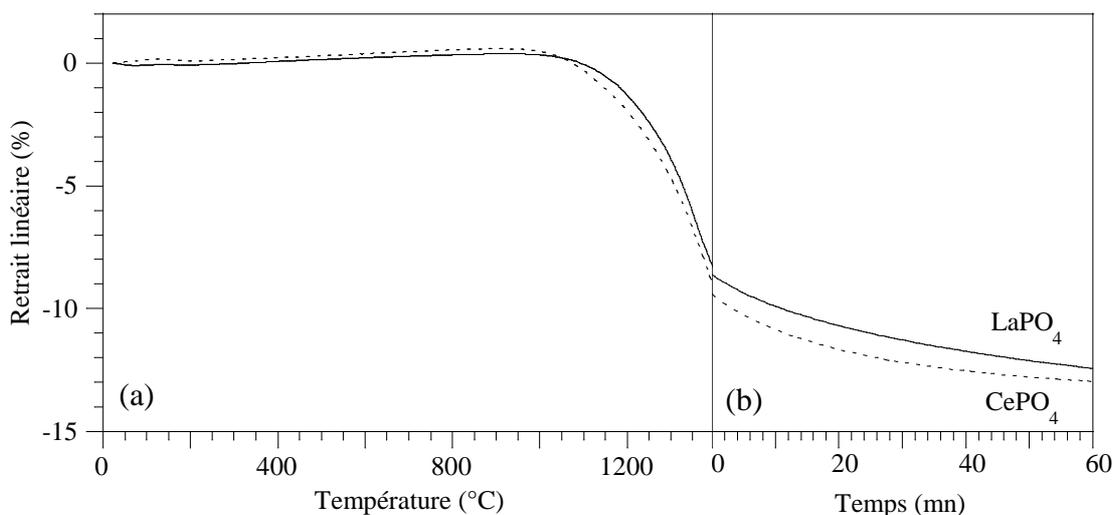


figure IV.9 Courbes de retrait des monazites  $LaPO_4$  et  $CePO_4$  en fonction de la température (a) et en fonction du temps de palier isotherme à 1400° (b).

Selon Hikichi,  $CePO_4$  se densifie plus vite par frittage sous air que  $LaPO_4$  [HIK97]. Cependant, Hikichi partait de poudres de type rhabdophane de surfaces spécifiques plus élevées, d'environ 53 et 65  $m^2/g$  pour  $LaPO_4$  et  $CePO_4$ , respectivement. Une telle différence n'est pas négligeable pour la réactivité thermique des poudres. Dans le cas présent, les surfaces spécifiques (17,5 et 16,1  $m^2/g$  pour  $LaPO_4$  et  $CePO_4$ , respectivement) sont suffisamment proches pour ne pas influencer la réactivité et conduire à un comportement au frittage identique.

Les microstructures des céramiques après frittage sont similaires. La micrographie, réalisée sur une surface polie miroir dont les joints de grains ont été révélés thermiquement, montre des grains de taille micronique dont la distribution est sensiblement bimodale (figure IV.10) et comparable à celle de la monazite  $LaPO_4$  (figure III.21).

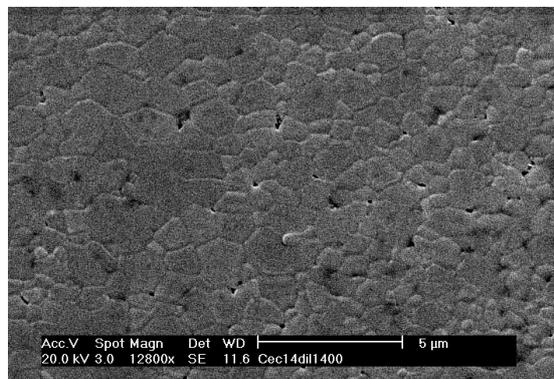


figure IV.10 Micrographie MEB de l'orthophosphate de cérium fritté sous air à 1400°C - 1h.

## IV.2 - L'orthophosphate d'yttrium

La particularité de l'yttrium est son assimilation à un élément terre rare de part ses propriétés chimiques. La valeur de son rayon ionique en fait un élément « appartenant » à la deuxième série des lanthanides, au point de les nommer terres yttriques. En terme de composé phosphaté, l'yttrium va se différencier des orthophosphates de terres cériques par sa structure. L'orthophosphate d'yttrium est un composé polymorphe qui cristallise sous forme de weinschenkite (dite aussi churchite) à basse température. La forme haute température est nommée xénotime. La comparaison avec l'orthophosphate de lanthane portera alors sur la nature du cation et de la structure cristalline à partir des différentes méthodes de caractérisation des poudres et de l'étude du comportement thermique.

### IV.2.1 - Synthèse et caractérisation

Le réactif choisi est un chlorure d'yttrium pour conserver les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour la synthèse des orthophosphates de terres cériques. Il s'agit du chlorure d'yttrium hexahydrate. La fiche technique et le contrôle de ce produit commercial sont donnés en annexe. Le protocole de synthèse est identique à celui de la rhabdophane-La : réactifs en proportion stoechiométrique  $Y/P = 1$ , de concentrations 0,4 M. Différentes poudres ont été élaborées à des températures comprises entre 30°C et 70°C, pour des temps de maturation variant de zéro à 5 heures. Les synthèses réalisées seront annotées de la façon suivante : YP T50h01 pour la poudre synthétisée en proportion stœchiométrique, à 50°C, avec 1 heure de maintien à la température après la fin de l'addition des réactifs.

#### IV.2.1.1 - Analyse qualitative des phases : composition et structure

Les fiches utilisées pour l'indexation des diffractogrammes des poudres d'orthophosphate d'yttrium sont reportées dans le tableau IV.6 :

$YPO_4 \cdot 2H_2O$	PDF n° 85-1842 (C)
$YPO_4$	PDF n° 84-0335 (C)

tableau IV.6 Fiches d'indexation des poudres d'orthophosphate d'yttrium synthétisées.

La figure IV.11 représente les diffractogrammes, enregistrés sur des poudres YP T50h00, YP T50h01 et YP T50h05. Ils ont été indexés avec la fiche PDF n°85-1842 correspondant au minéral

naturel weinschenkite dont le composé synthétique  $YPO_4 \cdot 2H_2O$  est analogue [KOH94]. Ces diffractogrammes sont cependant très différents.

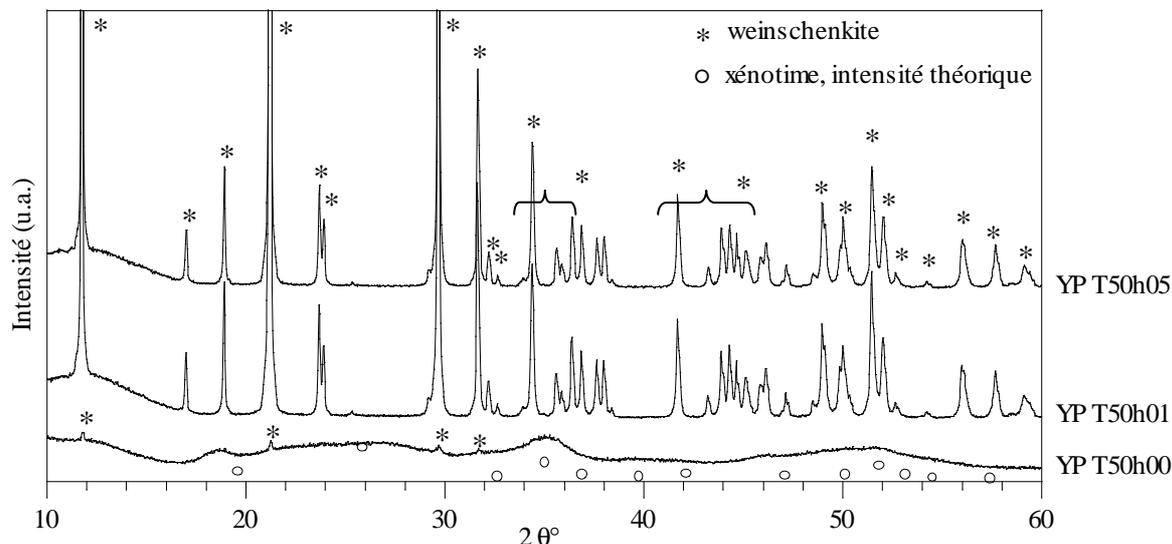


figure IV.11 Evolution cristalline d'une poudre type  $YPO_4 \cdot 2H_2O$  synthétisée sans temps de maturation YP T50h00 et avec 1 et 5 heures de maturation YP T50h01, YP T50h05.

Le diffractogramme de la poudre YP T50h00 est caractéristique d'un composé essentiellement amorphe, alors que celui de la poudre YP T50h01 révèle que le produit est relativement bien cristallisé. Pour le premier, l'observation de bosses de diffusion à intervalles réguliers révèle que cette phase amorphe présente un ordre à moyenne distance, mais elle ne correspond pas à la phase weinschenkite car les dômes n'ont pas de relation structurale avec les pics de diffraction de la weinschenkite. Cependant, les quatre raies principales de la structure monoclinique de la forme weinschenkite sont discernables. Leur faible intensité montre que cette phase cristalline n'est pas majoritaire, elle coexiste avec la phase amorphe. Cette phase amorphe, qui est difficilement indexable, semble davantage correspondre à la forme xénotime de l'orthophosphate d'yttrium anhydre avec un certain décalage des raies induit par une éventuelle présence d'eau. En élément de comparaison, l'intensité relative théorique des raies de diffraction de la phase xénotime a été représentée sur la figure IV.11.

En ce qui concerne la poudre YP T50h01, son diffractogramme est très bien défini, ce qui permet de dire que la cristallisation est très rapide et/ou que la taille des cristallites est élevée. En effet, au bout d'une heure de maintien en solution, le produit est correctement cristallisé sous forme monoclinique. Au-delà de ce temps de maturation, le diffractogramme de la poudre YP T50h05 montre qu'il n'y a plus d'évolution cristalline notable. Le même comportement a été observé quelle que soit la température de synthèse (de 30°C à 70°C).

### IV.2.1.2 - Analyse des groupements ioniques par spectrométries vibrationnelles

Il est intéressant d'observer l'effet du vieillissement sur l'arrangement structural de la poudre. La figure IV.12 représente les spectres de vibration infrarouge des poudres YP T50h00 et YP T50h01. Les valeurs des bandes de vibration observées et leurs attributions sont reportées dans le tableau IV.7. Elles sont en accord avec celles données dans la littérature pour la phase cristallisée, de type weinschenkite [FAR74].

YP T50h00		YP T50h01		Attributions
$\nu_{IR}$ ( $cm^{-1}$ )	Intensités	$\nu_{IR}$ ( $cm^{-1}$ )	Intensités	
3700 - 2900	Massif large et très intense	3700 - 2900	Massif large et très intense	$\nu_1$ (O-H), $H_2O$
1713	Epaulement	1717	2 bandes distinctes, fines et intenses	$\nu_2$ (H-O-H), $H_2O$
1640	Massif large et intense	1638		
1401	Fine, intense	1401	Faible	KBr artéfact
1077	Très intenses	1063	Très intenses	$\nu_3$ (P-O), $PO_4^{3-}$
1011		1023		
		973	Très faible et fine	$\nu_1$ (P-O), $PO_4^{3-}$
*893	Epaulement			?
748	Epaulement	752	Intense	$\nu$ (O-H), $H_2O$
645	Fine et intense	645	Fine et intense	$\nu_4$ (P-O), $PO_4^{3-}$
565	Epaulement	583	Epaulement	
527	Fine et intense	531	Fine et intense	

tableau IV.7 Bandes de vibration infrarouge de l'orthophosphate d'yttrium de type weinschenkite  $YPO_4 \cdot 2H_2O$  et leurs attributions, selon le temps de maturation.

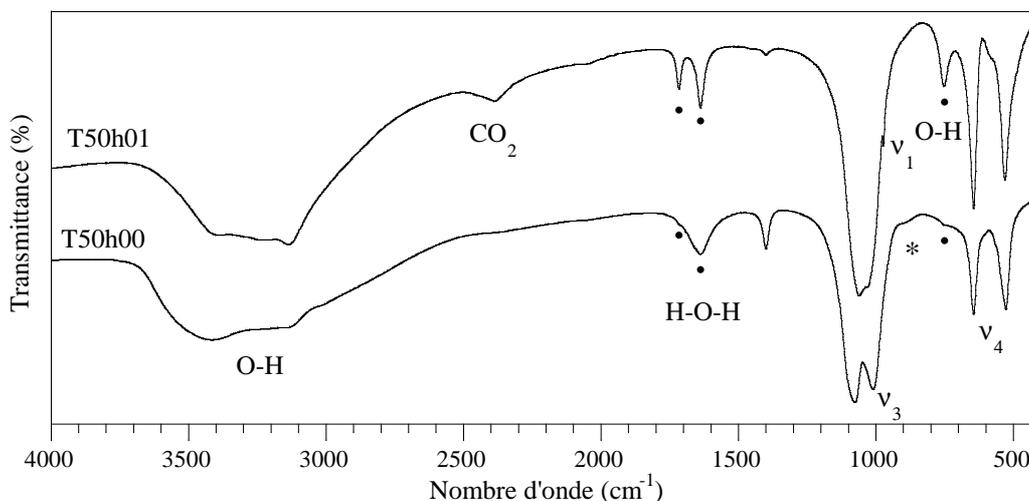


figure IV.12 Evolution des spectres infrarouge d'une poudre de type weinschenkite selon le temps de maturation.

Les ions  $PO_4^{3-}$  dans la structure weinschenkite occupent un site de symétrie  $C_2$ , comme dans la structure rhabdophane<sup>[ASS00]</sup>. Le nombre de bandes IR et leur identification devraient être similaires dans chacune de ces deux structures, si l'on suppose que tous les modes de vibrations sont actifs. C'est le cas pour la poudre YP T50h01 puisque 3 bandes constituent la vibration  $\nu_4$ , la vibration  $\nu_1$  est visible et les vibrations  $\nu_3$  constituent un massif où les bandes sont difficilement discernables. Seule la vibration  $\nu_2$ , qui est doublement dégénérée, n'est pas visible car ses nombres d'onde associés sont inférieurs à  $400\text{ cm}^{-1}$ <sup>[ASS97]</sup>.

Il est connu que la vapeur d'eau exhibe trois bandes fondamentales, vibration d'élongations asymétrique et symétrique et de déformation à  $3756$ ,  $3652$  et  $1595\text{ cm}^{-1}$ , respectivement<sup>[FUJ56]</sup>. Le spectre vibrationnel de l'eau adsorbée dans les complexes aqueux ne diffère pas beaucoup de celui à l'état vapeur si la liaison métal-oxygène est purement ionique. Cependant, si la liaison est covalente, de nouveaux modes de vibration peuvent apparaître tels que les modes « wagging, twisting et rocking » qui caractérisent l'eau coordonnée. Ces modes se distinguent par l'apparition de nouvelles bandes visibles vers  $750\text{ cm}^{-1}$ , et sous forme de doublet dans la région des vibrations de déformation H-O-H à  $1717\text{ cm}^{-1}$  et  $1638\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes observées sur le spectre de la poudre YP T50h01 révèlent la présence d'eau coordonnée dans la structure de la phase weinschenkite.

La principale différence entre le spectre de la poudre cristallisée YP T50h01 et celui de la poudre YP T50h00 amorphe est l'état des bandes vibrationnelles de l'eau, laissant à penser que l'eau n'est pas entièrement coordonnée dans le précipité amorphe. La bande de vibration de déformation de l'eau, à  $1640\text{ cm}^{-1}$ , est très large et laisse apparaître faiblement la présence de la bande à  $1717\text{ cm}^{-1}$  (bandes repérées par des points noirs). De même la bande O-H vers  $750\text{ cm}^{-1}$ , n'est représentée que par un faible épaulement sur le spectre YP T50h00. Il est alors possible de faire l'hypothèse que dans le cas du composé YP T50h00, l'état amorphe se caractérise par un manque de molécule d'eau dans la structure.

L'épaulement qui se distingue à  $893\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de la poudre YP T50h00 amorphe rappelle les observations effectuées sur les poudres de type rhabdophane où cet épaulement, non attribué, était présent. Une des interprétations, utilisée pour l'orthophosphate de lanthane hydraté, est la présence de résidus de synthèse. Dans le cas de la poudre YP T50h00, son état amorphe semble plus apte à adsorber ces résidus.

Le spectre Raman de la poudre YP T50h01 est représenté sur la figure IV.13, les valeurs des bandes

de vibration observées sont reportées dans le tableau IV.8. Le spectre et l'attribution de ces bandes sont en accord avec les données de la littérature [ASS97; ASS01]. La vibration assignée au mode de type rocking de l'eau moléculaire ( $\nu_{IR} = 752 \text{ cm}^{-1}$ ) n'est pas observée, car ce n'est pas un mode actif en spectrométrie Raman.

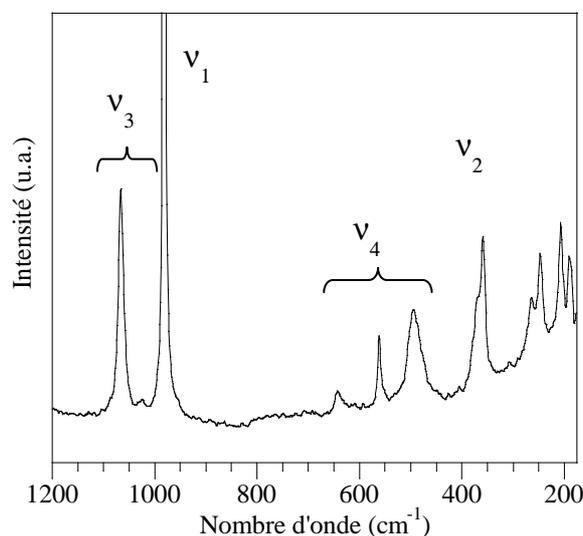


figure IV.13 Spectre Raman de la poudre YP T50h01 de type weinschenkite

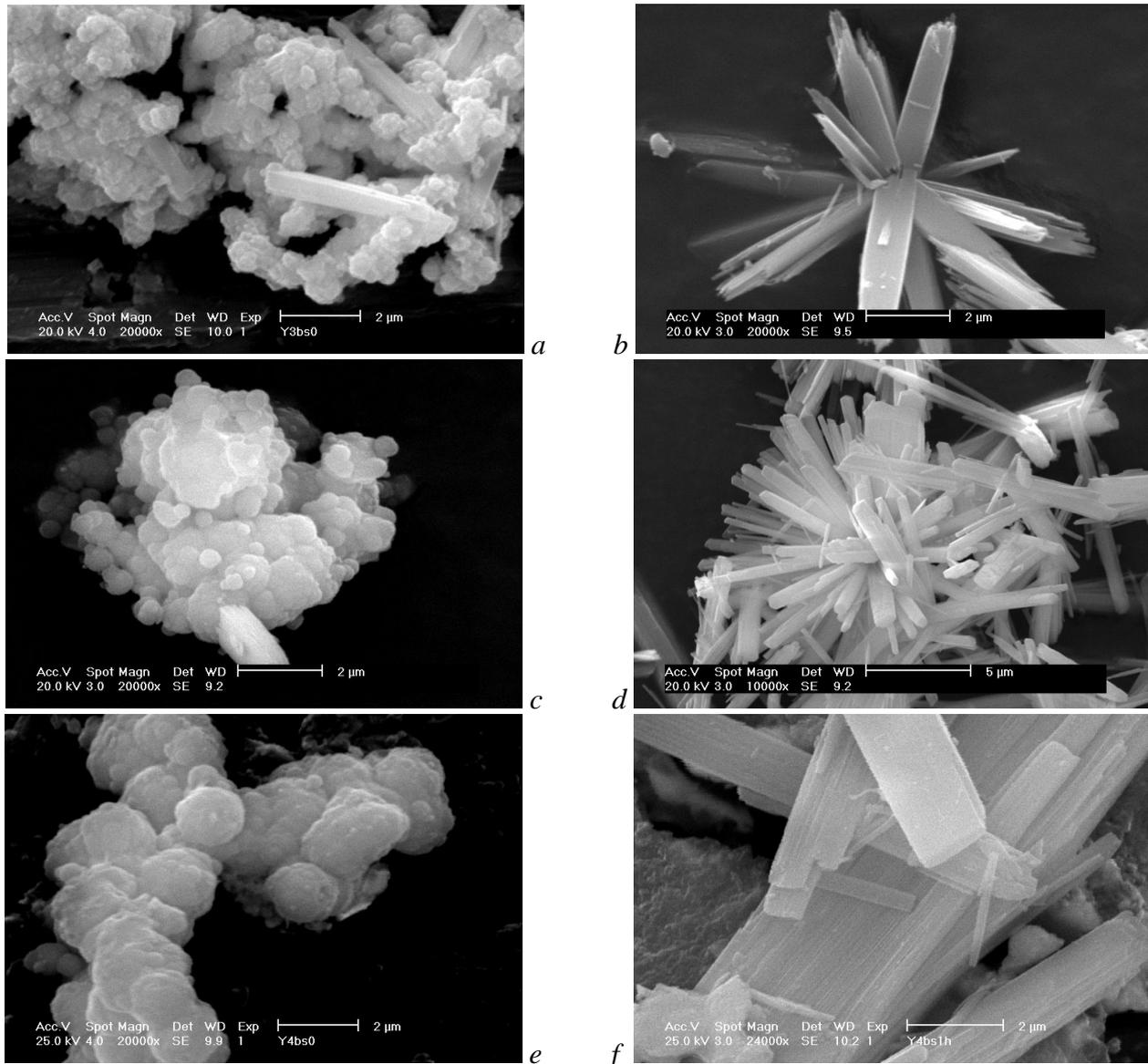
YP T50h01		Attributions
$\nu_{\text{Raman}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Intensité	
1070	forte et fine	$\nu_3 \text{ (P-O), PO}_4^{3-}$
1033	très faible	
986	très forte et fine	$\nu_1 \text{ (P-O), PO}_4^{3-}$
647	faible	$\nu_4 \text{ (P-O), PO}_4^{3-}$
566	moyenne	
498	moyenne et large	
374, 363	moyennes, les bandes se superposent	$\nu_2 \text{ (P-O), PO}_4^{3-}$
268, 251, 211, 194	moyennes	vibrations de réseau

tableau IV.8 Bandes Raman de l'orthophosphate d'yttrium YP T50h01 de type weinschenkite

#### IV.2.1.3 - Analyses morphologique et texturale

L'évolution microstructurale de la phase weinschenkite est très sensible et met en évidence la croissance des germes. La température et le temps de maturation ont une influence non négligeable. Les micrographies présentées figure IV.14 correspondent à des poudres synthétisées à 30°C, 50°C et 70°C sans temps de maturation (IV.14 a, c et e) ou pour une durée de maturation d'une heure

(IV.14 b, d et f). Deux types de morphologie se distinguent selon la durée de maintien en température.



figures IV.14 Micrographies MEB de poudres  $YPO_4 \cdot nH_2O$  synthétisées à différentes températures sans maturation ou avec maturation d'une heure : (a) YP T30h00, (b) YP T30h01, (c) YP T50h00, (d) YP T50h01, (e) YP T70h00 et (f) YP T70h01

Les figures IV.14 a, c et e correspondent à des poudres après germination. Ces germes sont des amas de nucléi amorphes plus ou moins sphériques, de taille légèrement croissante avec la température. Ensuite, les particules vont croître et cristalliser avec l'augmentation de la durée de maturation. La cristallisation va se faire à partir d'un « germe », elle est isotrope et peut être imagée par une croissance dite en hérisson ou en oursin laissant paraître un axe préférentiel.

Après une heure de maturation, cette cristallisation se traduit par la croissance de trichites de quelques microns à quelques dizaines de microns de long et d'épaisseur submicronique (figures

IV.14 b, d et f). Ces cristallites ressemblent à un arrangement de plusieurs fibres (figure IV.14 f). Dans les poudres brutes de type « h00 » apparaît déjà la phase weinschenkite cristallisée, signalée par la présence éparse de quelques cristallites d'aspect fibreux, ce qui permet de justifier l'observation des quatre raies principales de diffraction de cette phase sur ces poudres.

La mesure des surfaces spécifiques des poudres brutes nécessite des conditions de dégazage rigoureuses. Ce dégazage est effectué à une température de 90°C durant plusieurs jours. Il ne peut être réalisé à plus haute température sans risque de transformer la phase hydratée weinschenkite. Cette transformation de phase sera abordée dans l'étude du comportement thermique.

L'état amorphe des poudres élaborées sans temps de maturation est caractérisé par une surface spécifique élevée. Cette surface évolue sensiblement avec la température de synthèse. Par contre au bout d'une heure de maturation la surface spécifique est considérablement réduite de l'ordre de quelques  $m^2/g$  du fait de la croissance importante des cristaux (tableau IV.9).

Référence poudre	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Référence poudre	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )
T50h00	$105 \pm 1$	T50h01	$1,94 \pm 0,03$
T70h00	$32,9 \pm 0,2$	T70h01	$3,53 \pm 0,02$

tableau IV.9 Evolution de la surface spécifique des poudres de type weinschenkite selon les paramètres température et temps de maturation de la synthèse.

La structure non cristallisée est aussi mise en évidence par la densité vraie des poudres (tableau IV.10). Les mesures, effectuées par pycnométrie à hélium, sur les poudres synthétisées à 50°C, montrent que la poudre élaborée sans temps de maturation possède une densité très faible par rapport à la valeur théorique (3,185), à l'inverse des poudres maintenues en température qui atteignent une densité sensiblement égale à la densité théorique aux incertitudes de mesure près. Ces dernières sont donc quasi-parfaitement cristallisées.

Le rapport molaire en éléments Y/P de ces poudres, évalué à partir d'analyses élémentaires, montre que le temps de maturation influence la stœchiométrie de la poudre finale (tableau IV.10). Une sous-stœchiométrie légèrement moindre en yttrium est observée après un temps de maturation de 5 heures.

Référence poudre	Densité vraie	Rapport molaire Y/P
YP T50h00	$2,96 \pm 0,05$	$0,93 \pm 0,04$
YP T50h01	$3,17 \pm 0,05$	Non mesuré
YP T50h05	$3,20 \pm 0,05$	$0,95 \pm 0,04$

tableau IV.10 Evolution de la densité vraie et du rapport molaire Y/P en fonction du temps de maturation.

#### IV.2.1.4 - Discussion

La synthèse de l'orthophosphate d'yttrium en milieu aqueux, à partir de chlorure d'yttrium et d'acide phosphorique, permet d'obtenir la phase weinschenkite  $YPO_4 \cdot 2H_2O$ .

L'orthophosphate d'yttrium de type weinschenkite n'a aucune similitude, autant morphologique que structurale, avec les orthophosphates de terres cériques de type rhabdophane. Ce sont des poudres bien cristallisées dès 1 heure de maturation, formées de trichites de taille importante, jusqu'à plusieurs dizaines de microns de long. La croissance fortement orientée indique des différences d'énergie réticulaire forte suivant la nature des plans.

L'évolution morphologique est très marquée et met en évidence la cinétique de croissance des germes. Le vieillissement est l'un des phénomènes les plus importants à considérer car c'est lui qui détermine les caractéristiques morphologiques des particules obtenues au terme de la précipitation. Ces caractéristiques morphologiques et structurales particulières influenceront le comportement thermique des poudres et leur frittage.

#### IV.2.2 - Comportement thermique des poudres brutes

L'étude du comportement thermique est essentiellement réalisée sur la poudre brute de type weinschenkite cristallisée YP T50h05. La caractérisation est effectuée par le biais de la diffraction des rayons X en température et par ATD-ATG à partir de poudres brutes de synthèse, ainsi que par spectrométries infrarouge et Raman sur des poudres préalablement calcinées à différentes températures. Les conditions expérimentales sont similaires à celles utilisées pour l'orthophosphate de lanthane.

#### IV.2.2.1 - Observation de la transition de phase par diffraction des rayons X en température

La diffraction de rayons X en température a été réalisée sur la poudre YP T50h05 de type weinschenkite initialement bien cristallisée. Cette phase, indexée avec la fiche PDF n°85-1842, correspond au diffractogramme enregistré à 25°C (figure IV.15).

Une transition de phase est observée distinctement dès 190°C (diffractogramme en rouge superposé à celui réalisé à 150°C) avec l'apparition du pic à  $2\theta \approx 26^\circ$ , symbolisé par un cercle qui correspond au pic d'intensité maximale de la phase xénotime  $YPO_4$  (PDF n°84-0335). La phase weinschenkite semble avoir totalement disparu sur le diffractogramme enregistré à 250°C, le pic principal représentatif de la phase weinschenkite à  $2\theta = 21,3^\circ$  n'est plus visible. Ce changement de phase est irréversible d'après le diffractogramme enregistré lors du retour à température ambiante sur lequel seule la phase xénotime est présente.

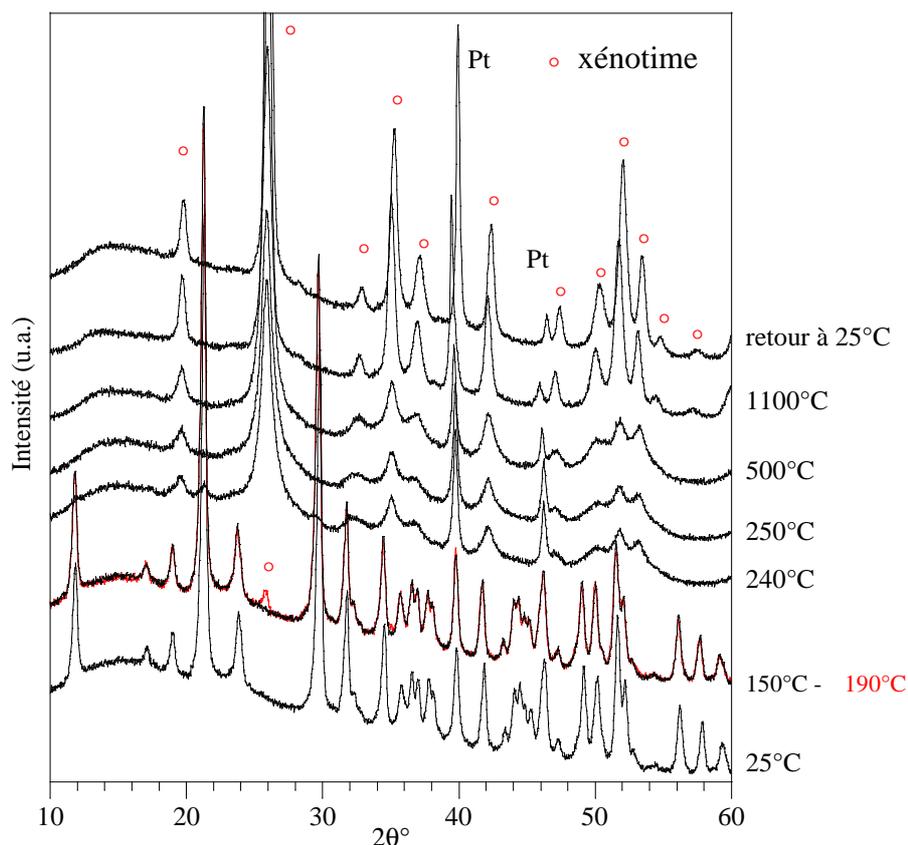


figure IV.15 DRX en température de la poudre brute YP T50h05.

L'évolution structurale en fonction de la température de calcination du composé YP T50h00 amorphe a aussi été observée par diffraction des rayons X. Les analyses ont été réalisées sur des

poudres préalablement calcinées à différentes températures suivant un cycle thermique avec une vitesse de chauffe en  $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ , un palier de 2 heures à la température désirée puis un refroidissement en  $30^\circ\text{C}/\text{mn}$  (figure IV.16).

Bien que la poudre brute soit difficilement indexable, on retrouve une relation structurale avec les poudres calcinées. Les bosses de diffusion observées peuvent en effet être associées aux pics principaux de la phase xénotime.

A  $300^\circ\text{C}$ , la phase weinschenkite minoritaire a disparu, laissant place à une phase désordonnée unique.

A  $700^\circ\text{C}$ , les pics de la phase xénotime s'affinent mais restent encore assez évasés révélant une faible cristallinité de la poudre.

Enfin, à  $1400^\circ\text{C}$ , la poudre semble parfaitement cristallisée dans le système tétragonal de la phase xénotime.

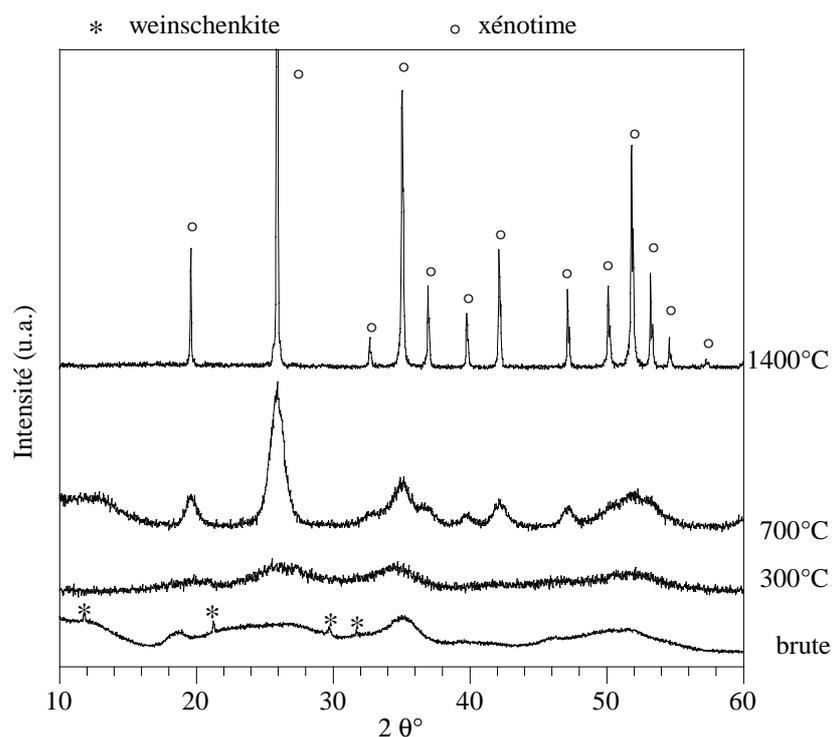


figure IV.16 DRX - Evolution structurale de la poudre YP T50h00 selon la température de calcination.

#### IV.2.2.2 - Observation de la transition de phase par spectrométries infrarouge et Raman

Le début de la transition de phase weinschenkite – xénotime a été observé entre  $150^\circ\text{C}$  et  $190^\circ\text{C}$  pour se terminer à  $250^\circ\text{C}$ . Les températures de calcination choisies pour les analyses

spectrométriques sont alors 200°C, 300°C et 1000°C durant 2 heures. Les spectres infrarouge et Raman résultants pour la poudre YP T50h05 sont représentés sur la figure IV.17. Les bandes de vibrations observées et leur attribution pour la phase xénotime sont reportées dans le tableau IV.11.

Infrarouge		Raman		Attributions
$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	Intensités	$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	Intensités	
1111	Massif large et intense	1060	Fine, forte	$\nu_3$ (P-O), $PO_4^{3-}$
1060		1027	Fine, moyenne	
1017				
		1002	Fine, très forte	$\nu_1$ (P-O), $PO_4^{3-}$
639	Fines, intenses	660	Fine, moyennes	$\nu_4$ (P-O), $PO_4^{3-}$
524		582		
		484	Fine, forte	$\nu_2$ (P-O), $PO_4^{3-}$
		332, 299		Vibrations de réseau
		229, 213		
		185		

tableau IV.11 Bandes de vibration infrarouge et Raman de l'orthophosphate d'yttrium de type xénotime.

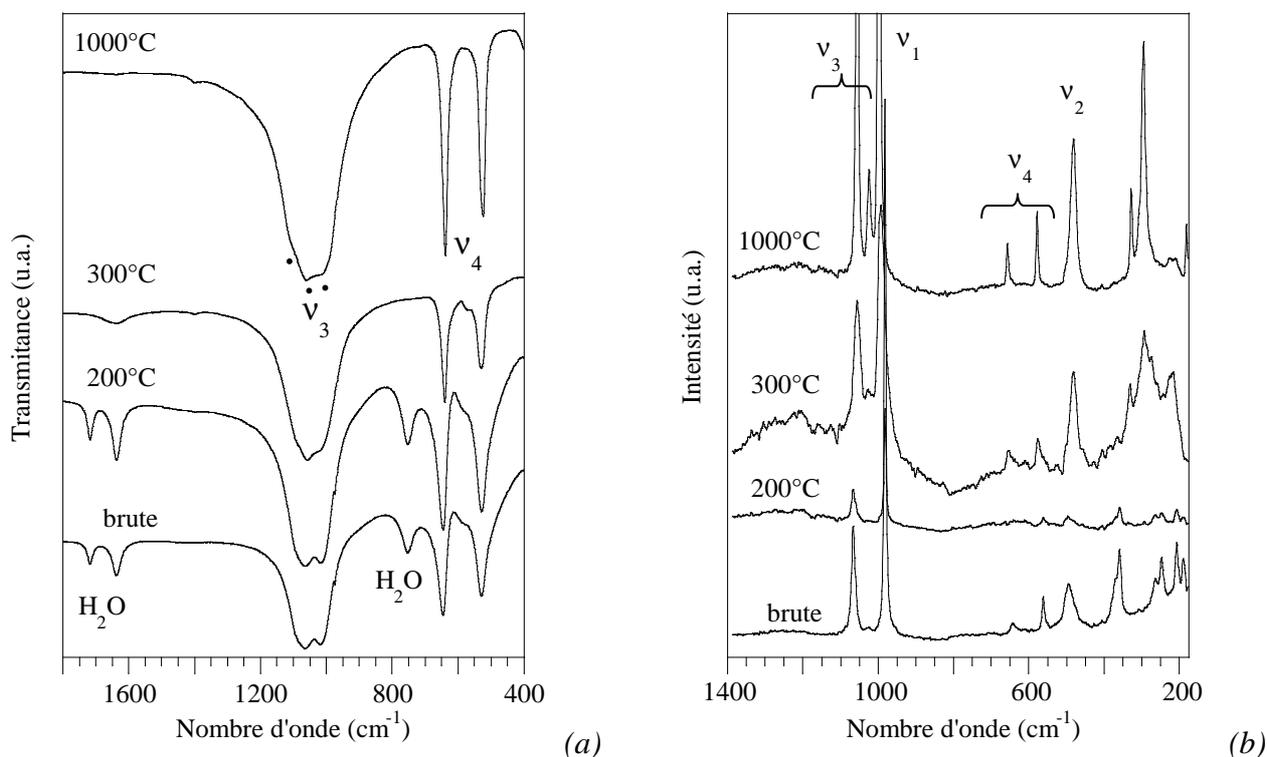


figure IV.17 Spectres infrarouge (a) et Raman (b) de la poudre YP T50h05 calcinée à différentes températures.

La poudre YP T50h05, de type weinschenkite, reste sous cette forme après calcination à 200°C durant 2 heures comme il est observé sur le spectre IR où les bandes correspondent aux

groupements ioniques organisés suivant la phase weinschenkite. L'eau structurale est toujours coordonnée à cette température. Cependant, sur le spectre Raman correspondant, les intensités des pics sont très faibles par rapport à ceux de la poudre brute, cette mauvaise définition du spectre indique un désordre structural initié par le changement de phases. En l'espace de  $100^\circ\text{C}$ , la transformation de phase weinschenkite en xénotime est effective. En effet, le spectre IR réalisé sur la poudre calcinée à  $300^\circ\text{C}$  est constitué de bandes de nombres d'ondes différents. Les pics de vibration de l'eau coordonnée n'existent plus sur le spectre IR, laissant place à une faible hydratation résiduelle de surface. Cependant à cette température, la poudre de type xénotime est faiblement cristallisée car le spectre Raman présente un bruit de fond important.

A  $1000^\circ\text{C}$ , la phase xénotime semble bien organisée, toutes les vibrations actives en IR et Raman sont enregistrées. On note aussi l'absence de la phase métaphosphate  $YP_3O_9$  qui, si elle était présente en quantité suffisante, serait identifiable en spectrométrie Raman par les trois bandes de vibrations principales des métaphosphates aux nombres d'onde  $1237\text{ cm}^{-1}$ ,  $1204\text{ cm}^{-1}$  et  $681\text{ cm}^{-1}$  [BEG82].

#### IV.2.2.3 - Etude de la stabilité thermique par ATD-ATG

Les courbes d'ATD-ATG des poudres brutes synthétisées à  $50^\circ\text{C}$  : YP T50h00, YP T50h01 et YP T50h05 sont représentées à la figure IV.18. Deux types de courbes sont obtenus. Elles se caractérisent par des départs massiques différents, dont les pourcentages et les significations sont regroupés dans le tableau IV.12.

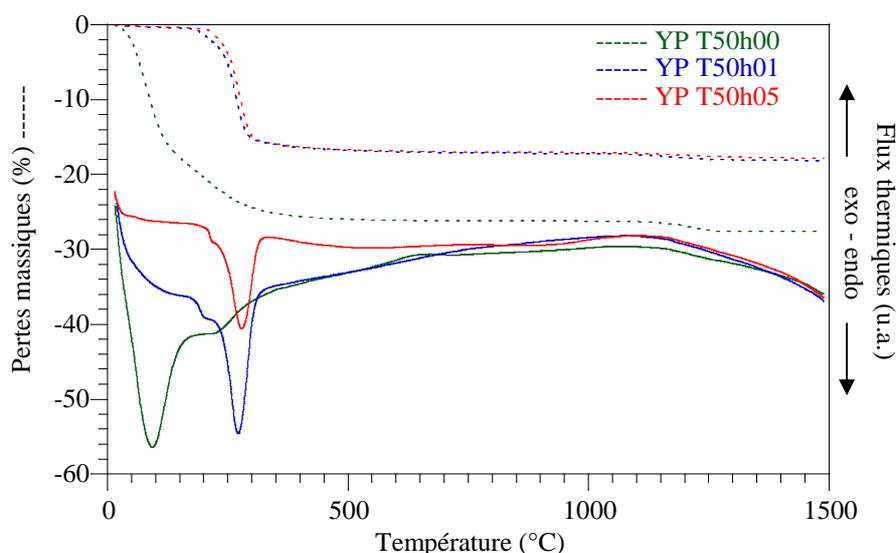


figure IV.18 Courbes ATD (trait plein) et ATG (pointillés) des poudres brutes de type weinschenkite élaborées à  $50^\circ\text{C}$  avec différents temps de maturation.

	Domaine de T(°C)	YP T50h00	YP T50h01	YP T50h05
ATG $\Delta m$ (%)	20°C - 100°C	16,0 % $(H_2O)_h$	-	-
	100°C - 400°C	10 % $(H_2O)_s$	16,8 % $(H_2O)_s$	16,9 % $(H_2O)_s$
	1000°C-1500°C	1,4 % $P_2O_5$	1,0 % $P_2O_5$	0,8 % $P_2O_5$
ATD $T_{max}$ (°C)	20°C – 150°C	endo 93°C → $(H_2O)_h$	-	-
	150°C – 300°C	endo 228°C → $(H_2O)_s$	endo 200°C, W → X	endo 217°C, W → X
		-	-	endo 291°C → $(H_2O)_s$

tableau IV.12 Analyse des courbes ATD-ATG des poudres brutes,  $(H_2O)_h$  eau physisorbée en surface,  $(H_2O)_s$  eau structurale. La quantité de phase métaphosphate est donnée en pourcentage massique de  $P_2O_5$  volatilisé.

Pour la poudre YP T50h00 synthétisée sans maturation sa surface spécifique élevée ( $105 \text{ m}^2/\text{g}$ ) la rend sensible à l'humidité ambiante. Elle présente une teneur en eau adsorbée d'environ 16 % massique. Cette eau se dégage dans un domaine de température allant jusqu'à environ  $100^\circ\text{C}$ , le pic endothermique correspondant atteint un maximum vers  $90^\circ\text{C}$ . La seconde perte de masse est d'environ 10 % et elle est associée à un faible phénomène endothermique dont le maximum est atteint vers  $230^\circ\text{C}$ . Elle correspond à la déshydratation de la phase hydratée (principalement amorphe). Enfin, entre  $1100^\circ\text{C}$  et  $1300^\circ\text{C}$ , une faible perte de masse de 1,4 % est observée. Par comparaison avec les résultats obtenus pour l'orthophosphate de lanthane, cette perte massique doit correspondre à la décomposition d'une phase métaphosphate avec départ d'anhydride phosphorique mais en quantité telle qu'elle n'est pas discernable en ATD, ni par les autres méthodes de caractérisations précédentes (DRX, IR et Raman). Ropp et Carroll ont aussi observé, à partir d'analyses thermogravimétriques un départ d'anhydride phosphorique dans une poudre d'orthophosphate d'yttrium <sup>[ROP75]</sup>, ce qui confirmerait également cette hypothèse.

Le comportement thermique des poudres synthétisées avec maturation et cristallisées YP T50h01 et YP T50h05 sont similaires mais différent de celui de la poudre amorphe. Il est plus représentatif de la phase hydratée weinschenkite. Deux phénomènes endothermiques se chevauchent entre  $200^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$  qui peuvent être attribués à la déshydratation et à la transition de phase. L'ensemble est associé à une perte massique unique d'environ 16,8 % correspondant au départ de 2 moles d'eau structurale. La déshydratation se produit donc à la même température que le changement de phase weinschenkite – xénotime, enregistré entre  $190^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$  par DRX en température. Ce résultat est conforme à la littérature <sup>[ASS97]</sup>. Cette transformation a été déterminée vers  $277^\circ\text{C}$  pour  $GdPO_4$  <sup>[ASS00]</sup>.

Ces poudres, qui présentent une structure cristalline bien définie, sont aussi plus pures dans le sens où la perte de 1 % massique associée à la décomposition d'une phase métaphosphate entre 1100°C et 1300°C est très faible. La quantification en pourcentage molaire de phase métaphosphate d'yttrium est de 1,5 % pour la poudre YP T50h01 et de 1,2 % pour YP T50h05 contre 2,4 % molaire pour YP T50h00.

#### IV.2.2.4 - Discussion

Cette partie a permis de clarifier notre connaissance de la transformation de phase weinschenkite en xénotime. Celle-ci a lieu vers 200°C et est intimement associée à la déshydratation de la phase basse température. Cette spécificité différencie l'orthophosphate d'yttrium des orthophosphates de terres cériques qui se transforment après la déshydratation totale de la structure basse température. La présence de métaphosphates en quantité très faible dans les poudres synthétisées avec maturation (moins de 1 % contre plus de 1 % de perte de masse dans les orthophosphates de terres cériques) peut s'expliquer par la faible surface spécifique de ces poudres, dans l'hypothèse où l'origine de ces métaphosphates serait des ions de type hydrogénophosphates adsorbés en surface des poudres. Ces métaphosphates n'ont pu être mis en évidence que par l'observation d'une perte massique au-delà de 1000°C associée à leur décomposition. L'excès de phosphore mesuré par analyses élémentaires qui donne lieu à cette décomposition à partir de 1000°C ne concorde pas avec le diagramme binaire du système  $Y_2O_3$ - $P_2O_5$ , où  $Y(PO_3)_3$  a été défini comme un composé à fusion congruente à 1460°C. Le rapport molaire en éléments Y/P de ces poudres après calcination à 1400°C est égal à 1. Il est donc vraisemblable que cette décomposition permette d'obtenir une phase xénotime pure.

La poudre d'orthophosphate d'yttrium amorphe synthétisé sans maturation est sensiblement différente des autres. Contrairement à Zaki qui a élaboré un orthophosphate d'yttrium de type rhabdophane de composition  $YPO_4 \cdot x KOH$  ( $0 < x < 1$ )<sup>[ZAK01]</sup>, la poudre synthétisée semble être proche plus proche d'une structure de type xénotime.

Un autre aspect intéressant de la synthèse de ces poudres est leur morphologie. Elles peuvent se présenter soit sous forme de trichites qui atteignent jusqu'à une vingtaine de microns de long après maturation, soit sous forme de grains équiaxes sans maturation. Cette morphologie est inaltérée après traitement thermique de calcination jusqu'à 1400°C comme le montrent les micrographies de la figure IV.19.

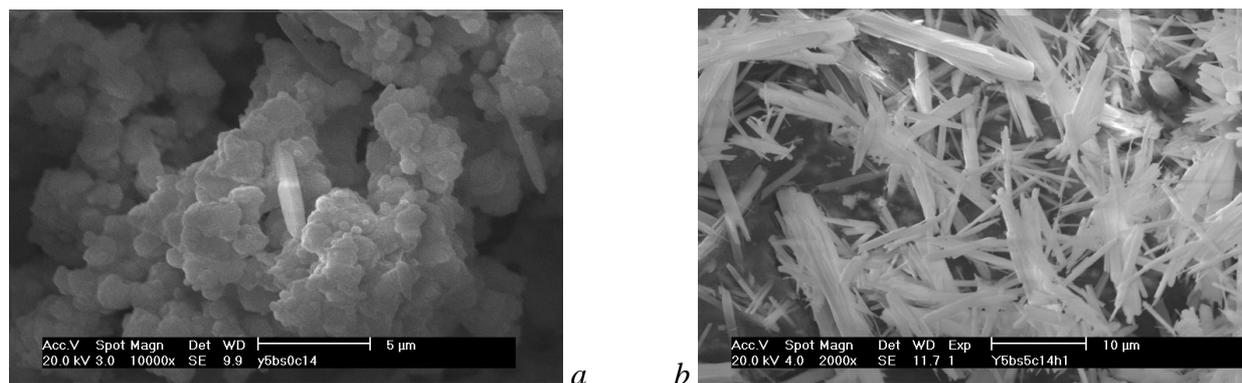


figure IV.19 Micrographies MEB des poudres après calcination à 1400°C-1h : (a) YP T50h00, (b) YP T50h05.

Ces fibres courtes pourraient être utilisées comme renfort par leur incorporation dans des matrices céramiques. Il peut également être envisagé de mélanger les différentes poudres d'orthophosphate d'yttrium dans le but d'élaborer des matériaux monophasés de type xénotime à microstructure hétérogène comportant des grains équiaxes et des grains aciculaires. L'intérêt de telles microstructures est de permettre une forte amélioration des propriétés mécaniques. Elles sont notamment développées dans le cas très connu de l'alliage de titane TA6V ou du nitrure de silicium [ROS95].

### IV.2.3 - Frittage naturel

Pour le comportement au frittage, les poudres (synthétisées sans et avec maturation) préalablement calcinées à 1400°C – 1 h ont été mélangées (en proportion 20:80 respectivement) puis broyées par attrition durant 4 heures afin d'obtenir une distribution granulométrique semblable aux orthophosphates de terre cérique. Bien que cette distribution soit de type gaussienne étroite (figure IV.20) et que le diamètre moyen des grains soit de 0,90 µm, donc proche des caractéristiques des poudres  $LaPO_4$  et  $CePO_4$ , la surface spécifique est de 28,3 m<sup>2</sup>/g contre 17,5 m<sup>2</sup>/g pour  $LaPO_4$ . L'examen de la morphologie de la poudre après broyage montre qu'elle est constituée d'agglomérats sphériques de diamètre moyen 5 µm (figure IV.21 a), composés de grains fins ( $\approx$  500 nm) et de trichites réduites (figure IV.21 b). Les caractéristiques de la poudre  $YPO_4$  après broyage sont regroupées dans le tableau IV.13, il comprend aussi un récapitulatif de celles des poudres  $LaPO_4$  et  $CePO_4$ .

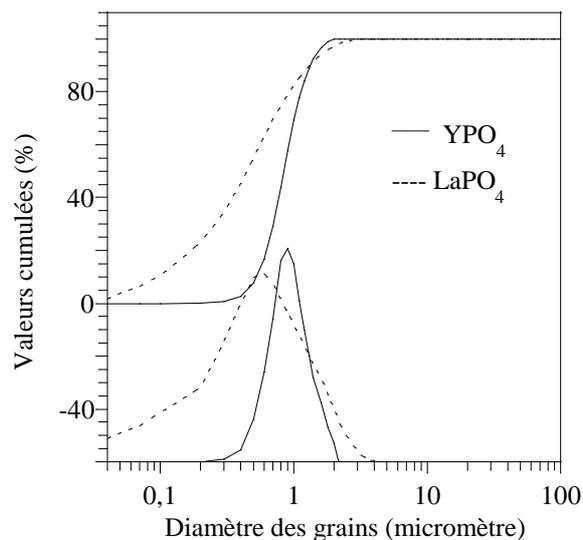


figure IV.20 Distribution granulométrique des poudres  $YPO_4$  et  $LaPO_4$  après broyage attrition, en valeurs cumulées (courbes supérieures) et en histogrammes (courbes inférieures).

Référence poudre	$YPO_4$	$LaPO_4$	$CePO_4$
$S_{BET}$ ( $m^2/g$ ) $\pm 0,2$	28,3	17,5	16,1
$\Phi_{moy}$ grains ( $\mu m$ )	0,90	0,60	0,50
Densité vraie $\pm 0,05$	4,08	4,99	5,17
Densité théorique	4,28	5,12	5,26
$Ln/P \pm 0,04$	1,00	0,98	0,97

tableau IV.13 Caractéristiques des poudres  $YPO_4$ ,  $LaPO_4$  et  $CePO_4$  calcinées 1h à  $1400^\circ C$ , après broyage attrition

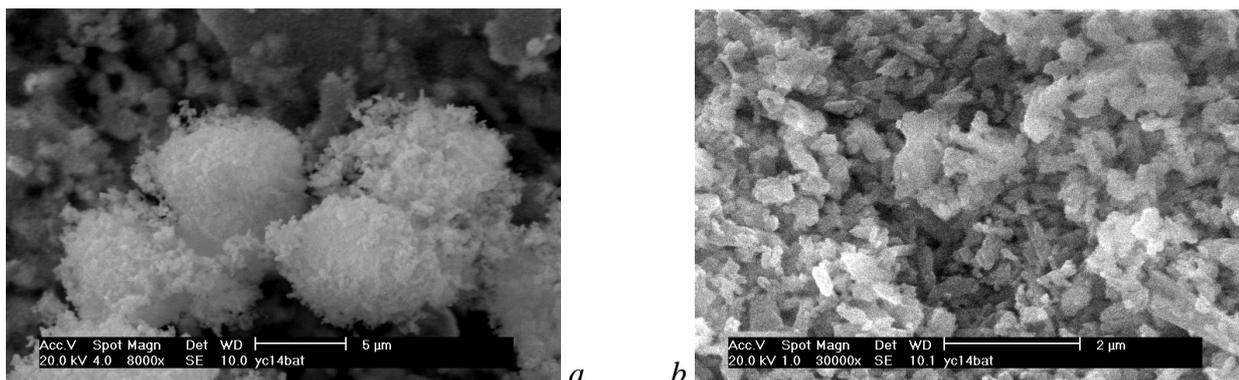


figure IV.21 (a) et (b) Micrographies MEB de la poudre  $YPO_4$  après broyage attrition.

L'essai de dilatométrie est réalisé à  $1400^\circ C$  – 1 h avec une vitesse de chauffe de  $5^\circ C/mn$  sur une pastille compactée à 56 %. La courbe de retrait linéaire est représentée en fonction de la température jusqu'à  $1400^\circ C$  puis en fonction du temps lors du palier isotherme à  $1400^\circ C$  (figure

IV.22). Les courbes obtenues pour  $LaPO_4$  et  $CePO_4$  sont également représentées afin de mieux visualiser les différences de comportement.

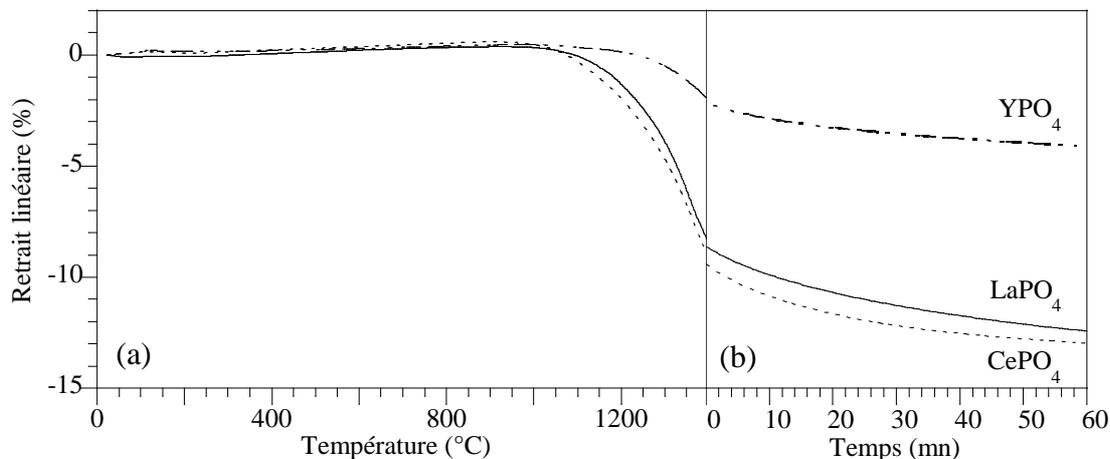


figure IV.22 Retrait linéaire en fonction de la température (a) puis en fonction du temps en palier isotherme à 1400°C (b) pour les composés  $YPO_4$ ,  $LaPO_4$  et  $CePO_4$ .

Un début de retrait est observé vers 1100°C, mais celui-ci à la fin de l'essai ne dépasse pas 4 %. Le taux de densification final de l'orthophosphate d'yttrium est de 62,2 %. Cette valeur indique que le frittage s'est arrêté au stade de formation des ponts entre les grains <sup>[BER93]</sup>. Le compact présente en effet une certaine cohésion mécanique mais la porosité n'a été que très peu réduite. L'observation par microscopie à balayage électronique de la surface d'une pastille et d'une surface de fracture (figure IV.23) montre que la morphologie des grains n'a pas évolué. La température de frittage maximale de 1400°C est bien trop basse pour le frittage de ce matériau, contrairement aux orthophosphates de terres cériques.

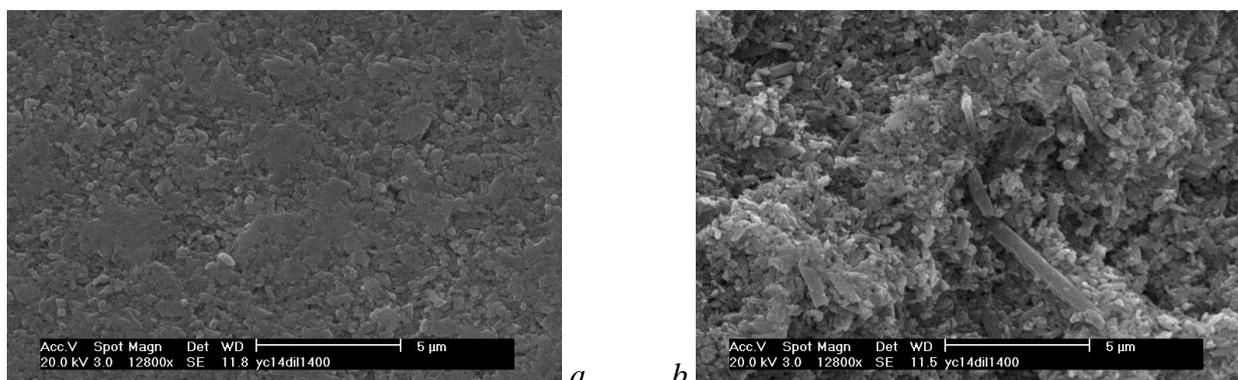


figure IV.23 Micrographies MEB du matériau  $YPO_4$  fritté à 1400°C-1h sous air, en surface (a) et sur une fracture (b).

### IV.3 - Conclusion

Le changement de cation, cérium à la place du lanthane, deux éléments de la première moitié de la série des lanthanides, ne modifie ni la synthèse ni le comportement thermique de l'orthophosphate associé. Dans les deux cas, la cristallisation conduit à une structure rhabdophane. La rhabdophane au cérium comprend environ 0,60 mole d'eau de constitution, soit une formule  $CePO_4 \cdot 0,6H_2O$  similaire à celle de la rhabdophane-La. Son comportement thermique révèle une grande similitude avec la rhabdophane au lanthane élaborée dans les mêmes conditions. Il n'a pas été possible de déceler une variation de la température de transformation rhabdophane – monazite qui se produit à environ 750°C, après déshydratation totale de la phase hydratée initiale.

Une phase secondaire constituée de métaphosphate de cérium a également été mise en évidence par ATG à 1000°C. Une température de 1400°C est alors nécessaire pour éliminer cette phase métaphosphate et reformer de l'orthophosphate avec dégagement d'anhydride phosphorique.

Le frittage naturel de  $CePO_4$  est identique à celui de la monazite  $LaPO_4$ . La nature du cation ne modifie donc pas la frittabilité de la phase monazite.

L'existence d'un état de valence IV pour le cérium n'induit pas de propriétés nouvelles pour la monazite  $CePO_4$ .

Par contre, l'utilisation de l'yttrium comme cation apporte de réelles modifications par rapport à l'orthophosphate de lanthane, à la fois pour la synthèse et le comportement thermique.

La synthèse en solution aqueuse aboutit à un orthophosphate d'yttrium hydraté de type weinschenkite  $YPO_4 \cdot 2H_2O$ . L'eau y est coordonnée, ce qui implique que la transformation structurale en phase xénotime s'initie dès le début de la déshydratation. La température de transition, phase hydratée basse température (weinschenkite) – phase anhydre haute température (xénotime), est beaucoup plus basse que celle des orthophosphates de terres cériques (environ 200°C contre 600°C).

La cinétique de précipitation et de croissance des cristaux d'orthophosphate d'yttrium en solution a un rôle déterminant en terme de morphologie des poudres. Il est possible en fonction de la durée de maturation d'élaborer des poudres de type équiaxe (sphérique) ou aciculaire (trichite). Les traitements thermiques ultérieurs jusqu'à 1400°C conservent cette morphologie.

Quelles que soient les conditions de synthèse, la présence d'une phase secondaire transitoire de type métaphosphate est observée durant les traitements thermiques des orthophosphates d'yttrium comme pour ceux du lanthane et du cérium.

Les essais en frittage naturel réalisés à partir de poudres de structure xénotime, préalablement calcinées à 1400°C et broyées par attrition, ne sont pas concluants. Malgré le broyage, donnant une surface spécifique bien plus élevée que pour les monazites ( $\approx 30 \text{ m}^2/\text{g}$  contre  $\approx 17 \text{ m}^2/\text{g}$ ), le composé ne se densifie pas à 1400°C. Le recours à une assistance au frittage par application d'une contrainte de compression externe semble être dans ce cas utile.

#### IV.4 - Références bibliographiques : chapitre IV

[ASS97] ASSAAOUDI, H. et ENNACIRI, A. (1997). *Vibrational spectra and structure of rare earth orthophosphates, weinschenkite type*. Spectrochimica Acta Part A **53**: 895-902.

[ASS01] ASSAAOUDI, H., ENNACIRI, A., et al. (2001). *Vibrational spectra of hydrated rare earth orthophosphates*. Vibrational Spectroscopy **25**: 81-90.

[ASS00] ASSAAOUDI, H., ENNACIRI, A., et al. (2000). *Gadolinium orthophosphate weinschenkite type and phase change in rare earth orthophosphates*. Phase Transitions **72**: 1-13.

[BAM82] BAMBERGER, C. E., BEGUN, G. M., et al. (1982). *Simultaneous precipitation of phosphates of Bi(III) and Ce(III) or Ce(IV). Characterization of precipitates and their ignition products*. Radiochimica acta **31**: 57-64.

[BEG82] BEGUN, G. M. et BAMBERGER, C. E. (1982). *Raman spectra of the rare earth trimetaphosphates*. Journal of the Raman Spectroscopy **13**(3): 284-289.

[BEG81] BEGUN, G. M., BEALL, G. W., et al. (1981). *Raman spectra of the rare earth orthophosphates*. Journal of Raman Spectroscopy **11**(4): 273-278.

[BER93] BERNACHE-ASSOLLANT, D. (1993). *Chimie-physique du frittage*. Paris, Editions Forceram. 348 pages

[BUK88] BUKHALOVA, G. A., MARDIROSOVA, I. V., et al. (1988). *Preparation and properties of cerium polyphosphate and the classification of phosphates*. Russian Journal of Inorganic Chemistry **33**(10): 1438-1440.

[FAR74] FARMER, V. C. (1974). *The infrared spectra of minerals*. London, Editions Mineralogical Society. 534 pages

[FUJ56] FUJITA, J., NAKAMOTO, K., et al. (1956). *Infrared spectra of metallic complexes. II, the absorption bands of coordinated water in aqueo complexes*. Journal of the American Chemical Society **78**: 3963-3965.

[HIK97] HIKICHI, Y., OTA, T., et al. (1997). *Thermal, mechanical and chemical properties of sintered monazite-(La, Ce, Nd or Sm)*. Mineralogical journal **19**(3): 123-130.

[JON86] JONASSON, R. G. et VANCE, E. R. (1986). *DTA study of the rhabdophane to monazite transformation in rare earth (La-Dy) phosphates*. Thermochemica Acta **108**: 65-72.

[KOH94] KOHLMANN, M., SOWA, H., et al. (1994). *Structure of a  $Y_{1-x}(Gd,Dy,Er)_xPO_4 \cdot 2H_2O$  microcrystal using synchrotron radiation*. Acta Crystallography **C50**: 1651-1652.

[PEP81] PEPIN, J. G., VANCE, E. R., et al. (1981). *The crystal chemistry of cerium in the monazite structure-type phase of tailored-ceramic nuclear waste forms*. Materials Research Bulletin **16**: 627-633.

[ROP75] ROPP, R. C. et CARROLL, B. (1975). *Yttrium phosphate - yttrium vanadate solid solutions and Vegard's law*. Inorganic Chemistry **14**(9): 2199-2201.

[ROS95] ROSSIGNOL, F. (1995). *Nitride de silicium monolithique et composites à fibres courtes  $Si_3N_4/m/SiC_f$ : relations microstructure-renforcement-déformation plastique à haute température*. Thèse de doctorat: 98 pages. Université de Limoges.

[SZC91] SZCZYGIEL, I. et ZNAMIEROWSKA, T. (1991). *Phase equilibria in the system  $CePO_4-Na_3PO_4$* . Journal of solid state chemistry **95**: 260-264.

[TSU79] TSUHAKO, M., IKEUCHI, S., et al. (1979). *Conditions of formation of rare earth phosphates and the colors of their powders*. Bulletin of the Chemical Society of Japan **52**(4): 1034-1040.

[USH01] USHAKOV, S. V., HELEAN, K. B., et al. (2001). *Thermochemistry of rare-earth orthophosphates*. Journal of Materials Research **16**(9): 2623-2633.

[ZAK01] ZAKI, M., AAMILI, A., et al. (2001). *Synthesis, crystal chemistry and physical study of a new series of rare earth phosphates with specific open structure*. Ann. Chim. Sci. Mat. **26**(6): 35-43.

## V - Frittage sous charge et propriétés mécaniques

La densification de l'orthophosphate de lanthane jusqu'à 96 % s'effectue sans difficulté par frittage naturel. Toutefois, il est possible de réduire la température et/ou la durée de traitement en appliquant une charge lors du frittage. L'application d'une pression accélère la densification et permet l'obtention de produits denses à grains fins <sup>[BER93]</sup>. Cette technique de pressage à chaud est utile en vue d'étudier les propriétés mécaniques des matériaux. Différentes températures de frittage ainsi que des temps de palier variables ont été testés afin de modifier la microstructure, c'est à dire la porosité et la taille des grains, et d'en déduire l'influence de ces paramètres sur les propriétés mécaniques.

Cette étude est réalisée sur l'orthophosphate de lanthane et complétée de façon plus ponctuelle avec les orthophosphates de cérium et d'yttrium.

### V.1 - Frittage sous charge

#### V.1.1 - Technique expérimentale

##### V.1.1.1 - Appareillage

Le frittage des orthophosphates de terre rare  $LnPO_4$  ( $Ln = La, Ce$  ou  $Y$ ) se fait dans un four-presse. Il s'agit d'un équipement LPA 200 LC (La Physique Appliquée), composé d'un four vertical à résistor en graphite et d'un système d'application de la charge par un vérin hydropneumatique. La mesure et la régulation de température s'effectuent par visée pyrométrique, directement sur le moule contenant le matériau à densifier. Le pyromètre de régulation est doublé d'un pyromètre de contrôle placé en vis-à-vis. La nature graphitique des éléments chauffants, pistons et écrans thermiques, nécessite une atmosphère environnante neutre telle que l'azote ou l'argon.

### V.1.1.2 -Protocole

Le mélange pulvérulent est introduit dans une chemise en graphite monolithique de forme cylindrique (diamètre 30 mm) sur laquelle est préalablement déposée une fine pellicule de nitrure de bore afin d'éviter toute réaction entre le produit et le graphite. Les pastilles en graphite qui enserrant la poudre dans la chemise sont aussi recouvertes d'une couche de nitrure de bore. Cette chemise s'insère ensuite dans un moule en graphite autorisant l'application de charges limitées à 30 MPa (figure V.1).

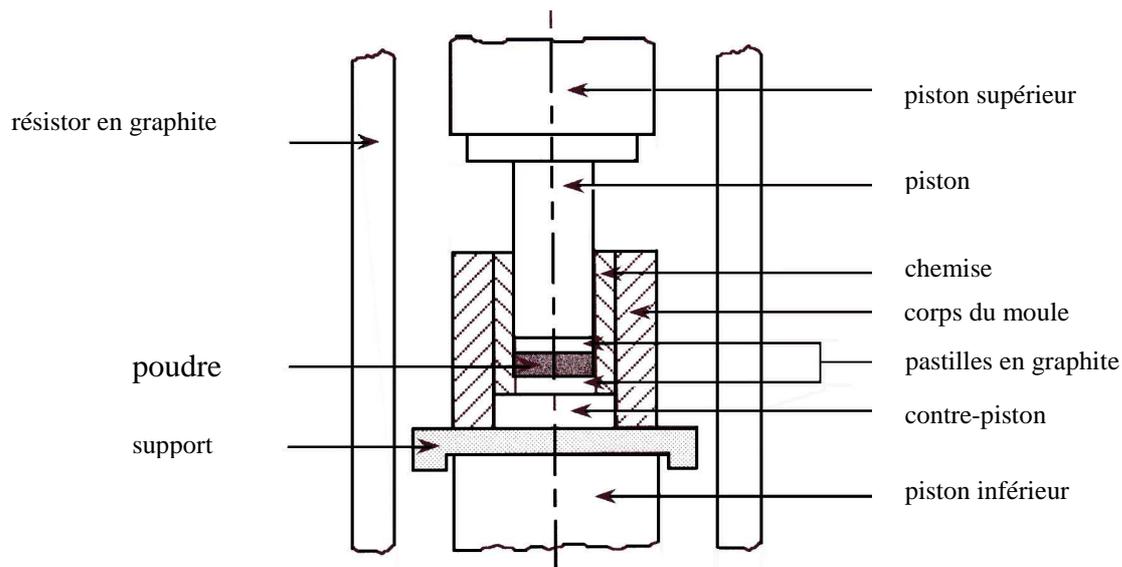


figure V.1 Système de compression uniaxiale à chaud.

L'enceinte du four est purgée, sous vide primaire, avant chaque cycle. Le gaz de balayage choisi est de l'argon en légère surpression afin d'éviter toute rétrodiffusion de l'oxygène extérieur.

Le dispositif de frittage sous charge ne permet pas de fritter sous air au risque de décomposer tous les systèmes en graphite. Les poudres peuvent ne pas se comporter de la même façon sous atmosphère neutre et sous air. En atmosphère oxydante, les orthophosphates de terre rare sont stables. Il semble qu'en atmosphère réductrice ils le soient moins. Bien que difficilement réduits, ils sont stables à court terme dans un four graphite sous charge jusqu'à 1400°C quand ils ne sont pas en contact direct avec le carbone <sup>[MOR95.1]</sup>. Ceci devrait être le cas avec la barrière de diffusion en nitrure de bore déposée entre le moule et l'échantillon.

A partir des résultats obtenus sur le frittage naturel, plusieurs températures de frittage sous charge ont été retenues. Les températures de frittage de la monazite  $\text{LaPO}_4$  sont comprises entre 1200°C et 1400°C, pour un temps de palier d'une heure afin d'étudier l'influence du taux de densification sur

les propriétés mécaniques. Des essais à 1400°C avec une durée de palier variable, de 30 à 300 minutes, ont été réalisés de sorte à révéler les évolutions microstructurales. Pour l'orthophosphate de cérium une seule température de frittage a été testée : 1400°C avec deux temps de palier : 0,5 h et 1 h, tandis que l'orthophosphate d'yttrium a été fritté à deux températures : 1400°C et 1500°C durant une heure.

La température de frittage choisie est atteinte à la vitesse de montée de 20°C/mn. Une précontrainte de 15 MPa est appliquée vers 1100°C afin de permettre une réorganisation granulaire et ainsi limiter les défauts d'empilement du compact lorsque la température de frittage sera atteinte. La contrainte maximale, de 30 MPa, est appliquée dès que la température de frittage est atteinte et est maintenue durant toute la durée du palier et est relâchée progressivement 15 minutes après la fin du palier. La descente en température s'effectue à la vitesse de 10°C/mn.

## V.1.2 - Caractérisation des frittés

### V.1.2.1 - Taux de densification

Les matériaux bruts de frittage se présentent sous forme de pastilles ( $\phi = 30$  mm,  $e \approx 5$  mm) polluées en surface par le nitrure de bore. Ils sont usinés à l'aide d'outillages diamantés (meule de rectification plane et scie de découpe) en parallélépipèdes ( $\approx 24*3*3$  mm<sup>3</sup>) destinés ultérieurement aux essais mécaniques. La densité est mesurée par la méthode de poussée d'Archimède sur ces parallélépipèdes préalablement polis et étuvés.

L'évolution du taux de densification des orthophosphates LaPO<sub>4</sub>, CePO<sub>4</sub> et YPO<sub>4</sub> est représentée en fonction de la température de frittage pour 1 heure de palier sous 30 MPa (figure V.2). Les densités relatives mesurées pour les différentes pastilles frittées selon la température et le temps de palier sont regroupées dans le tableau V.1.

Type poudre	LaPO <sub>4</sub>						CePO <sub>4</sub>		YPO <sub>4</sub>	
Température de frittage (°C)	1200	1300	1350	1400			1400		1400	1500
Temps de palier (mn)	60	60	60	30	60	300	30	60	60	60
Taux de densification (%)	80,6	95,0	98,7	99,7	99,7	99,6	98,5	98,9	93,4	98,7

tableau V.1 Taux de densification en fonction de la température de frittage et du temps de palier pour les monazites LaPO<sub>4</sub>, CePO<sub>4</sub> et le xénotime YPO<sub>4</sub> (30 MPa).

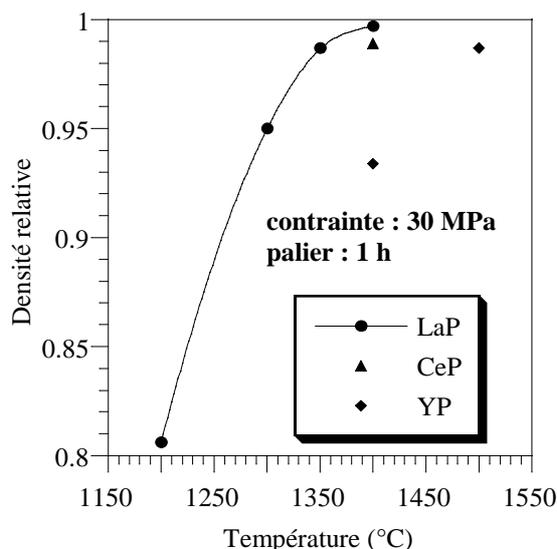


figure V.2 Densités relatives de  $\text{LaPO}_4$  (LaP),  $\text{CePO}_4$  (CeP),  $\text{YPO}_4$  (YP) après frittage sous 30 MPa durant 1h selon la température de palier.

Les essais de frittage sous charge réalisés sur l'orthophosphate de lanthane entre 1200°C et 1400°C durant 1 h montrent que la densification augmente avec la température de frittage (figure V.2). Le taux de densification maximum est atteint à 1400°C. La variation du temps de palier à cette température n'a pas d'influence notable sur la densité relative finale qui est toujours supérieure à 99,5 % de la densité théorique (tableau V.1).

La température de frittage de l'orthophosphate de cérium a été choisie à partir des résultats obtenus pour l'orthophosphate de lanthane, c'est-à-dire 1400°C. Dans ces mêmes conditions de frittage, il semble que l'orthophosphate de cérium se densifie très légèrement moins que la monazite-La avec un taux de densification compris entre 98,5 et 99 %. Cependant les valeurs sont très proches, les deux composés ont donc un comportement similaire.

Alors que l'orthophosphate d'yttrium ne se densifiait pas en frittage naturel (taux de densification de 62,2 % à 1400°C durant 1 h), le frittage sous charge, réalisé dans les mêmes conditions de cycle thermique, permet d'augmenter considérablement la vitesse de densification et ainsi d'obtenir un taux de densification de 93,4 %. Cette valeur est élevée si on la compare avec les résultats obtenus en frittage naturel sous air, mais reste faible en comparaison avec les poudres de type monazite. Pour atteindre des taux de densification similaires, il est nécessaire d'augmenter la température de frittage jusqu'à 1500°C. A cette température le matériau se densifie à 98,7 %.

Peu d'études ont été consacrées au frittage de l'orthophosphate d'yttrium. Kuo et Kriven obtiennent, par frittage sous charge à 1600°C durant 10 heures, un matériau  $\text{YPO}_4$  dense à plus de 98 %. Les conditions atmosphériques de frittage et la morphologie initiale de la poudre ne sont pas

mentionnées [KUO95]. Hikichi a obtenu un matériau dense à 98 % après frittage sous air à 1500°C durant 2 heures. Il associe ce résultat à la morphologie sphérique des grains de faible granulométrie (diamètre moyen des grains agglomérés : 1,7  $\mu\text{m}$ ) [HIK98].

Aucun détail sur la microstructure des frittés n'est fourni dans ces travaux, élément majeur dans l'étude du frittage et des propriétés ultérieures d'un matériau.

### V.1.2.2 -Microstructure des frittés

L'analyse de la microstructure se fait par observation au microscope électronique à balayage de la surface des pastilles perpendiculaire à l'axe de compression lors du frittage. La surface des échantillons est préalablement polie de façon à révéler les joints de grains par gravage thermique. La méthode est identique à celle exposée précédemment.

#### Description générale

Seules les microstructures des frittés à 1400°C ont été révélées par gravage thermique.

Les microstructures de la monazite  $\text{LaPO}_4$  frittée à 1400°C durant un temps de palier variable, sont représentées sur la figure V.3.

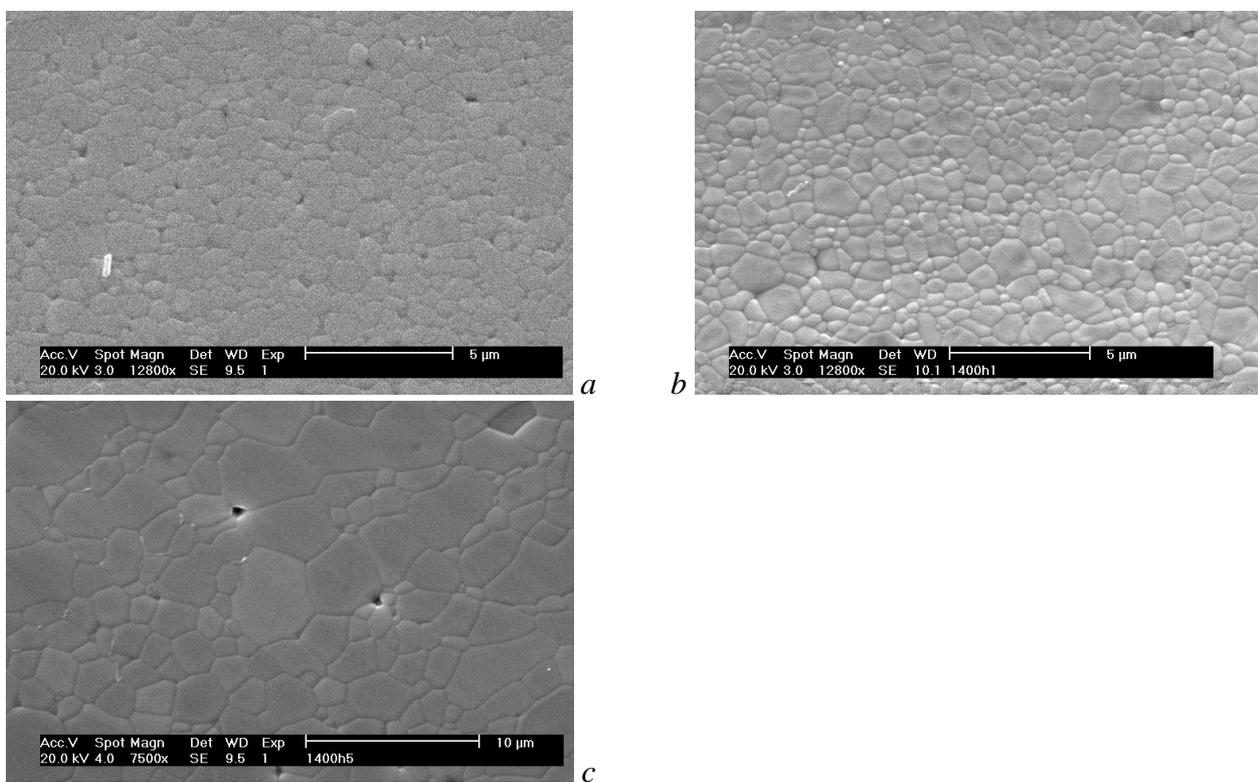


figure V.3 Microstructures MEB de la monazite  $\text{LaPO}_4$  frittée à 1400°C – 1/2h (a), 1h (b) et 5h (c).

D'une manière générale, les échantillons ont développé une microstructure relativement homogène. L'influence du temps de palier est importante sur la croissance granulaire. La microstructure est dense avec des grains de petite taille, de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ , lorsque le palier ne dépasse pas 1 h (figures V.3 a et b). Après 5h de palier, le grossissement granulaire devient très important avec une taille moyenne des grains de l'ordre de 4 - 5  $\mu\text{m}$  et une porosité résiduelle est localisée principalement aux points triples des joints de grains (figure V.3 c).

Pour la monazite  $\text{CePO}_4$ , il n'y a pas de différence notable en fonction du temps de palier pour une demi-heure (figure V.4) et une heure (figure V.5). Les microstructures sont semblables : des grains de très petite taille se situent principalement aux joints triples de grains beaucoup plus gros. La nature chimique de ces petits grains n'a pu être identifiée, seul l'orthophosphate de cérium semble être présent que ce soit en analyse EDAX ou par diffraction des rayons X.

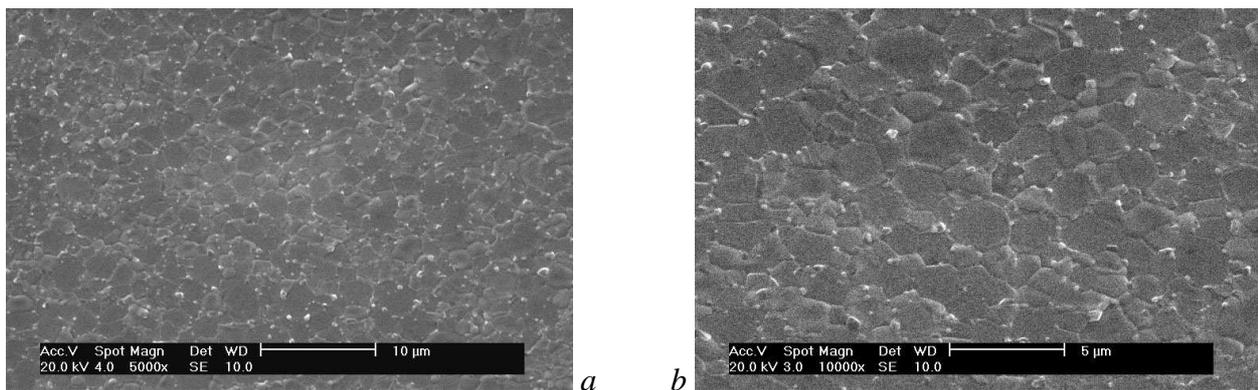


figure V.4 (a) et (b) Microstructure MEB de la monazite  $\text{CePO}_4$  frittée à  $1400^\circ\text{C}$  - 1/2h à différents grossissements.

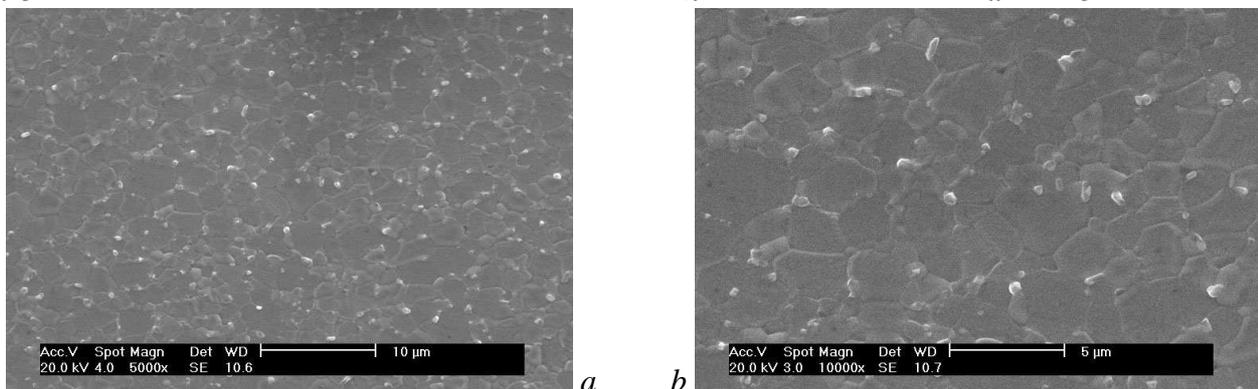


figure V.5 (a) et (b) Microstructure MEB de la monazite  $\text{CePO}_4$  frittée à  $1400^\circ\text{C}$  - 1h à différents grossissements.

La microstructure du phosphate d'yttrium fritté à 1400°C durant 1 heure n'a pu être révélée correctement. La forte porosité du matériau et la finesse de ses grains en sont la cause. Par contre, plusieurs constats ont pu être effectués sur le matériau fritté à 1500°C. La microstructure est hétérogène, les frittés présentent un aspect différent entre la surface et le cœur des échantillons. Sur une pastille frittée d'épaisseur finale d'environ 5 mm, une couche d'épaisseur inférieure à 1 mm enrobe le cœur de la pastille (figure V.6 a). Cette couche paraît contenir une plus grande proportion de porosité (figure V.6 b).

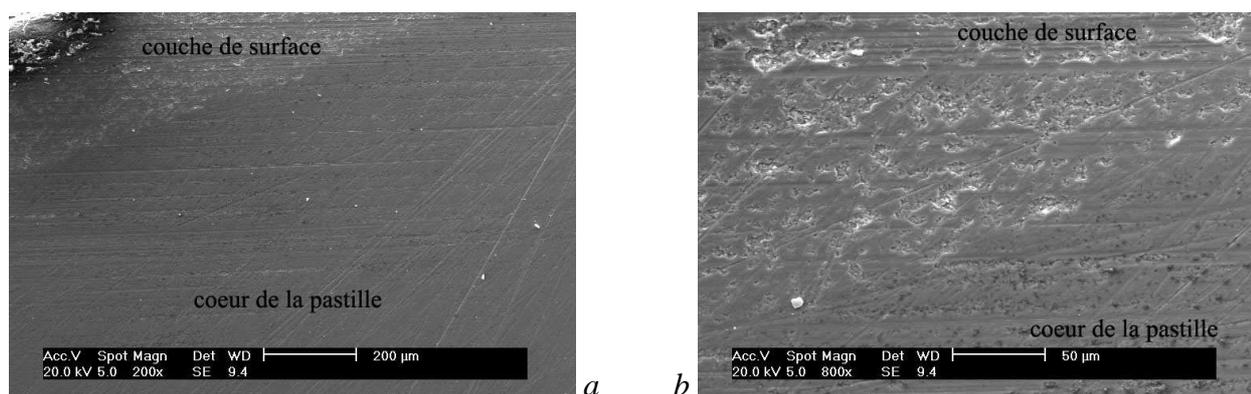


figure V.6 (a) et (b) Micrographies MEB d'une coupe verticale d'une pastille  $YPO_4$  frittée à 1500°C – 1h, à différents grossissements.

Le gravage thermique de différentes surfaces perpendiculaires à l'axe de compression du frittage montre des microstructures identiques mais à des échelles différentes entre le cœur (figure V.7) et la surface d'une pastille (figure V 8).

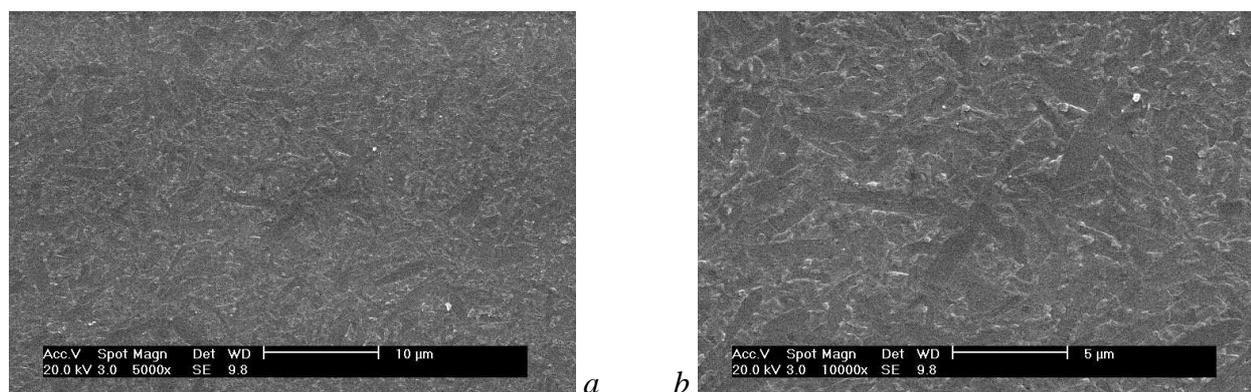


figure V.7 (a) et (b) Microstructure MEB au cœur d'une pastille de xénotime  $YPO_4$  frittée à 1500°C – 1h à différents grossissements.

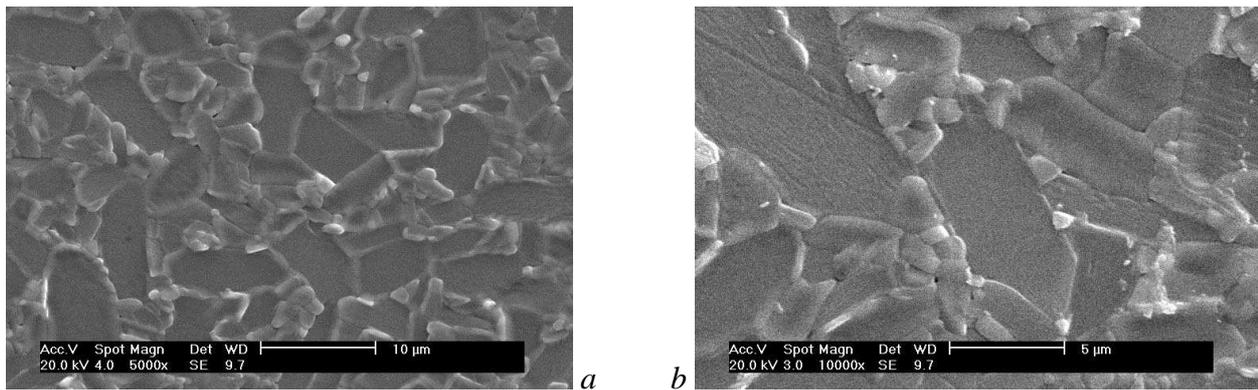


figure V.8 (a) et (b) Microstructure MEB en surface de la pastille de xénotime  $YPO_4$  frittée à  $1500^\circ C - 1h$  à différents grossissements.

Les micrographies de la figure V.7 présentent une microstructure à cœur hétérogène avec des particules aux formes allongées (environ  $5 \mu m$  de long pour  $1 \mu m$  de large), réparties dans les plans perpendiculaires à la direction de pression uniaxiale, et des petits grains équiaxes de taille inférieure au micron. La croissance des grains selon une direction privilégiée est donc similaire à celle observée durant la synthèse des poudres. La formation d'une phase secondaire liquide associée au frittage sous charge peut également conduire à une croissance granulaire aciculaire. Ces phénomènes s'observent dans le cas de composites à base de nitrure de silicium <sup>[ROS95; MON97]</sup> mais aussi dans celui de l'alumine <sup>[KOS97; SHU02]</sup>. En surface (figure V.8), la microstructure est similaire avec un grossissement exagéré des grains. Après broyage, la poudre se compose essentiellement de grains de taille moyenne inférieure au micron, les trichites étant fortement broyées (figure IV.21).

L'interprétation de ces microstructures est délicate. La microstructure d'un matériau est généralement soumise à deux types d'évolution durant le frittage : diminution du volume poreux par des mécanismes de transport de matière qui permettent la densification, grossissement des grains par déplacement des joints de grains <sup>[BER93]</sup>.

Des microstructures de ce type ont été mises en évidence lors du frittage de l'alumine en présence d'une seconde phase minoritaire qui inhibe le grossissement exagéré des grains (ajout de MgO). La volatilisation de cette phase secondaire à haute température en surface du matériau engendre la formation d'une couche superficielle constituée de grains beaucoup plus gros qu'à cœur du matériau, leur grossissement n'étant plus entravé.

Dans le cas présent, plusieurs hypothèses peuvent être avancées sur les origines de cette phase de surface.

Elle pourrait provenir de trimétaphosphates non totalement éliminés lors de la calcination initiale des poudres à  $1400^\circ C$ .

La présence d'impuretés provenant du broyage attrition des poudres pourrait également être prise en considération. Toutefois, cette dernière hypothèse doit être écartée car les monazites issues de frittage naturel à 1400°C ont des microstructures qui ne présentent pas ces petits grains observés sur les frittés sous charge (voir figures III.21 pour LaPO<sub>4</sub> et IV.10 pour CePO<sub>4</sub>).

Une dernière origine peut provenir d'une réduction des phosphates par le carbone en atmosphère neutre. La figure V.9 représente des vues en coupe de pastilles LaPO<sub>4</sub> frittées sous charge (four et moule en graphite, atmosphère d'argon) à différentes températures. Des taches noires apparaissent à partir de 1300°C pour donner des pastilles de teinte grise à 1400°C. Cette réduction pourrait provoquer la volatilisation de phosphore et créer cette phase secondaire à partir de 1300°C.

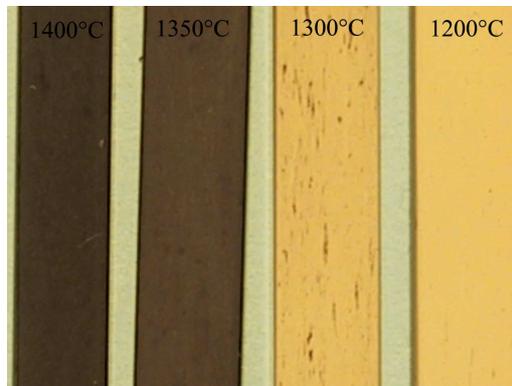


figure V.9 Coupe transversale des barreaux LaPO<sub>4</sub> frittés sous charge entre 1200°C et 1400°C.

L'influence du carbone sur les orthophosphates de terres rares a été précisée sur des pastilles de phosphate de cérium ( $\phi = 10$  mm,  $e = 5$  mm). Elles ont été posées sur une plaque en alumine disposée dans le moule en graphite. Aucune charge n'est appliquée pour préserver une surface propre (exempte de BN). Les échantillons sont frittés à 1400°C durant 1 h. La surface exposée à l'atmosphère ambiante a été analysée par DRX (programme d'acquisition du diffractogramme :  $15^\circ < 2\theta < 120^\circ$ , pas de  $0,03^\circ$ , temps d'acquisition du pas 59 s) (figure V.10). La phase monazite est présente mais d'autres pics sont enregistrés qui ne correspondent à aucune phase simple connue du fichier ICDD. Par contre, la surface en contact avec le support en alumine a été identifiée comme étant de la monazite pure.

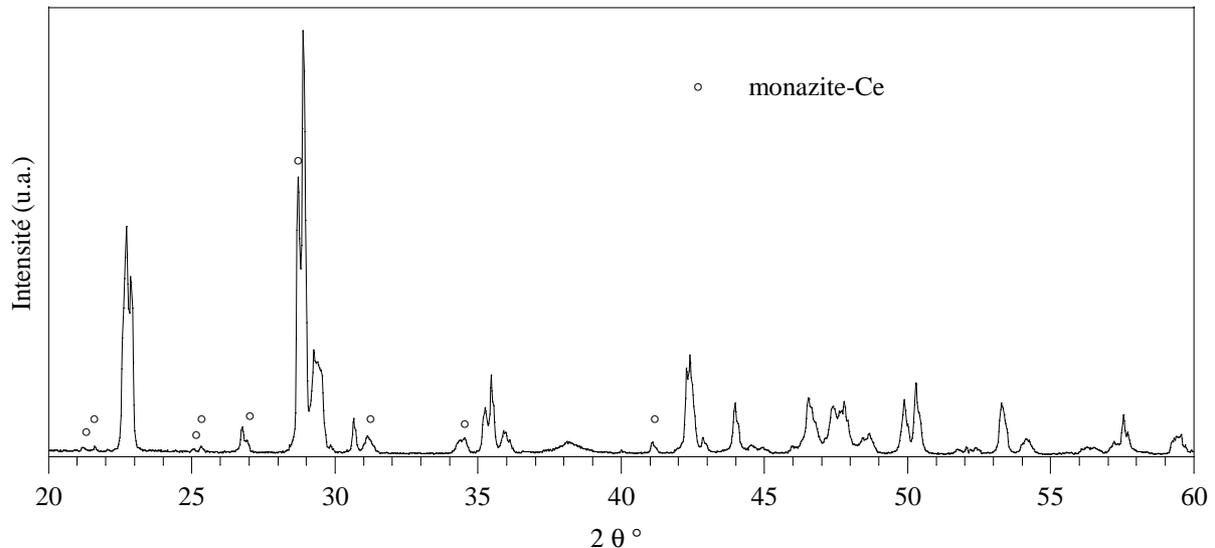


figure V.10 DRX de la surface exposée à l'atmosphère environnante après frittage d'une pastille de  $CePO_4$ .

Comme dans le cas du phosphate d'yttrium densifié à  $1500^{\circ}C$ , la microstructure en surface de la pastille, observée par MEB, présente de larges cavités et le grossissement des grains est considérable (figure V.11 a). Elle peut être comparée à celle d'une pastille identique frittée sous air (four superkanthal), à  $1400^{\circ}C$  durant 1 h. (figure V.11 b) pour laquelle la taille moyenne des grains de la surface de la pastille est inférieure au micron et la phase reste de la monazite pure.

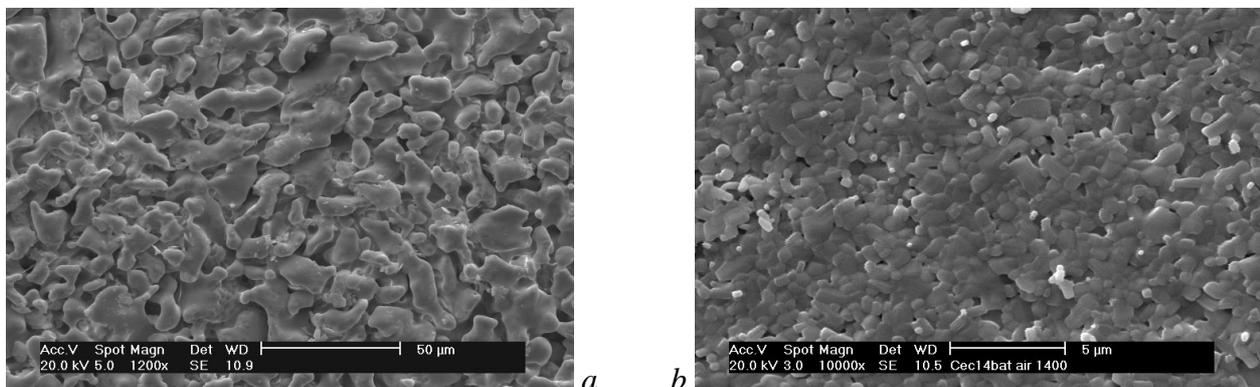


figure V.11 Microstructures MEB de la surface de pastilles, frittées à  $1400^{\circ}C - 1 h$ , exposée à une atmosphère neutre en présence de carbone (a) et sous air en absence de carbone (b).

La microstructure spécifique obtenue en surface lors du frittage en milieu carboné s'étend sur une dizaine de microns d'épaisseur comme le montre la figure V.12 (a) qui représente une coupe transversale de la pastille. On distingue en fait trois morphologies différentes des grains selon l'épaisseur. Au cœur, les grains sont fins. La microstructure est plus développée lorsqu'on se

rapproche de la surface avec des grains plus gros mais qui gardent une certaine cohésion avec la microstructure du cœur. Enfin, la couche de surface forme une phase bien distincte.

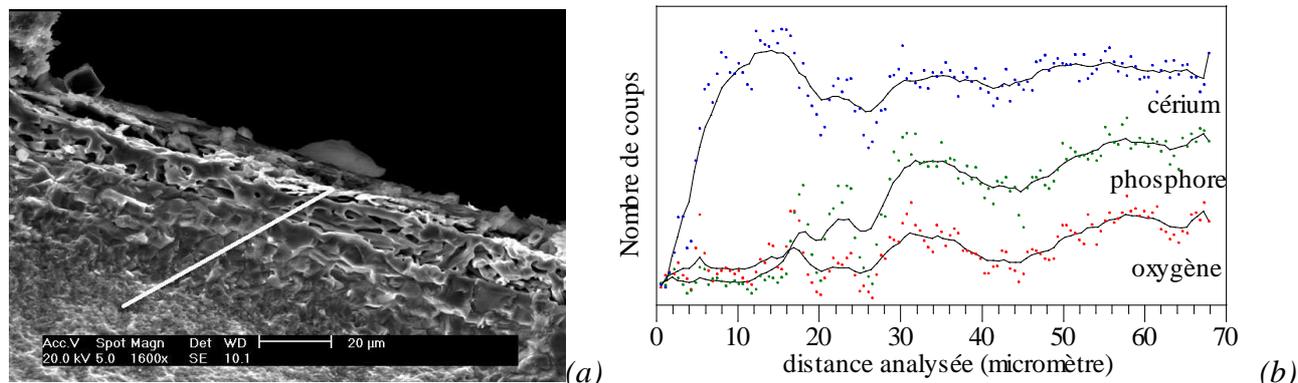


figure V.12 (a) Microstructure MEB d'une coupe transversale de la pastille  $CePO_4$  frittée à  $1400^\circ C$  -1 h en milieu carboné. (b) Courbes de quantification (EDAX) des éléments O, P et Ce, entre la surface et le cœur de la pastille, associées au cliché MEB précédent.

A partir de la micrographie figure V.12 (a), une analyse EDAX des éléments O, P et Ce a été réalisée sur une distance d'environ 70 microns entre la surface et le cœur de la pastille, le long du profil matérialisé par le trait blanc sur la figure V.12 (a). Les courbes de concentration en éléments sont données en figure V.12 (b). La distance 0 correspond à la surface de la pastille, 70 au cœur. L'évolution des courbes révèle un changement de composition en surface de la pastille par rapport au composé théorique,  $CePO_4$ . En effet, l'élément cérium reste constant sur toute la distance. L'oxygène et le phosphore diminuent en surface jusqu'à environ 15 microns, ce qui est le signe de la réduction de la monazite en surface, où le phosphore semble quasi-inexistant. La phase résultante pourrait donc être un oxyde de cérium.

### Distribution granulométrique

La taille des grains est un des facteurs gouvernant les propriétés mécaniques. Il est donc indispensable d'évaluer leur taille moyenne. Celle-ci peut être estimée à partir des clichés MEB par la mesure en analyses d'images si la microstructure est observable [ARN02]. Les images sont numérisées au scanner puis traitées par informatique au moyen du logiciel OptiLab<sup>TM</sup>/Pro-F2.6.1, ce qui permet d'obtenir à partir de la valeur du diamètre disque équivalent, la distribution granulaire de la microstructure. Le diamètre disque équivalent est défini comme le diamètre du disque de surface égal à celui du grain. Le diamètre moyen est calculé à partir de la distribution en taille des grains. L'estimation du diamètre moyen doit se faire sur la base d'un minimum de comptage de 300 grains [TET97]. Les résultats (en pourcentage cumulé de nombre de particules) représentent l'évolution de la distribution des grains en fonction du temps de palier à  $1400^\circ C$  pour  $LaPO_4$  (figure

V.13 a) et pour  $\text{CePO}_4$  (figure V.13 b), ainsi que la comparaison entre  $\text{LaPO}_4$  et  $\text{CePO}_4$  frittés à  $1400^\circ\text{C}$  durant 1h (figure V.14). L'ensemble des diamètres moyens des grains pour les céramiques issues des différents frittages est consigné dans le tableau V.2. Le cas plus complexe de l'orthophosphate d'yttrium n'a pas été traité car la microstructure est très hétérogène. L'exploitation en terme de diamètre disque équivalent n'est pas représentative de la microstructure des frittés  $\text{YPO}_4$ .

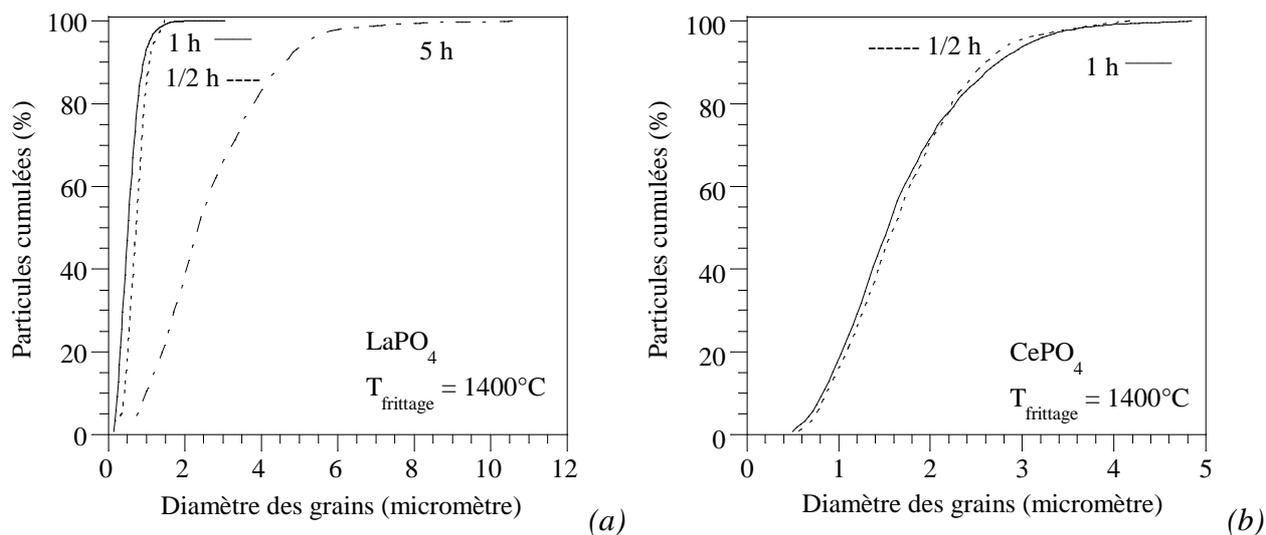


figure V.13 Evolution de la distribution des grains en fonction du temps de palier pour les monazites frittées à  $1400^\circ\text{C}$  : (a)  $\text{LaPO}_4$ , (b)  $\text{CePO}_4$ .

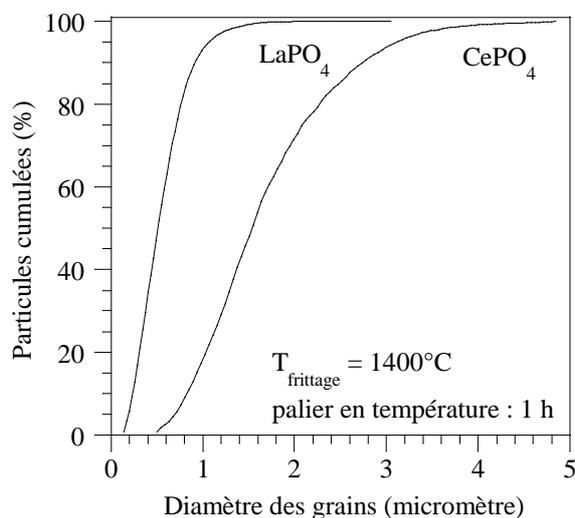


figure V.14 Effet du cation lanthanide sur la distribution granulométrique d'orthophosphates frittés 1 h à  $1400^\circ\text{C}$  sous 30 MPa.

Type poudre	Durée du palier (mn)	Diamètre moyen des grains ( $\mu\text{m}$ )
LaPO <sub>4</sub>	30	0,75 $\pm$ 0,25
	60	0,60 $\pm$ 0,30
	300	2,60 $\pm$ 1,30
CePO <sub>4</sub>	30	1,70 $\pm$ 0,65
	60	1,70 $\pm$ 0,70

tableau V.2 Evolution du diamètre moyen des grains en fonction du temps de palier pour LaPO<sub>4</sub> et CePO<sub>4</sub> frittés à 1400°C, sous 30 MPa.

Il n'y a pas d'évolution significative lorsque la durée du palier est inférieure à 1 heure que ce soit pour la monazite LaPO<sub>4</sub> ou CePO<sub>4</sub>. Ces résultats sont en accord avec les observations des microstructures faites sur les échantillons. La distribution s'élargit considérablement après 5 heures de palier conséquence d'un phénomène de croissance rapide de certains gros grains. Le diamètre moyen des grains passe d'environ 0,7  $\mu\text{m}$  jusqu'à 1 heure de palier à 2,6  $\mu\text{m}$  pour 5 heures de frittage. L'orthophosphate de cérium possède un diamètre moyen des grains deux fois plus élevé que l'orthophosphate de lanthane (figure V.14). Le grossissement des grains est donc plus rapide pour ce dernier.

### V.1.2.3 -Discussion

Le frittage sous charge permet d'accélérer la densification par rapport au frittage naturel en gardant une microstructure fine. Les conditions optimales pour le frittage de la monazite semblent être obtenues pour une température de 1400°C avec un palier maximum d'une demi-heure.

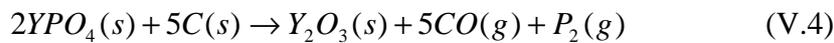
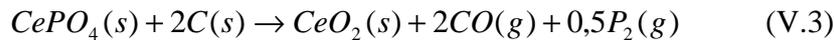
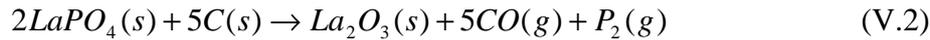
Dans ces conditions, les monazites sont quasi-denses avec une microstructure homogène à grains équiaxes. Pour l'orthophosphate d'yttrium un traitement thermique plus sévère d'une heure à 1500°C est nécessaire à la densification. Il conduit au développement d'une microstructure hétérogène avec une croissance granulaire anisotrope qui mène à une microstructure mixte constituée de petits grains équiaxes et de grains aciculaires de plus grande taille.

Cependant, l'examen des microstructures indique qu'il se forme une phase secondaire en surface des matériaux, bien qu'elle n'ait pu être identifiée. Cette phase peut provenir d'une carboréduction des phosphates. Une étude des effets du carbone résiduel sur la stabilité de la monazite LaPO<sub>4</sub> à haute température, a été réalisée par Mawdsley et Halloran <sup>[MAW01]</sup>. Ils ont observé la décomposition de cette phase avec l'apparition de l'oxyphosphate La<sub>3</sub>PO<sub>7</sub> à des températures au-dessus de 750°C

dans des conditions atmosphériques pauvres en oxygène. La réaction de carboréduction est représentée par l'équation suivante :



Nos échantillons ne présentent nullement cette phase. La formation d'oxydes de terre rare issus de la réduction complète des orthophosphate semble plus probable, comme il a été observé avec  $CePO_4$ . Les réactions envisagées sont les suivantes :



Seulement, ces oxydes de terres rares produits n'ont pas été identifiés comme étant les composés définis des réactions écrites ci-dessus. Il peut s'agir de phases oxydes non stœchiométriques ou de plusieurs phases oxydes.

Des investigations complémentaires seraient nécessaires pour une meilleure compréhension de ces phénomènes. Elles n'ont pu être menées dans le cadre de cette étude.

## V.2 - Caractérisations mécaniques

Afin de caractériser le comportement mécanique d'un matériau fragile, il est nécessaire d'avoir recours à plusieurs essais complémentaires de caractérisation. Ceux qui vont être utilisés pour cette étude sont des essais de flexion trois points pour calculer la résistance à la rupture, et des essais d'indentation de surface afin de déterminer la dureté et la ténacité des matériaux.

### V.2.1 - Résistance à la rupture

Cette méthode de caractérisation nécessite la préparation d'éprouvettes. Les disques frittés sous charge sont découpés en barreaux de  $24 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$  à la scie diamantée. Les parallélépipèdes obtenus à l'issue de l'usinage sont polis au papier SiC de 180 à 4000 Mesh afin d'éliminer les défauts de surface dus à l'usinage. Les arêtes sont chanfreinées de façon à supprimer les amorces de fissuration dues à la découpe. Un polissage de finition est ensuite opéré à la pâte diamantée  $3 \text{ }\mu\text{m}$  jusqu'à obtenir un état miroir.

### V.2.1.1 -Appareillage – protocole

L'essai de flexion trois points et la distribution des contraintes dans le plan où le moment fléchissant est maximal sont schématisés en figure V.15. Les contraintes varient de façon continue de part et d'autre de l'axe neutre, où elles sont nulles ; d'un côté elles sont en compression (côté concave de l'éprouvette) et de l'autre en tension.

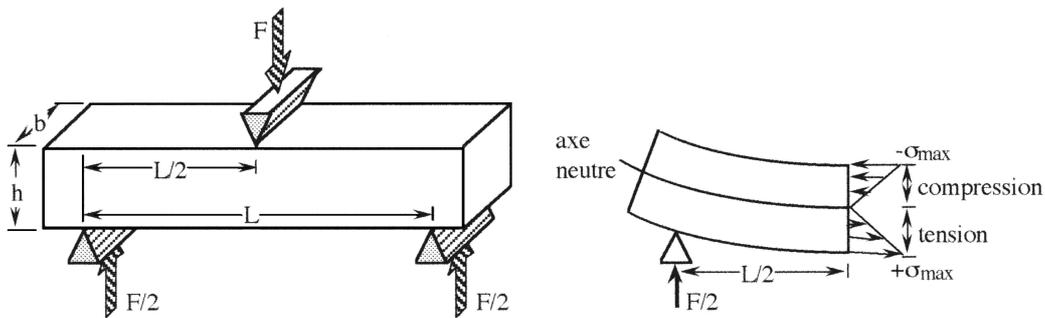


figure V.15 Représentation schématique de l'essai de flexion trois points.

La valeur maximale de la contrainte, assimilée à la contrainte à la rupture, sur les faces extérieures d'une éprouvette de section rectangulaire est donnée, en valeur absolue, par l'équation V.5 :

$$|\sigma_r| = \frac{3}{2} \left( \frac{F * L}{b * h^2} \right) \text{ (en MPa)} \quad (\text{V.5})$$

où  $b$  est la largeur de l'éprouvette (en mm),  $h$  sa hauteur (en mm),  $F$  la force appliquée en son centre (en N) et  $L$  la distance entre les deux appuis inférieurs (en mm).

La résistance à la rupture est mesurée à température ambiante à l'aide d'un appareil de traction-compression Wolpert TZZ équipé d'une cellule de force de 20 kN. L'éprouvette est positionnée sur un montage en acier trempé dont la distance entre les deux appuis est de 20 mm. L'essai est conduit avec une vitesse de déplacement de 0,2 mm/mn. Les éprouvettes sont positionnées de telle sorte que la force soit appliquée dans la même direction que celle du frittage sous charge.

### V.2.1.2 -Résultats

Les valeurs de la résistance à la rupture reportées dans le tableau V.3 correspondent à une valeur moyenne effectuée à partir de 5 échantillons issus d'une même pastille. L'écart-type basé sur la statistique d'échantillonnage constitue les barres d'erreur.

Poudre	Température de frittage	Durée du palier	Taux de densification	Résistance à la rupture
LaPO <sub>4</sub>	1200°C	60 mn	80,6 %	63 ± 6 MPa
	1300°C	60 mn	95,0 %	72 ± 7 MPa
	1350°C	60 mn	98,7 %	116 ± 4 MPa
	1400°C	30 mn	99,7 %	135 ± 11 MPa
	1400°C	60 mn	99,7 %	120 ± 6 MPa
	1400°C	300 mn	99,6 %	119 ± 1 MPa
CePO <sub>4</sub>	1400°C	30 mn	98,5 %	138 ± 12 MPa
	1400°C	60 mn	98,9 %	127 ± 14 MPa
YPO <sub>4</sub>	1400°C	60 mn	93,4 %	201 ± 30 MPa
	1500°C	60 mn	98,7 %	316 ± 25 MPa

tableau V.3 Evolution de la résistance à la rupture en flexion 3 points pour les orthophosphates LaPO<sub>4</sub>, CePO<sub>4</sub> et YPO<sub>4</sub> frittés sous charge (30 MPa, sous flux d'argon).

Le maximum atteint est d'environ 135 MPa après frittage sous charge à 1400°C durant 30 minutes pour LaPO<sub>4</sub> et 138 MPa pour CePO<sub>4</sub>. Ces résultats sont du même ordre de grandeur que les valeurs trouvées dans la littérature <sup>[Kuo95; HIK97]</sup>. Les valeurs mesurées pour l'orthophosphate d'yttrium sont nettement supérieures avec 316 MPa pour les céramiques les plus denses. Il faut préciser que pour ce matériau la couche de surface qui présente un grossissement exagéré des grains est retirée par usinage avant essai. Seul le cœur des échantillons est conservé sur les éprouvettes. La valeur très élevée de la résistance à la rupture de YPO<sub>4</sub> par rapport à LaPO<sub>4</sub> et CePO<sub>4</sub> ou aux valeurs trouvées dans la littérature (environ 95 MPa <sup>[HIK98]</sup>) peut s'expliquer par la microstructure particulière de ce matériau. L'association de grains aciculaires et équiaxes est en effet connue pour améliorer la résistance des matériaux. C'est notamment le cas de l'alliage de titane α-β TA6V par rapport au titane α pur pour les composés métalliques <sup>[BAR90]</sup>. On peut également citer pour les céramiques le nitrure de silicium mixte α-β par rapport au nitrure de silicium α pur <sup>[ROS95]</sup>.

Pour les matériaux céramiques, la résistance à la rupture en fonction de la porosité suit généralement une loi exponentielle du type :

$$\sigma_r = \sigma_0 \exp(-bP) \quad (\text{V.6})$$

où  $b$  est une constante expérimentale, souvent comprise entre 4 et 9 <sup>[KNU59; GLA81; HAL94]</sup> et  $P$  la porosité.

Pour l'orthophosphate de lanthane qui constitue le matériau de référence, la résistance à la rupture en fonction de la porosité est représentée en figure V.16 (a). La régression exponentielle effectuée à partir des données expérimentales donne les valeurs de  $\sigma_0 = 120,6$  MPa et  $b = 7,6$  avec un

coefficient de corrélation de 0,97. Cette régression est représentée par la courbe figure V.16 (a). Le comportement de l'orthophosphate de lanthane est donc en accord avec cette loi. La porosité résiduelle gouverne la résistance à la rupture des matériaux non denses.

Pour les matériaux denses, la résistance à la rupture évolue en général en fonction de la taille des grains. Knudsen a défini une loi reliant la taille des grains ( $\phi$ ) et la contrainte à la rupture selon :

$$\sigma_r = A\phi^{-a} \quad (\text{V.7})$$

avec  $A$  et  $a$ , deux constantes expérimentales où  $a$  est proche de  $\frac{1}{2}$  [KNU59].

L'évolution de la résistance à la rupture en fonction de la taille moyenne des grains pour  $\text{LaPO}_4$  fritté dense à  $1400^\circ\text{C}$  est donnée figure V.16 (b). En tenant compte des incertitudes relatives des résultats sur la résistance à la rupture et la taille des grains, aucune évolution réellement significative ne peut être dégagée, les domaines de variation étant trop petits.

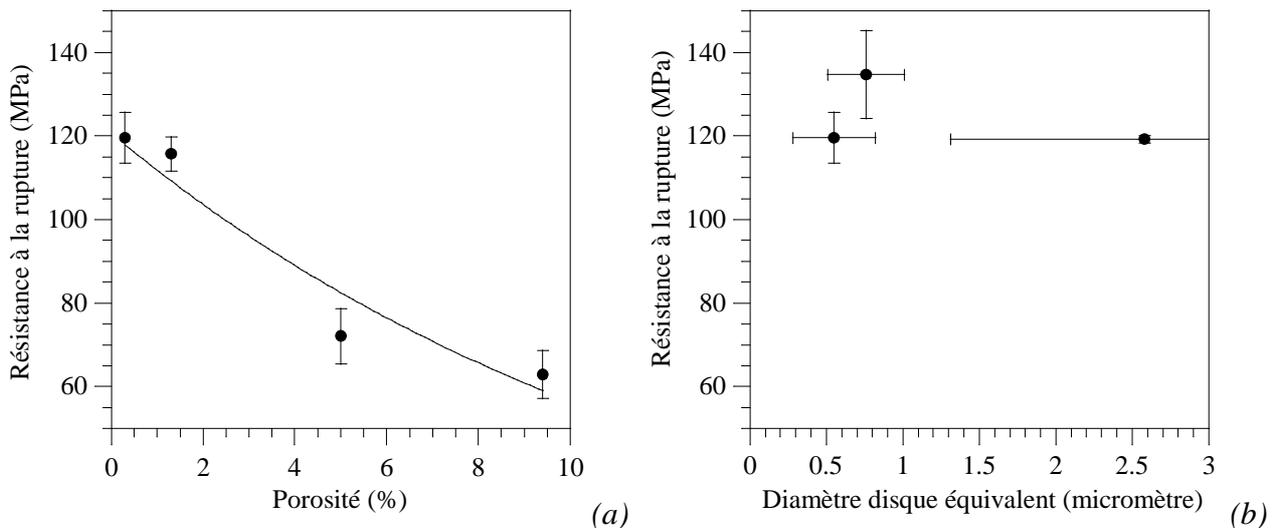


figure V.16 Evolution de la contrainte à la rupture de la monazite  $\text{LaPO}_4$  en fonction : (a) de la porosité. (—)  $\sigma_r = \sigma_0 \exp(-bP)$ , (b) de taille moyenne des grains.

L'observation des faciès de rupture des matériaux frittés révèle que le mode de fissuration est identique quels que soient la température et le temps de frittage. La progression de la fissure s'effectue de façon intergranulaire comme le montrent les microstructures MEB des composés  $\text{LaPO}_4$  (figure V.17),  $\text{CePO}_4$  (figure V.18) et  $\text{YPO}_4$  (figure V.19).

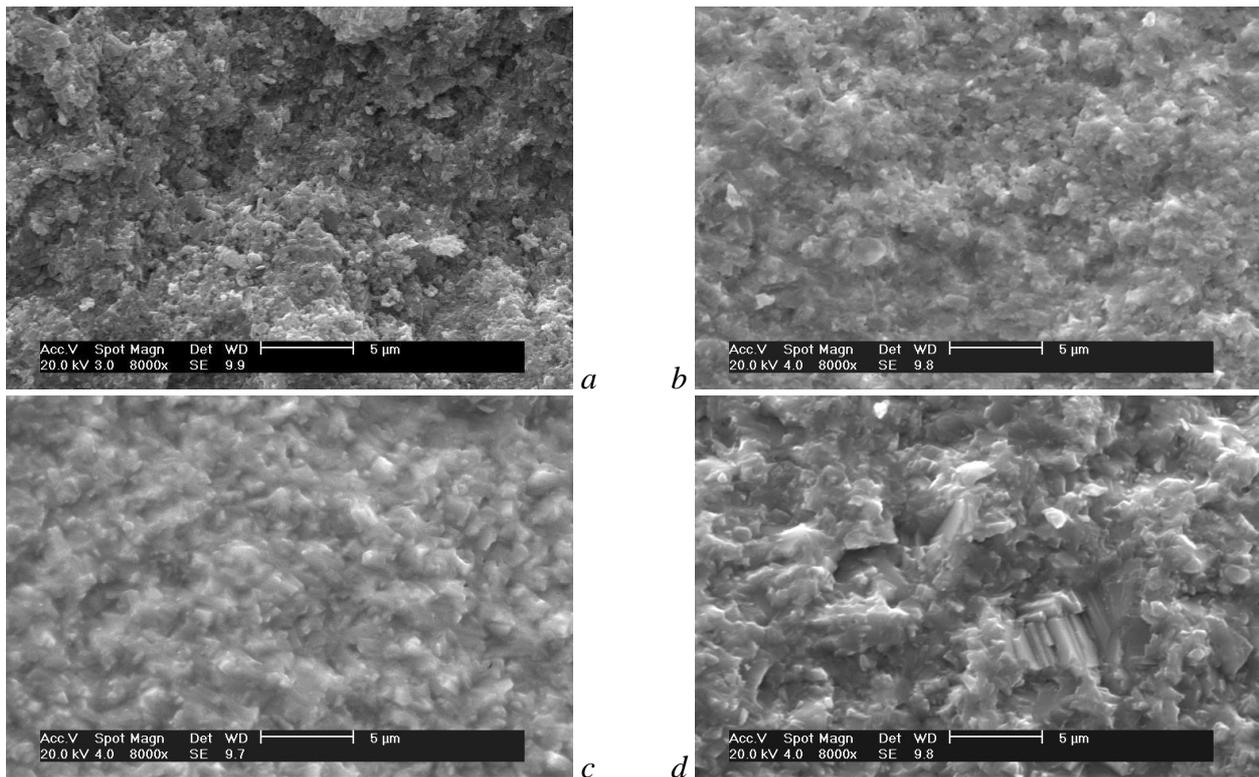


figure V.17 Faciès de rupture de la monazite LaPO<sub>4</sub> frittée sous charge à différentes températures durant 1 heure à : (a) 1200°C, (b) 1300°C, (c) 1350°C et (d) 1400°C.

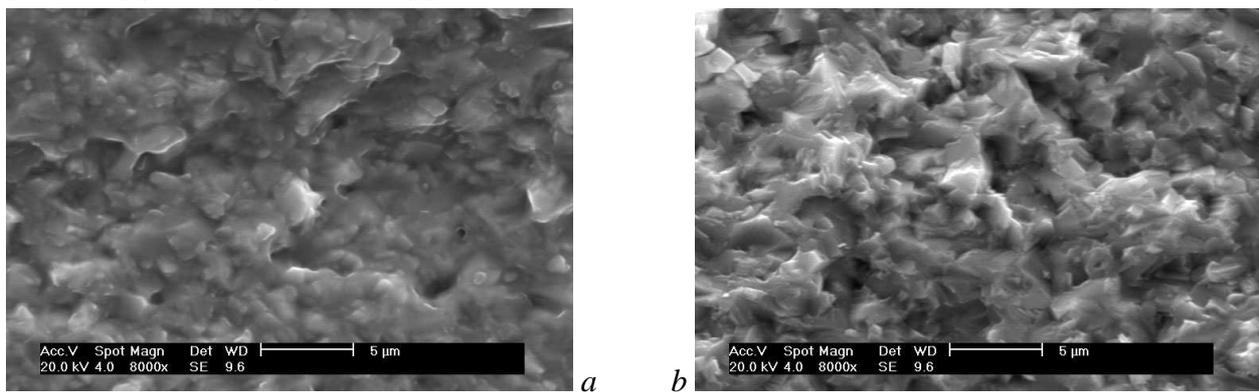


figure V.18 Faciès de rupture de la monazite CePO<sub>4</sub> frittée sous charge à 1400°C durant : (a) 30 mn et (b) 60 mn.

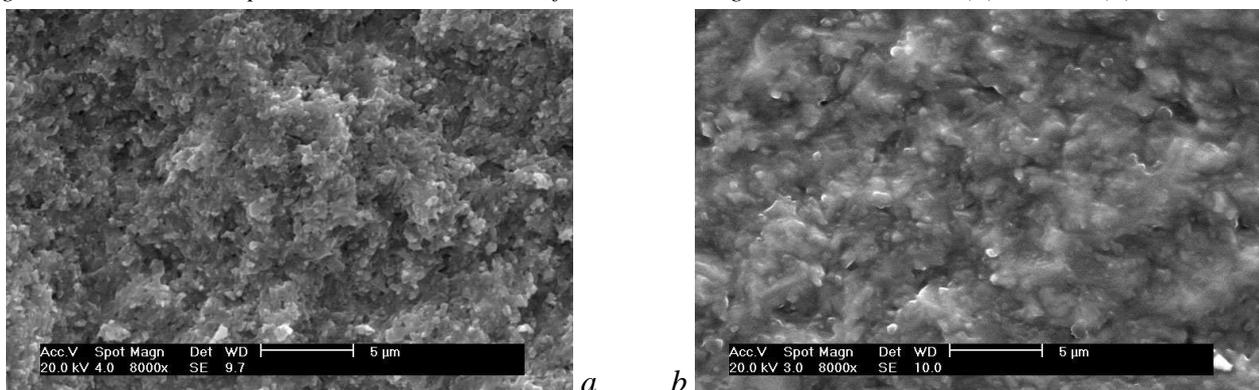


figure V.19 Faciès de rupture de la xénotime YPO<sub>4</sub> frittée sous charge à différentes températures durant 1 heure : (a) 1400°C et (b) 1500°C.

Ces ruptures intergranulaires à température ambiante peuvent être liées à la fragilité des joints de grains (mauvaise cohésion) due à la présence de résidus mais aussi par la présence de défauts. Les faciès de rupture du composé  $\text{LaPO}_4$  (figure V.20) révèlent la présence de défauts microstructuraux de grande taille qui eux subissent une rupture transgranulaire. Ces défauts constituent une limite importante pour la résistance mécanique. En effet, pour les céramiques, la résistance est fonction de la taille des plus gros défauts sollicités. La tenue mécanique associe cette taille de défaut à la contrainte. Le critère de résistance qui prend en compte cette association est la ténacité, définie par la relation suivante :

$$K_{IC} = Y * \sigma_f * \sqrt{a_c} \quad (\text{V.8})$$

où  $Y$  est un facteur géométrique,  $\sigma_f$  la résistance à la rupture et  $a_c$  la taille du défaut critique à l'origine de la rupture.

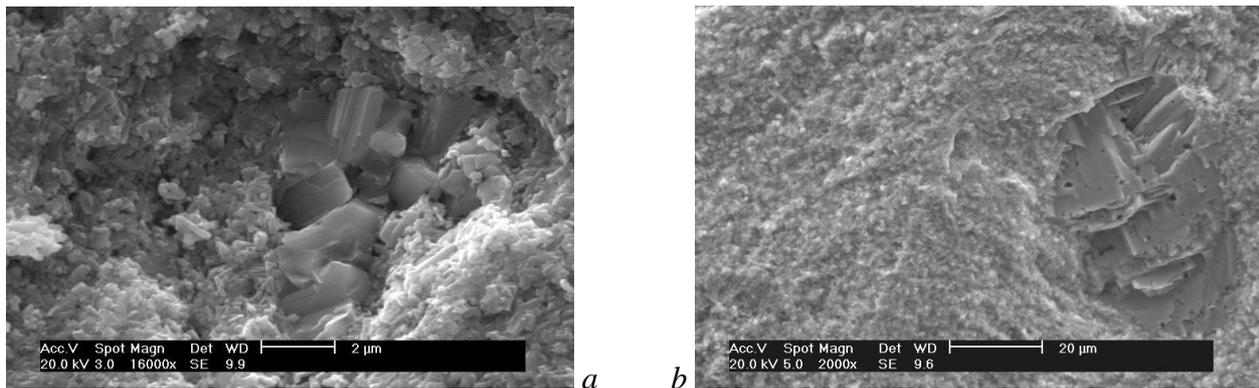


figure V.20 Faciès de rupture de la monazite  $\text{LaPO}_4$  frittée à différentes températures durant 1 heure, révélant de gros défauts microstructuraux : (a) 1200°C et (b) 1350°C.

## V.2.2 - Détermination de la dureté et de la ténacité

### V.2.2.1 -Appareillage - protocole

La dureté et la ténacité sont évaluées par des méthodes d'indentation à l'aide d'un macroduromètre ZWICK 3212 équipé d'un microscope optique, lui-même muni d'une caméra vidéo associée à un écran de visualisation. L'indenteur de type Vickers est solidaire d'un système d'application de charge constitué d'un axe portant des poids. Le déplacement de cet axe est amorti par un dispositif hydraulique permettant de réguler la vitesse de pénétration de l'indenteur dans l'échantillon. La vitesse de descente du diamant est réglée à 1 mm/s et la charge appliquée varie de 500 g à 1,5 kg

(soit une force de 4,902 N à 14,706 N) selon le matériau, afin d'éviter les phénomènes d'écaillage. Elle est maintenue pendant 10 secondes.

Il est très important que les échantillons à indenter aient une surface plane perpendiculaire à l'axe de l'indenteur afin que la charge soit appliquée uniformément et que l'empreinte soit symétrique. Un polissage de type miroir est réalisé à la pâte diamantée 3  $\mu\text{m}$  sur la surface à indenter. Cette opération permet de relaxer, ou du moins niveler, les éventuelles contraintes résiduelles résultant du frittage et/ou de l'usinage des échantillons. Elle procure également un bon contraste optique facilitant la lecture des tailles d'empreinte et de fissure.

### V.2.2.2 - Méthode de la mesure de la dureté

La dureté d'un matériau représente typiquement sa capacité de résistance à l'indentation. L'indenteur Vickers est une pointe diamant de forme pyramidale à base carrée (angle au sommet 136°) qui en contact avec le solide, sous l'application d'une charge donnée, va laisser une empreinte (figure V.21). La dureté est alors définie comme le quotient de la force exercée sur l'indenteur par l'aire de l'empreinte ( $H = F/S$ ). Dans le cas de la dureté Vickers, si  $d$  est la moyenne des diagonales, l'aire de l'empreinte est égale à :

$$S = \frac{d^2}{2 \sin(136/2)} = \frac{d^2}{1,8544} \quad (\text{V.9})$$

La dureté Vickers s'exprime alors  $H_v = 1,8544 * \frac{0,102 * F}{d^2}$  (V.10)       $1000 H_v = 10 \text{ GPa}$

$F$  est exprimée en newton (le coefficient 0,102 est dû au fait que l'échelle Vickers a été initialement définie avec pour unité de force le kilogramme-force),  $d$  est en mm.

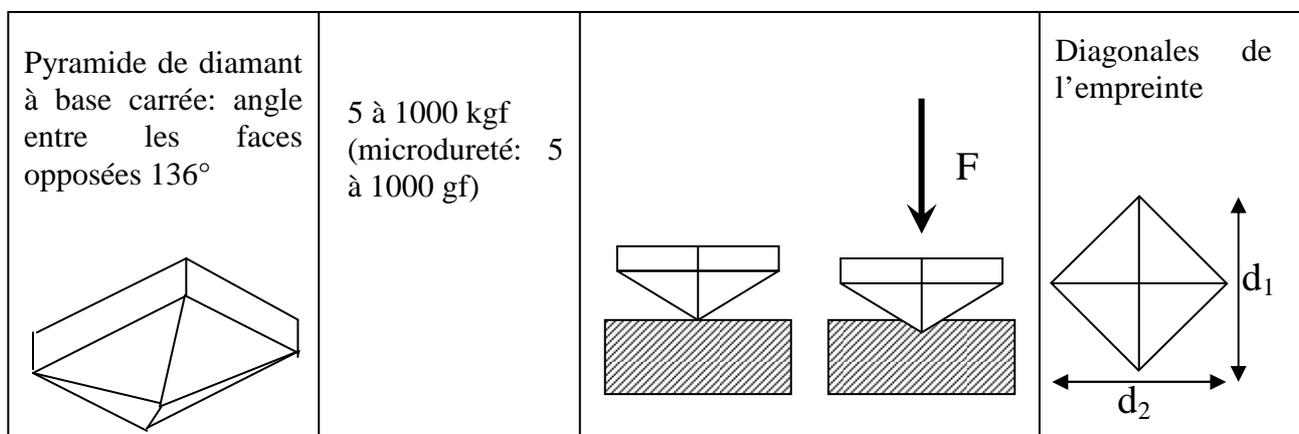


figure V.21 Caractéristiques de la méthode de mesure de dureté Vickers.

La dureté dépend de nombreux paramètres physico-chimiques (nature des phases) ou microstructuraux (porosité, taille des grains, phases aux joints de grains) qui peuvent influencer sur sa valeur. La pénétration met en jeu une série de facteurs dont les principaux sont les déformations élastique et plastique, le frottement entre l'indenteur et le matériau, la géométrie de l'indenteur, ses propriétés mécaniques et la charge qui y est appliquée.

### V.2.2.3 -Méthode de la mesure de la ténacité

L'indentation de surface est une méthode qui permet aussi d'explorer la résistance à la fissuration des matériaux fragiles (fissures courtes, quelques centaines de microns). Dans le cas général d'un matériau homogène, à comportement fragile, soumis à l'action d'un pénétrateur Vickers, il y a apparition de fissures autour de l'empreinte lors du retrait de l'indenteur. La réponse du matériau est fonction de sa microstructure, de la géométrie de l'indenteur et de la force appliquée : le système de fissuration dépend de cette réponse (figure V.22). La mesure de ténacité par cette méthode est basée sur la théorie de Palmqvist qui montre que la taille des fissures médianes engendrées aux extrémités des diagonales d'une empreinte Vickers est étroitement liée à la ténacité <sup>[PON89]</sup>.

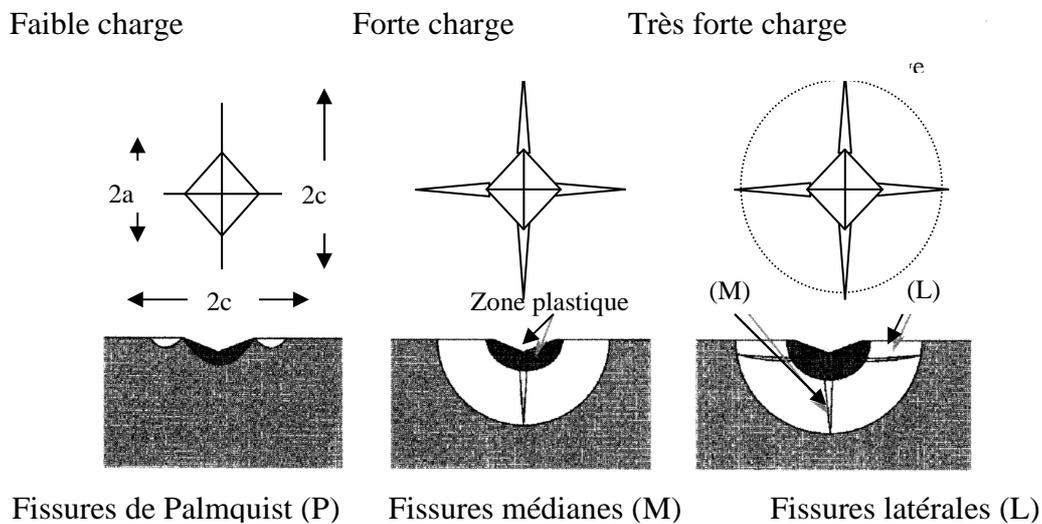


figure V.22 Système de fissuration engendré par une indentation Vickers.

La ténacité (en  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) est calculée à partir de la mesure des fissures médianes à l'aide de la relation d'Evans et Charles, qui est valable pour la condition suivante :  $c/a > 2,5$  <sup>[EVA76]</sup>.

$$K_{1c} = 0,0824 * \frac{F}{c^{3/2}} \quad (\text{V.11})$$

$F$  est exprimée en Newton, et  $c$ , la longueur des fissures médianes (ou radiales), en mètre.

Cette ténacité est calculée selon le mode I de fissuration (ouverture), qui est généralement le mode critique pour les matériaux fragiles monophasés. La précision des mesures est fortement conditionnée par l'appréciation visuelle de l'extrémité des fissures qui peut être délicate est fonction de l'expérimentateur. La difficulté des mesures peut aussi provenir de fissures radiales fragmentées (fissuration multiple) ou non rectilignes. Le traitement théorique de la fissuration effectué par Evans et Charles ne prend en compte qu'une fissuration droite en toute rigueur (mode I d'ouverture).

#### V.2.2.4 - Résultats

Les valeurs de la dureté et de la ténacité, qui sont regroupées dans le tableau V.4, sont obtenues à partir d'une moyenne de dix indentations réalisées sur chaque fritté à analyser.

Type poudre	Température de frittage	Temps de palier	Taux de densification	$H_V$ (GPa) ± écart-type	$K_{Ic}$ (MPa*m <sup>1/2</sup> ) ± écart-type
LaPO <sub>4</sub>	1200°C	60 mn	80,6 %	2,3 ± 0,1	0,90 ± 0,10
	1300°C	60 mn	95,0 %	5,4 ± 0,2	1,20 ± 0,15
	1350°C	60 mn	98,7 %	6,8 ± 0,5	1,40 ± 0,10
	1400°C	30 mn	99,7 %	7,5 ± 0,4	1,30 ± 0,05
	1400°C	60 mn	99,7 %	7,0 ± 0,4	1,20 ± 0,15
	1400°C	300 mn	99,6 %	4,5 ± 0,5	1,35 ± 0,10
CePO <sub>4</sub>	1400°C	30 mn	98,5 %	6,0 ± 0,5	1,25 ± 0,05
	1400°C	60 mn	98,9 %	6,1 ± 0,5	1,20 ± 0,10
YPO <sub>4</sub>	1400°C	60 mn	93,4 %	4,2 ± 0,3	1,50 ± 0,10
	1500°C	60 mn	98,7 %	5,9 ± 0,3	1,55 ± 0,05

tableau V.4 Valeurs mesurées de dureté et de ténacité pour les orthophosphates LaPO<sub>4</sub>, CePO<sub>4</sub> et YPO<sub>4</sub> frittés sous charge (30 MPa) selon différentes conditions.

Les mesures de dureté et de résistance à la fissuration par indentation de surface sont reportées sur la figure V.23 (a) et (b) pour les différents orthophosphates.

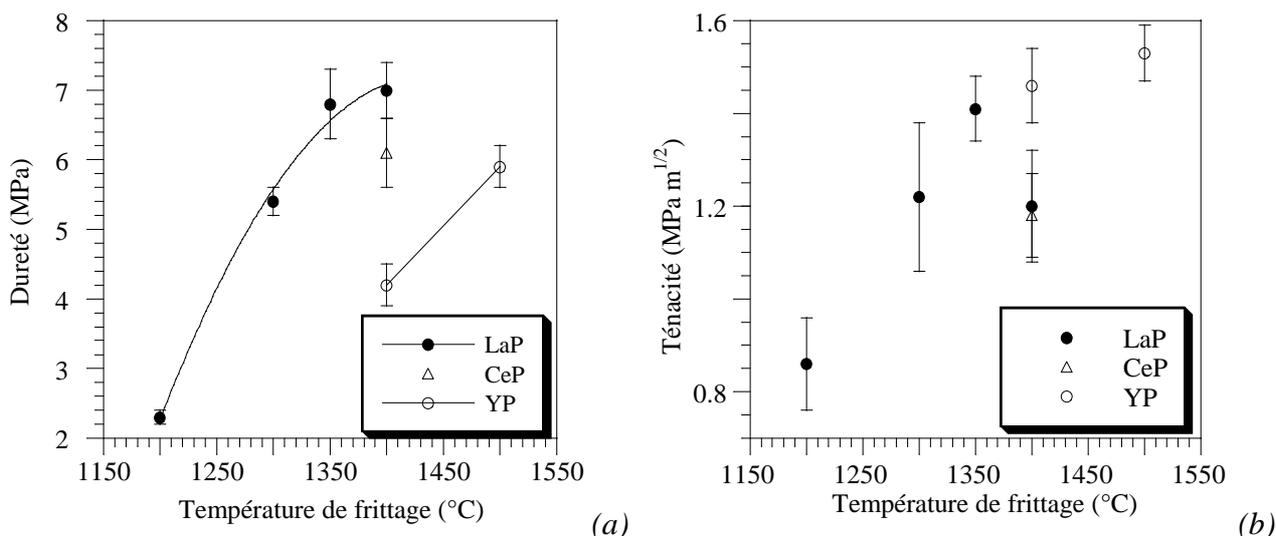


figure V.23 Evolution de la dureté (a) et de la ténacité (b) en fonction de la température de frittage pour les céramiques  $\text{LaPO}_4$  (LaP),  $\text{CePO}_4$  (CeP) et  $\text{YPO}_4$  (YP) frittées sous charge (30 MPa) durant 1 heure.

La dureté et la ténacité augmentent avec le taux de densification des matériaux. La porosité est un élément néfaste pour les propriétés mécaniques des céramiques. La mesure de ténacité par indentation peut conduire à des valeurs surévaluées pour les matériaux poreux par rapport aux matériaux denses, c'est notamment le cas pour  $\text{LaPO}_4$  fritté à 1200°C. La porosité joue en effet le rôle d'obstacle à la fissuration et donc peut apparaître comme favorable à la tenue du matériau.

Lorsque les céramiques ont atteint leur taux de densification maximum, proche de la densité théorique, les valeurs maximales sont atteintes avec une dureté Vickers de 7,5 GPa et une ténacité d'environ  $1,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  pour la monazite  $\text{LaPO}_4$  frittée à 1400°C durant une demi-heure. Au-delà de ce temps de palier, la dureté de l'orthophosphate de lanthane (1400°C - 5 heures) chute considérablement. Le grossissement granulaire engendré par l'augmentation du temps de palier entraîne une diminution de la dureté et de la ténacité.

Des valeurs maximales voisines mais légèrement inférieures de dureté et de ténacité sont obtenues pour  $\text{CePO}_4$  fritté dans les mêmes conditions que  $\text{LaPO}_4$ . Ces résultats peuvent s'expliquer par un taux de densification légèrement moindre et une taille moyenne de grains supérieure (environ  $1,7 \mu\text{m}$  contre  $0,7 \mu\text{m}$ ) pour l'orthophosphate de cérium.

Pour l'orthophosphate d'yttrium, la dureté maximale, de 5,9 GPa, est équivalente à celle mesurée sur  $\text{CePO}_4$  qui possèdent tous deux un taux de densification légèrement inférieur à 99 % de la densité théorique. Cette valeur est identique à celle donnée dans la littérature <sup>[KU095]</sup>.

Par contre en terme de ténacité, l'orthophosphate d'yttrium atteint des valeurs supérieures aux monazites avec environ  $1,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Cela est dû à sa microstructure particulière constituée pour partie de grains aciculaires. Cette morphologie de trichite est connue pour engendrer une augmentation de la ténacité. Les trichites sont utilisées en technologie composite pour renforcer des matrices céramiques. Elles permettent de développer des mécanismes dissipatifs d'énergie qui améliorent la résistance à la propagation de fissures [RIC81; FRE88].

Le mécanisme mis en jeu par les grains aciculaires est le pontage des lèvres de la fissure à l'arrière du front de fissure comme schématisé sur la figure V.24 et l'augmentation de la surface de la fracture liée au contournement de ces grains.

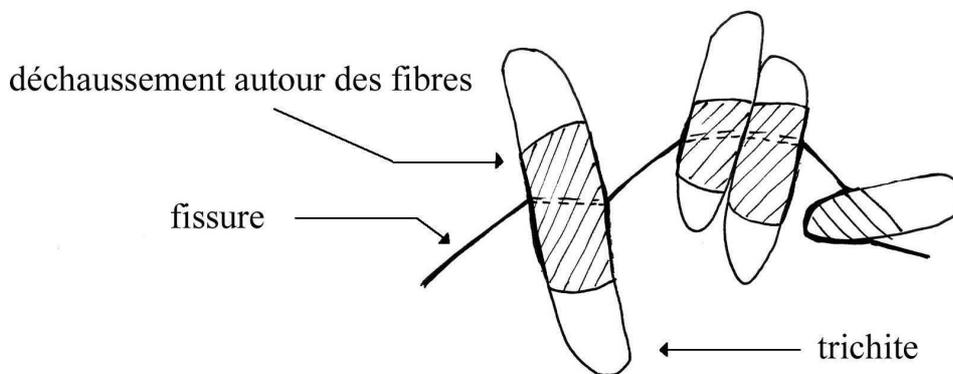


figure V.24 Pontage de fissure à partir de grains aciculaires.

### V.2.3 - Discussion

Les caractéristiques mécaniques des orthophosphates  $\text{LaPO}_4$ ,  $\text{CePO}_4$  et  $\text{YPO}_4$  dépendent fortement de la microstructure développée, notamment de la porosité et dans une moindre mesure de la taille des grains. Ces propriétés sont d'autant plus élevées que la densification s'approche de la valeur théorique et que la taille des grains est petite.

La morphologie aciculaire d'une partie des grains des xénotimes  $\text{YPO}_4$  engendre une résistance à la rupture et une ténacité supérieures à celles des monazites.

Toutefois, pour tous ces matériaux, la ténacité reste faible (entre 1,2 et  $1,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) ce qui témoigne d'une aptitude limitée de ces céramiques à s'opposer à la propagation de fissures.

### V.3 - Conclusion

Le frittage sous charge permet de densifier quasi-totalement les monazites  $\text{LaPO}_4$  et  $\text{CePO}_4$  en maintenant une microstructure à grains fins ce qui est a priori favorable aux propriétés mécaniques. Par contre, à  $1400^\circ\text{C}$  un début de carboréduction des groupes phosphatés semble se produire.

Pour  $\text{YPO}_4$  une température de  $100^\circ\text{C}$  supérieure à celle utilisée pour les monazites est nécessaire pour densifier le produit. La particularité de ces céramiques est de posséder une microstructure mixte constituée de grains aciculaires et équiaxes. La température de frittage élevée, associée à un environnement carboréducteur, mène à des phénomènes de surface (carboréduction, volatilisation d'espèces secondaires) qui aboutissent à une microstructure avec des grains de morphologie similaire mais de taille très supérieure à ceux de la microstructure du cœur des échantillons.

Les caractéristiques mécaniques des orthophosphates de terres rares sont fortement influencées par la microstructure développée. La porosité est le paramètre qui contrôle et limite les propriétés des matériaux poreux. Pour les matériaux denses, la morphologie des grains joue un rôle prépondérant.

Les monazites à microstructure homogène constituée de grains équiaxes ont des caractéristiques mécaniques similaires aux valeurs rencontrées dans la littérature. Le phosphate d'yttrium dense, quant à lui, atteint des caractéristiques plus élevées notamment pour la résistance à la rupture grâce à sa microstructure spécifique.

### V.4 - Références bibliographiques : chapitre V

[ARN02] ARNOULD, X., COSTER, M., et al. (2002). *Ceramography and segmentation of polycrystalline ceramics: application to grain size analysis by automatic methods*. Euro Ceramics VII, Bruges, Trans Tech Publications. **206-213**: 685-690

[BAR90] BARDOS, D. I. (1990). *Titanium and titanium alloys*. Concise encyclopedia of medical and dental materials, Pergamon Press. 360-365

[BER93] BERNACHE-ASSOLLANT, D. (1993). *Chimie-physique du frittage*. Paris, Editions Forceram. 348 pages

[EVA76] EVANS, A. G. et CHARLES, E. A. (1976). *Fracture toughness determinations by indentation*. Journal of the American Ceramic Society **59**(7-8): 371-372.

[FRE88] FREIMAN, S. W. (1988). *Brittle fracture behavior in ceramic matrix composites*. Ceramic Bulletin **67**(2): 392-402.

[GLA81] GLANDUS, J.-C. (1981). *Rupture fragile et résistance aux chocs thermiques de céramiques à usages mécaniques*. Thèse de doctorat: Université de Limoges.

[HAL94] HALOUANI, R., BERNACHE-ASSOLLANT, D., et al. (1994). *Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine **5**: 563-568.

- [HIK97] HIKICHI, Y., OTA, T., et al. (1997). *Thermal, mechanical and chemical properties of sintered monazite-(La, Ce, Nd or Sm)*. Mineralogical journal **19**(3): 123-130.
- [HIK98] HIKICHI, Y., OTA, T., et al. (1998). *Thermal, mechanical and chemical properties of sintered-type  $RPO_4$  ( $R = Y, Er, Yb$  or  $Lu$ )*. Journal of the American Ceramic Society **81**(8): 2216-2218.
- [KNU59] KNUDSEN, F. P. (1959). *Dependence of mechanical strength of brittle polycrystalline specimens on porosity and grain size*. Journal of the American Ceramic Society **42**(8): 376-387.
- [KOS97] KOSMOS, A., SUSNIK, D., et al. (1997). *Parameters influencing the preparation of coarse grained  $Al_2O_3$* . Euro Ceramics V, Versailles, Trans Tech Publications. **132-136**: 912-915
- [KUO95] KUO, D. H. et KRIVEN, W. H. (1995). *Characterization of yttrium phosphate and a Yttrium phosphate/yttrium aluminate laminate*. Journal of the American Ceramic Society **78**(11): 3121-3124.
- [MAW01] MAWDSLEY, J. F. et HALLORAN, J. W. (2001). *The effect of residual carbon on the phase stability of  $LaPO_4$  at high temperatures*. Journal of the European Ceramic Society **21**: 751-757.
- [MON97] MONTEVERDE, F. et BELLOSI, A. (1997). *Sintering and microstructural evolution of  $Si_3N_4-La_2O_3-Y_2O_3$  system from different powder processing methods*. Euro Ceramics V, Versailles, Trans Tech Publications. **132-136**: 976-979
- [MOR95.1] MORGAN, P. E. D. et MARSHALL, D. B. (1995). *Ceramic composites of monazite and alumina*. Journal of the American Ceramic Society **78**(6): 1553-1563.
- [PON89] PONTON, C. B. et RAWLINGS, R. D. (1989). *Vickers indentation fracture toughness test. Part I: Review and formulation of standardised indentation toughness equations*. Materials Science and Technology **5**: 865-871.
- [RIC81] RICE, R. W. (1981). *Mechanisms of toughening in ceramic matrix composites*. Ceramic Engineering Science processing **7-8**: 661-701.
- [ROS95] ROSSIGNOL, F. (1995). *Nitride de silicium monolithique et composites à fibres courtes  $Si_3N_4/SiC_f$ : relations microstructure-renforcement-déformation plastique à haute température*. Thèse de doctorat: 98 pages. Université de Limoges.
- [SHU02] SHUI, A., SAITO, M., et al. (2002). *Anisotropic grain growth in uniaxially pressed alumina compacts*. Euro Ceramics VII, Bruges, Trans Tech Publications. **206-213**: 249-252
- [TET97] TETARD, F. (1997). *Frittage du carbonate de calcium. Mécanismes de densification et de grossissement des grains. Elaboration d'une biocéramique*. Thèse de doctorat: 153 pages. Université de Limoges.

## Conclusion générale

L'étude des orthophosphates de terres rares ( $Ln = \text{La, Ce, Y}$ ) a été abordée dans une approche globale de la synthèse des poudres à la caractérisation des céramiques frittées.

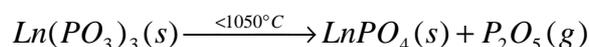
La synthèse des poudres a été effectuée par précipitation en voie aqueuse. Les paramètres de synthèse (température, durée de maturation, pH et proportion des réactifs) ont été étudiés pour définir les conditions optimales de préparation quant à la composition chimique et la texture de la poudre (dans le cas de l'orthophosphate de lanthane). Quels que soient les paramètres de synthèse, la poudre brute est composée de cristaux de structure basse température de type rhabdophane pour les orthophosphates de lanthane ou de cérium,  $Ln\text{PO}_4 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$  et weinschenkite  $\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pour l'orthophosphate d'yttrium. Ces formes sont hydratées et de teneur en eau sensiblement variable.

La croissance des cristaux d'orthophosphate d'yttrium est très active durant l'étape de maturation contrairement à celle des cristaux d'orthophosphates de terres cériques (La, Ce). Les grains de rhabdophane restent de très petite taille, alors qu'une forte croissance en aiguille se produit pour la weinschenkite dans les mêmes conditions de synthèse et de maturation.

L'étude du comportement thermique des poudres a permis de caractériser la transition de la forme rhabdophane en monazite ( $\text{LaPO}_4$  et  $\text{CePO}_4$ ) qui a lieu vers  $750^\circ\text{C}$ . Cette transformation se produit après déshydratation totale de la forme rhabdophane, ce qui confirme la nature zéolitique de l'eau contenue dans cette structure. La forme hydratée de type weinschenkite se transforme quant à elle à plus basse température à partir de  $200^\circ\text{C}$  en sa phase haute température anhydre, le xénotime. Dans ce cas, la déshydratation entraîne immédiatement la transformation de phase. La forme weinschenkite est donc un composé défini dont l'eau de constitution contribue à la stabilité du réseau.

Les traitements thermiques ont également mis en évidence l'apparition, dans un domaine de température ( $900^\circ\text{C} - 1400^\circ\text{C}$ ), d'une phase secondaire très minoritaire pour les orthophosphates de terres cériques qui correspond à du trimétaphosphate de terre rare. Sa formation dans les poudres

reste difficile à préciser sans ambiguïté. Il peut être envisagé que la formation de ces métaphosphates trouve son origine dans les résidus de synthèse phosphatés qui restent adsorbés en surface de la poudre. Le trimétaphosphate de lanthane ou de cérium,  $LnP_3O_9$ , est un composé à fusion non congruente qui se décompose en monazite et une phase liquide riche en anhydride phosphorique. Celle-ci se volatilise, au-delà de 1050°C selon la réaction :



La présence de cette phase transitoire est confirmée et quantifiée par la perte de masse enregistrée en ATG dans le domaine 1000°C-1400°C. Nous avons démontré que la thermogravimétrie est la méthode la plus fiable pour la détection qualitative et quantitative des métaphosphates. Elle est la seule technique qui permette de caractériser leur présence en proportion très inférieure aux seuils de détection des autres méthodes utilisées : DRX, spectrométries IR et Raman ou analyse élémentaire.

Cette phase secondaire n'est pas en soit néfaste au frittage puisque sa présence dans les poudres permet tout de même d'atteindre jusqu'à 96% de densification, mais elle est mauvaise pour la microstructure. Elle favorise la croissance très rapide des grains avec séparation des joints de grains, aboutissant à la formation d'une porosité intragranulaire puis à l'arrêt du frittage. Le lavage de la poudre après synthèse n'est pas apparu efficace pour éliminer les résidus à l'origine de cette phase. Il est impératif de l'éliminer avant frittage par calcination préalable de la poudre à haute température (1400°C).

Le frittage naturel après broyage par attrition des poudres calcinées est alors possible à 1400°C pour les monazites,  $LaPO_4$  et  $CePO_4$ . Les taux de densification obtenus sont supérieurs à 95 % de la densité théorique et la microstructure reste homogène. Par contre, le xénotime  $YPO_4$  ne se densifie pas naturellement, même à plus haute température.

Le frittage sous charge mis en œuvre pour améliorer la densification permet d'élaborer des céramiques  $LaPO_4$  ou  $CePO_4$  denses à plus de 98 % à une température de 1400°C en préservant une microstructure à grains fins équiaxes. Par contre le frittage du xénotime  $YPO_4$  nécessite une température plus élevée, de 1500°C. La microstructure de l'orthophosphate d'yttrium après frittage sous charge est totalement différente de celle des monazites. Elle est constituée de grains aciculaires enrobés de petits grains équiaxes.

Toutefois, le frittage sous charge en atmosphère neutre et en environnement de carbone semble provoquer un début de carboréduction des espèces phosphatées au-dessus de 1300°C. Si celle-ci

reste faible et ne semble pas influencer fortement le comportement des monazites élaborées à 1400°C, la température plus élevée (1500°C) nécessaire à densifier l'orthophosphate d'yttrium conduit à une dégradation notable de la surface des céramiques.

Les propriétés mécaniques des céramiques frittées dépendent de la microstructure développée. La porosité a un effet particulièrement néfaste. Pour les matériaux denses, les monazites qui ont une microstructure à grains équiaxes possèdent des propriétés mécaniques modestes ( $\sigma_f \approx 120$  MPa,  $K_{IC} \approx 1,2$  MPa\*m<sup>1/2</sup>). La microstructure comportant des grains aciculaires du xénotime YPO<sub>4</sub> permet une amélioration notable de ces propriétés ( $\sigma_f \approx 320$  MPa,  $K_{IC} \approx 1,5$  MPa\*m<sup>1/2</sup>).

Globalement l'orthophosphate de cérium a un comportement similaire à celui de l'orthophosphate de lanthane. L'effet du cation est peu important que ce soit sur les conditions de synthèse optimales, la composition de la poudre ou son comportement thermique (stabilité et frittabilité). Ces orthophosphates peuvent être densifiés par frittage naturel et possèdent un potentiel d'application important à l'exclusion d'utilisation sous contraintes mécaniques élevées. Ces propriétés mécaniques ne constituent toutefois pas de limitation pour des utilisations en tant qu'interface dans les composites à matrice céramique, ou en tant que matrice de conditionnement de radioéléments, principales voies de débouchés actuels pour ces céramiques.

Le phosphate d'yttrium possède un potentiel mécanique nettement supérieur mais sa frittabilité reste médiocre. L'utilisation d'ajouts en frittage naturel sous air pourrait constituer une voie de développement intéressante pour ce matériau, ce que ne permet pas le frittage sous charge.



## ANNEXE : Fiches signalétiques des réactifs

### Chlorure de lanthane hydraté $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (ALDRICH)

#### DONNEES FOURNISSEURS

Référence :	21,160-5	Masse molaire :	245,27 g/mol
Pureté :	99,9 %	Densité :	non fournie

#### CONTRÔLE

##### Analyse par diffraction des RX

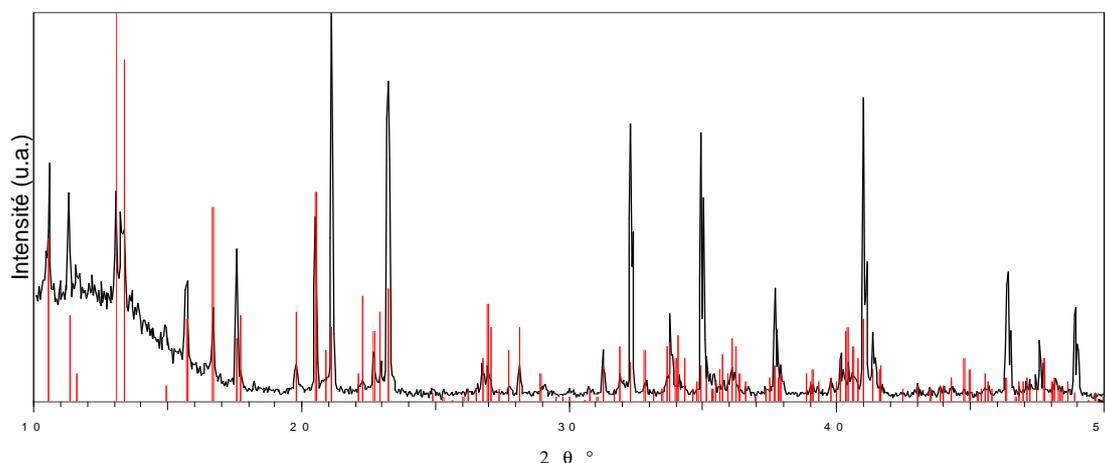


figure A.1 Diffractogramme de la poudre commerciale  $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Par comparaison des raies caractéristiques du produit commercial (figure A.1) et celles fournies par la fiche PDF n°84-2192 (C) associée au composé  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , aucune autre phase n'est décelée. Les intensités des pics ne correspondent pas réellement à celle de la fiche PDF mais cela peut se justifier du fait que le produit est très hydrophile ou qu'il y a une orientation préférentielle des grains.

## Analyse par spectrométrie infrarouge

Le spectre IR du réactif  $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  montre les bandes caractéristiques de l'eau ( $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ ,  $1631\text{ cm}^{-1}$ ) (figure A.2). Leur forte intensité indique que la quantité d'eau est importante, mais cette méthode n'est pas quantitative.

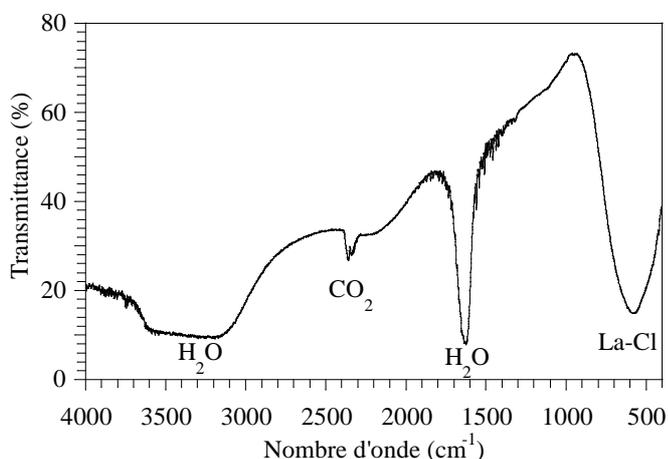


figure A.2 Spectre infrarouge du chlorure de lanthane hydraté  $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

En dessous de  $1000\text{ cm}^{-1}$  une large bande intense est présente que l'on peut attribuer aux vibrations La-Cl. Par comparaison au composé organique  $\text{CCl}_3$  qui possède deux bandes de vibration : une anti-symétrique à  $756\text{ cm}^{-1}$  et une symétrique à  $673\text{ cm}^{-1}$ , on peut supposer que la large bande ( $578\text{ cm}^{-1}$ ) appartienne à la liaison La-Cl.

## Analyse ATD-ATG

Le taux d'hydratation de la poudre commerciale est déterminé par ATD-ATG. La poudre est chauffée à  $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ , sous flux d'azote ( $100\text{ ml}/\text{mn}$ ).

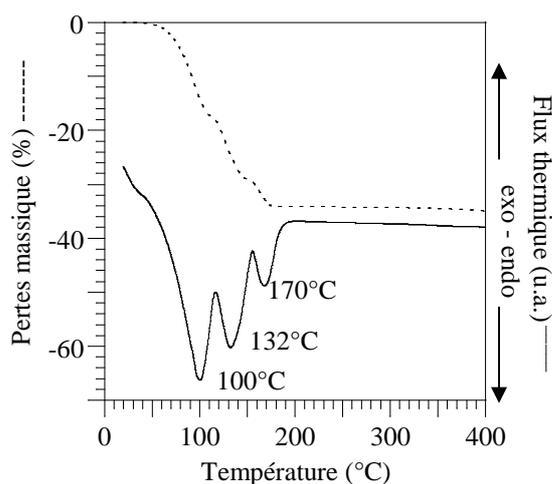
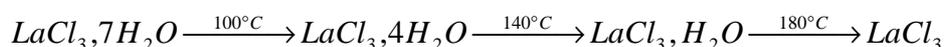


figure A.3 Courbes ATD-ATG de la poudre commerciale  $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

D'après les courbes d'ATD-ATG du réactif  $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (figure A.3), la poudre perd 34 % de sa masse. Cette perte est associée à la déshydratation, ce qui correspond environ à  $7\text{H}_2\text{O}$ . En effet, la déshydratation des chlorures de terres rares se réalise en trois étapes. Les trois pertes de masses sont associées à trois effets endothermiques dont l'importance dépend de la quantité d'eau éliminée.



# Chlorure de cérium heptahydrate $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ALDRICH)

## DONNEES FOURNISSEURS

Référence :	22,893-1	Masse molaire :	372, 59 g/mol
Pureté :	99 %	Densité :	3,970

## CONTRÔLE

### Analyse par diffraction des RX

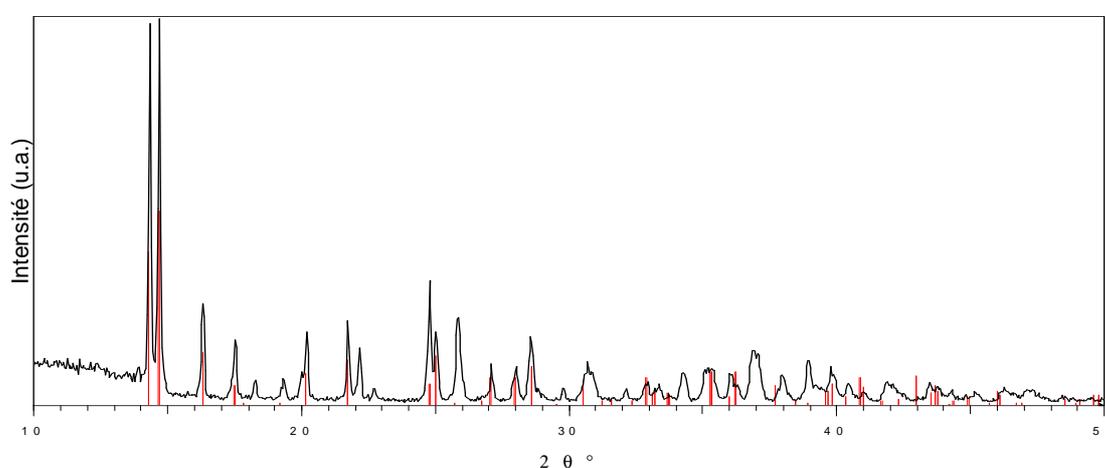


figure A.4 Diffractogramme de la poudre commerciale  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Le composé  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  n'est pas référencé dans le fichier ICDD, cependant le spectre s'assimile à un chlorure de cérium hydraté (figure A.4). Il peut être indexé avec la fiche PDF n°82-0900 (C) correspondant au chlorure de cérium trihydrate  $\text{CeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et certains pics non indexés coïncident avec la fiche PDF n°01-0149 (N) correspondant au chlorure de cérium hexahydrate  $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Le produit étant très hydrophile, l'analyse par diffraction des rayons X n'est pas la méthode de contrôle la plus probante.

### Analyse par ATD-ATG

Les conditions d'analyses sont identiques à celles utilisées pour le contrôle du produit à base de lanthane. Les courbes d'ATD-ATG du réactif  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  sont représentées sur la figure A.5.

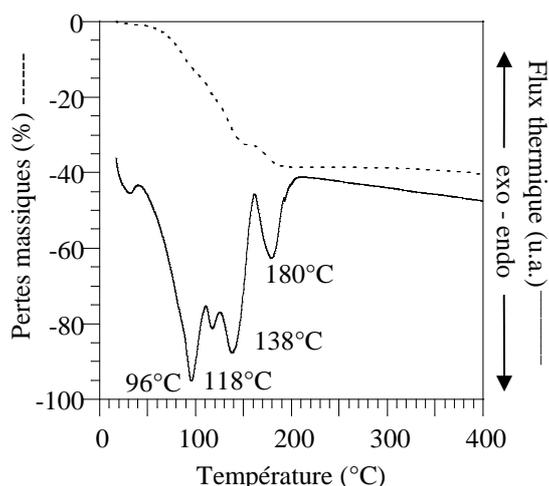


figure A.5 Courbes ATD-ATG de la poudre commerciale  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$   
être écrites de la façon suivante :



Le composé perd 34 % environ jusqu'à 200°C. Bien qu'il ait été observé dans la littérature une déshydratation en 3 étapes [PAS56.4], l'allure de la courbe ATD qui met en évidence quatre phénomènes endothermiques en dessous de 200°C révèle la présence d'une quatrième phase de déshydratation. Les réactions de déshydratation peuvent

## Chlorure d'yttrium hexahydrate $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (ALDRICH)

### DONNEES FOURNISSEURS

Référence :	46,431-7	Masse molaire :	303,36 g/mol
Pureté :	99,99 %	Densité :	2,80

### CONTRÔLE

#### Analyse par diffraction des RX

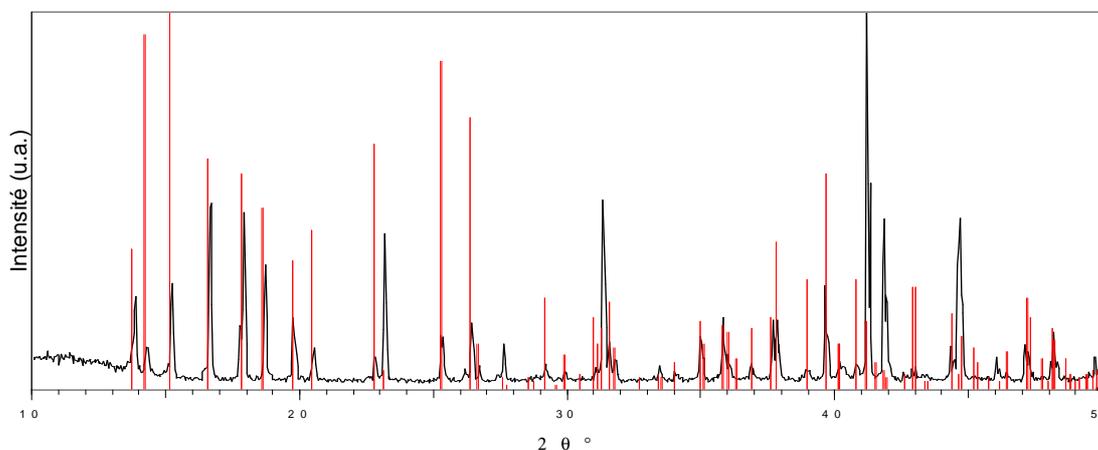


figure A.6 Diffractogramme de la poudre commerciale  $YCl_3 \cdot 6H_2O$ .

Le diffractogramme du produit commercial  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  a été indexé avec la fiche PDF n°80-0712 caractérisant le chlorure d'yttrium heptahydrate (figure A.6). Bien que le composé ne présente pas les mêmes intensités des pics, aucune autre phase n'a été détectée.

### Analyse ATD-ATG

Les conditions d'analyses sont identiques aux précédentes. Les courbes résultantes sont représentées sur la figure A.7.

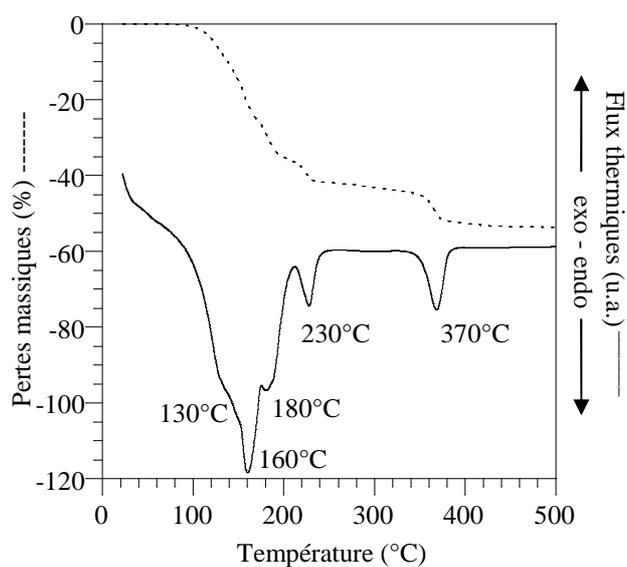
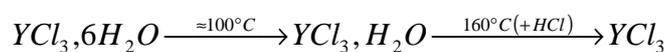


figure A.7 Courbes ATD-ATG de la poudre commerciale  $YCl_3 \cdot 6H_2O$ .

Jusqu'à 200°C, le composé perd environ 36 % en masse, ce qui correspond dans le cas de la déshydratation de cette phase à  $6H_2O$ . Bien que les données de la littérature propose une déshydratation en 2 étapes <sup>[PAS56.4]</sup>, tel le processus suivant :



il semble, d'après la courbe ATD, qu'elle s'effectue selon plus d'étapes.

## Acide phosphorique $\text{H}_3\text{PO}_4$ (Aldrich)

### DONNEES FOURNISSEURS

Référence :	21,510-4	Masse molaire :	98 g/mol
Solution à :	85 % en poids	Densité :	1,685

### CONTRÔLE

$\text{H}_3\text{PO}_4$  est un triacide, dont les acidités sont de force différente et met en jeu 3 couples acido-basiques :

1 <sup>ère</sup> acidité	$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$	pKa = 2,1
2 <sup>ème</sup> acidité	$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	pKa = 7,2
3 <sup>ème</sup> acidité	$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	pKa = 12,1

Le contrôle du pourcentage en poids d'acide phosphorique en solution s'effectue par dosage par de la soude NaOH. Cette base forte permet de déterminer la concentration en acide  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à la première équivalence. La concentration de la solution d'acide phosphorique mesurée est de l'ordre de 14 moles, ce qui correspond à un pourcentage en poids de 81,3 %.

### Références bibliographiques : Annexe

[PAS56.4] PASCAL, P. (1956). *Chlorures hydrates*. Nouveau traité de chimie minérale. Paris, Editions Masson et C<sup>ie</sup>. VII: 761-762.