

Rapport de stage réalisé au CEREGE
(Centre Européen de Recherche et d'Enseignement de Géosciences
de l'Environnement)

Master 1 de Chimie

**Obtention de caractéristiques cristallographiques
d'apatites dopées au molybdène par modélisation de
données de diffusion anormale**

Fabien ARCHAMBAULT

Responsables : Daniel BORSCHNECK, Joëlle CARPENA,
Jean-Louis HODEAU

Période du 3 avril au 20 juin 2006

Table des matières

1	Résumé	3
2	Introduction	4
3	Présentation du laboratoire	5
4	Matériel et méthodes	5
4.1	Les hydroxyapatites	5
4.2	Analyses en diffraction des rayons X de laboratoire	6
4.3	Analyse au synchrotron	7
4.4	Principe de la diffusion anormale	7
4.5	Simulation Rietveld	8
4.6	Utilisation du logiciel de simulation Rietveld	10
5	Discussion et Résultats	10
5.1	Détermination des phases	10
5.2	Observations sur les diffractogrammes en diffusion anormale	11
5.3	Exploitation des résultats	12
5.3.1	Résultats préliminaires	12
5.3.2	Résultats par affinement Rietveld	13
6	Conclusion	16
7	Annexes	17
	Références	18

1 Résumé

Face aux quantités croissantes de déchets industriels produits, la nouvelle réglementation, de plus en plus contraignante, rend prioritaires les solutions alternatives telles que le recyclage et la valorisation des déchets. C'est dans cette optique que des hydroxyapatites ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), matériaux bien connus pour leur propriété d'absorption d'une grande variété d'éléments chimiques (métaux lourds, lanthanide, actinide...), ont été synthétisées à basse température (200°C).

L'étude d'un cas particulier (insertion de molybdène issu de résidus de fumées d'incinération) par diffraction des rayons X a montré la validité de la synthèse par la mise en évidence d'une hydroxyapatite majoritaire additionnée de powellite ($CaMoO_4$).

Par diffusion anormale, sur synchrotron, l'introduction de molybdène dans la structure apatitique a été visualisée. Les résultats d'une simulation Rietveld montrent que les paramètres de maille des apatites sont modifiés suivant l'axe c et restent inchangés suivant a et b. Lors de l'ajout dans les réactifs d'une quantité croissante de molybdène, aucune modification des proportions de molybdène dans la structure apatitique n'a été observée.

2 Introduction

Ce stage s'inscrit dans le cadre d'une thématique de recherche du CEREGE qui a pour but de valoriser les déchets afin d'avoir une manière alternative au recyclage utilisé actuellement dans l'industrie. A l'image de ce qui existe avec les ciments de type Portland (ajout de déchets dans les fours de cuisson), une équipe de physico-chimie du CEREGE développe depuis quelques années des solutions innovantes basées sur la synthèse de nouveaux types de ciments riches en phosphates de calcium du type apatite qui ont l'avantage d'avoir une faible sensibilité aux variations de pH.

Les hydroxyapatites (HAP) sont des phosphates de calcium dont la structure (la formule générale est $M_{10}(XO_4)_6Y_2$) et la synthèse sont connues depuis de nombreuses années, mais ces synthèses nécessitent certaines conditions extrêmes (hautes températures et pressions) [9].

Une synthèse de celles-ci a été effectuée à température assez basse (200 °C) sous auto-clave [12]. Grâce à cette synthèse, les hydroxyapatites peuvent être étudiées de manière plus aisée, avec un coût énergétique plus faible donc une production d'apatite de stockage est envisageable.

L'utilisation des apatites comme "éponges" a été effectuée de manière fréquente pour y insérer divers éléments (par exemple : cadmium, plomb, nickel...). Cette absorption de métaux (même radioactifs [8]) a montré qu'il est possible de conserver dans la structure ces éléments et ainsi leur stockage peut être réalisé. Cette grande souplesse dans les substitutions permet d'envisager l'utilisation de ces matériaux comme matrice de confinement de polluants comme les métaux lourds.

Les premiers essais réalisés au CEREGE en 2004 sur des résidus de fumées d'incinération ont donné des composés de formulation très complexe contenant molybdène, plomb, fer, nickel... Une simplification a donc été voulue afin de vérifier que chaque élément pouvait bien entrer dans la structure. L'étude minéralogique des résidus de fumées de l'usine ACERINOX située à Cadiz (Espagne) a montré qu'une des principales phases était de l'oxyde de molybdène (Mo_2O_3). C'est pour cela que dans notre étude, nous allons chercher à déterminer si le molybdène a bien été inséré dans la structure de l'apatite, qui pourrait ainsi servir de matériaux de stockage des résidus de fumées d'incinération. Une précédente analyse [12] de ces apatites a montré, grâce au Microscope Electronique à Balayage (MEB), la présence du molybdène au niveau des grains d'apatites, mais cela ne permet pas de déterminer si celui-ci a été adsorbé ou inséré directement dans la structure.

Afin de définir avec précision les modes d'insertion et de fixation du molybdène au sein de ces apatites, nous avons utilisé la diffraction des rayons X en laboratoire et la diffusion anormale sur synchrotron. L'analyse de ces données a été réalisée à partir d'un logiciel nommé FullProf [17] qui permet de faire la simulation de diffractogramme de rayons X par la méthode Rietveld. Ainsi, nous pouvons espérer obtenir la nature des phases et leurs proportions, les paramètres de maille de l'apatite et la quantité de molybdène introduit dans la structure apatitique.

3 Présentation du laboratoire

Le CEREGE (Centre Européen de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement) est une unité mixte de Recherche (UMR) créée le 1er janvier 1994 dont la mission est le développement de recherches et l'enseignement dans le domaine des géosciences de l'environnement. Actuellement, le CEREGE est une structure qui possède une centaine de personnes permanentes sur le site.

Le centre est axé sur trois grands thèmes de recherche :

Paléoclimatologie : ce thème s'inscrit dans le cadre de la compréhension des changements climatiques globaux. Les archives sédimentaires océaniques ou continentales permettent de reconstituer la variabilité climatique dans une large gamme d'amplitudes et de fréquences. Pour les étudier, il est cependant nécessaire de pouvoir quantifier les données en terme de paramètres physico-chimiques ou écologiques. Pour cela, il faut passer par la recherche d'indicateurs pertinents, sensibles aux changements climatiques, et les calibrer par rapport aux paramètres dont la reconstitution est recherchée.

Déchets : Les mécanismes de contamination, l'impact sur l'environnement ainsi que les processus liés au confinement de la pollution constituent le cadre de la thématique. Les objectifs poursuivis sont d'apporter une aide à la gestion et au recyclage des déchets.

Structure, morphogenèse et risque : Cette thématique est dédiée à l'étude des dynamiques de surface et des aléas géologiques. Elle a pour objectif l'analyse et la quantification des facteurs qui modèlent les paysages et engendrent des risques naturels sur des échelles temporelles courte à longue (10^2 à 10^6 ans) : sismicité, tectonique, volcanisme, climat, érosion ou sédimentation. . .

En soutien analytique aux équipes travaillant dans ces thématiques, il existe différents services communs dont celui de diffraction des rayons X composé d'un directeur de recherche, d'un ingénieur d'études et d'un technicien.

4 Matériel et méthodes

4.1 Les hydroxyapatites

Les hydroxyapatites cristallisent dans un système de type hexagonal de groupe d'espace $P6_3/m$. Les anions PO_4^{2-} forment le squelette de la structure, qui présente deux types de canaux. Le premier est occupé par quatre Ca1 (symétrie C_h), situés sur les axes ternaires dénommés MeI. Dans le second type de canal se trouvent 6 Ca2 de symétrie C_s (nommés MeII), qui forment des triangles équilatéraux aux cotes $\frac{c}{4}$ et $\frac{3c}{4}$ centrés sur un axe C_6 . Les anions HO^- se trouvant sur cet axe possèdent une grande mobilité (voir figure 1).

Les synthèses d'apatites du tableau 1 ont été effectuées précédemment par J. CARPENA¹. L'appellation des poudres obtenues a été la suivante :

- * lap : pour définir les apatites.
- * vierge : cela veut dire que la synthèse a été effectuée sans molybdène (mais avec ciment de type Portland).
- * mox : pourcentage massique d'oxyde de molybdène introduit lors de la synthèse.
- * px : temps pendant lequel la réaction est restée dans l'auto-clave (en jours).

¹Professeur à l'Université Paul Cézanne - Aix Marseille 3 et directrice du GdR NOMADE jusqu'à fin 2001.

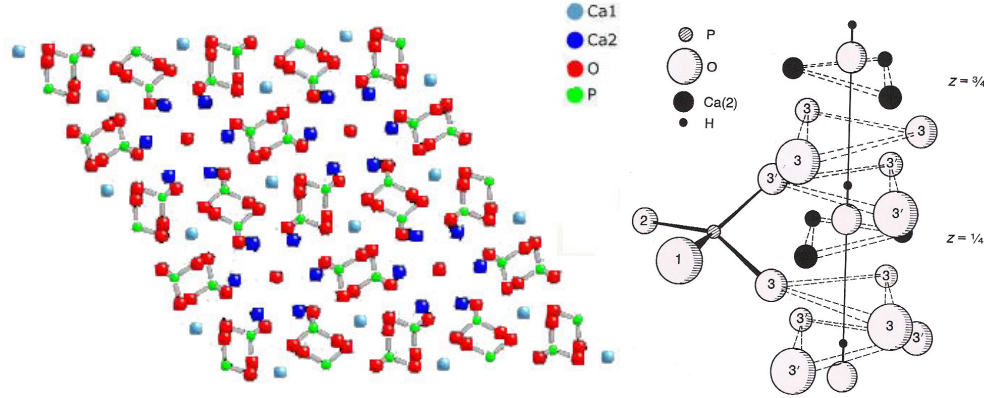
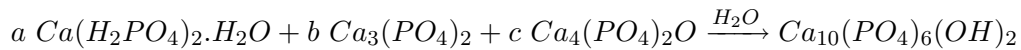


FIG. 1 – Projection de la maille sur le plan (001) et représentation du canal de type MeI-MeII

lapvierge		
lapmo1	lapmo1p2	lapmo1p16
lapmo5	lapmo5p2	lapmo5p16

TAB. 1 – Dénomination des échantillons analysés en diffraction des rayons X

La synthèse qui a été proposée pour former les hydroxyapatites est la suivante : [12]



$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: monophosphate de calcium (MCP).

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: triphosphate de calcium (TCP).

$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$: tétraphosphate de calcium (TTCP).

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: hydroxyapatite (HAP).

Avec :

$$b = 2 - 3a$$

$$c = 1 + 2a$$

4.2 Analyses en diffraction des rayons X de laboratoire

L'analyse s'est effectuée après broyage de chaque échantillon dans un mortier en agate afin d'obtenir la poudre la plus fine possible, puis mise en place sur une pastille de silicium. La pastille utilisée est taillée de manière telle que celle-ci ne diffracte pas lors de l'analyse. Le dépôt de matière à analyser correspond à une très faible quantité de matière (environ 100 mg) et l'on ajoute un peu d'éthanol afin d'obtenir une surface de dépôt homogène. Après séchage de l'éthanol, on effectue une analyse de 7 heures sur un appareil X'Pert Pro de marque PANalytical. L'appareil possède une source de rayons X au Cobalt, un monochromateur arrière et un détecteur linéaire (de type X'Celerator). L'utilisation sur cet appareil de fentes programmables permet d'avoir une surface diffractée constante (ici 20 mm) ainsi cela permet de gagner en intensité au niveau des raies à haut angle.

La diffraction des rayons X est une technique permettant d'effectuer une identification de phase pour des matériaux solides basée sur la réaction de certains plans de la maille cristalline lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement X. Les plans diffractants respectent la loi de Bragg, qui est :

$$n\lambda = 2d.\sin(\theta)$$

Où :

n : est l'ordre de diffraction (c'est un entier).

λ : est la longueur d'onde du faisceau incident. (ici $\lambda = 1.789 \text{ \AA}$)

d : est la distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques).

θ : angle de déviation entre le faisceau incident et le plan de l'échantillon (les diffractogrammes sont tracés en 2θ).

Une fois ces valeurs analysées, une recherche dans une base de données permet d'identifier les phases présentes.

Le matériel utilisé pour obtenir les résultats ne permet pas de changer la longueur d'onde d'analyse ni d'avoir une résolution suffisante pour obtenir des résultats exploitables par une analyse Rietveld [1]. Afin d'avoir une plus grande précision, des analyses ont été effectuées au synchrotron de Grenoble².

4.3 Analyse au synchrotron

Le rayonnement synchrotron est une lumière émise par des électrons ou des positrons relativistes soumis à une accélération centripète qui fournit un très large spectre de longueurs d'onde depuis l'infrarouge lointain jusqu'aux rayons X [15].

Les analyses ont été effectuées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities) sur la ligne *BM02* en collaboration avec J.-L. Hodeau³. L'avantage des analyses en synchrotron est d'obtenir un diagramme de diffraction avec une largeur à mi-hauteur (FWHM : Full-Width Half-Maximum) très faible, inférieure à 0.01° [4] en utilisant un système de détection avec analyseur en silicium. Par ailleurs grâce au positionnement de l'échantillon dans un capillaire tournant, nous arrivons à éliminer toute orientation préférentielle qui pourrait intervenir dans le diffractogramme.

De plus, de par la nature continue du spectre de longueur d'ondes émis dans un synchrotron, nous pouvons effectuer des diffractogrammes à plusieurs longueurs d'ondes. Nous nous sommes particulièrement intéressés à deux énergies précises, 19.5 keV et 20 keV, car nous sommes ainsi soit loin du seuil d'absorption du molybdène soit sur le seuil.

4.4 Principe de la diffusion anormale

La diffusion anormale est une spécificité de la diffraction qui est liée à l'inter-relation des phénomènes de diffusion/diffraction, d'absorption et de refraction. La diffusion anormale correspond à la modification des intensités diffusées due au processus d'absorption qui implique une interaction entre le faisceau de rayons X et les atomes dans l'échantillon. Comme l'absorption, cette interaction varie suivant l'état de valence et l'environnement local de l'atome absorbant. Elle s'exprime dans le pouvoir diffusant de chaque atome par l'ajout, au pouvoir diffusant de Thomson $f_0(\theta)$, de

²<http://www.esrf.fr>

³Directeur de recherche CNRS, laboratoire de cristallographie Grenoble

deux termes $f'(E)$ et $f''(E)$ qui sont constants suivant θ et variables suivant l'énergie. Ces deux termes sont relativement faibles par rapport à f_0 (5 à 10 %) mais sont spécifiques de chaque atome et varient surtout proche du seuil d'absorption de l'atome.

Ce phénomène d'absorption est régi par la relation :

$$f = f_0 + f' + i.f''$$

Avec :

f_0 : facteur de diffusion atomique.

f' et f'' : coefficients de diffusion anormale, respectivement partie réelle et imaginaire de ce terme.

A certaines longueurs d'onde, les variations de f' et f'' ne sont plus linéaires, ce qui fait que ces termes ne sont plus négligés près du seuil d'absorption.

L'allure de f' et f'' est donnée à la figure 2 :

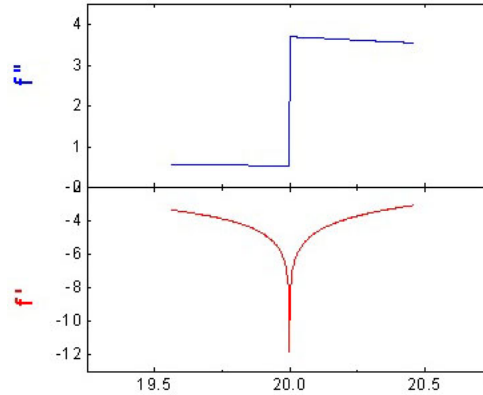


FIG. 2 – Valeurs prises par f' et f'' pour le molybdène entre 19.5 keV et 20.5 keV (source : http://lipro.msl.titech.ac.jp/absorp/K/Mo_K.gif).

Dans le cas qui nous intéresse, le molybdène possède son seuil K^4 à une énergie de 20.0 keV (0.6199 Å) ce qui veut dire qu'à cette énergie, les nombres f' et f'' auront des valeurs différentes de celles à 19.5 keV (0.6358 Å, longueur d'onde appelée "loin du seuil"). **Avec cette différence dans les termes de diffusion du molybdène, nous pourrions observer sur le diffractogramme une intensité plus faible pour une énergie au seuil par rapport à une énergie loin du seuil.** Cette différence n'existe que pour le pouvoir diffusant de l'atome ayant un seuil d'absorption proche de l'énergie du faisceau de rayons X, ici le molybdène. Nous avons donc un moyen de faire une analyse de diffraction sélective de la contribution de ce cation.

4.5 Simulation Rietveld

La méthode de simulation Rietveld [1] a été proposée par H.M. Rietveld dans un article de 1969 et a l'avantage de ne pas considérer les intensités des pics de Bragg individuellement, mais va ajuster de manière simultanée l'ensemble du diagramme en prenant en compte les caractéristiques instrumentales, les paramètres structuraux (paramètre de maille, positions atomiques) et les effets microstructuraux (taille de grain) pour l'échantillon.

⁴http://lipro.msl.titech.ac.jp/absorp/K/K_scat.html

Le programme calcule l'intensité en un point en effectuant la somme du bruit de fond et la contribution des pics de diffraction à cet angle. Ceci est calculé grâce à la formule :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\phi=1}^N S_{\phi} \sum_{k=k1}^{k2} j_{\phi k} \cdot Lp_{\phi k} \cdot O_{\phi k} \cdot M \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\phi k}$$

où :

y_{bi} est l'intensité du bruit de fond à la position $2\theta_i$.

S_{ϕ} est le facteur d'échelle pour la phase ϕ .

J_k est le facteur de multiplicité de la k^{ieme} réflexion.

$Lp_{\phi k}$ est le facteur de Lorentz-polarisation.

$O_{\phi k}$ est un facteur de correction décrivant l'effet de l'orientation préférentielle.

M est une fonction de correction de l'absorption et/ou de la micro-absorption.

$|F_{\phi k}|$ est le facteur de structure (incluant les effets des déplacements atomiques).

$\Omega_{i\phi k}$ décrit la fonction de profil des pics.

Les paramètres instrumentaux pour un synchrotron sont proches de zéro. L'observation des largeurs de pics est ainsi principalement liée à la microstructure de l'échantillon. Pour un synchrotron les paramètres de Caglioti : [7]

$$FWHM^2 = U \cdot \tan^2(\theta) + V \cdot \tan(\theta) + W$$

Avec pour valeurs caractéristiques pour un synchrotron :

$U \simeq 0.001$	$V \simeq 0$	$W \simeq 0.001$
------------------	--------------	------------------

TAB. 2 – Paramètres de résolution instrumentale pour un synchrotron

Le profil des raies pour un diffractogramme de rayons X n'est ni purement gaussien, ni purement lorentzien. Le programme Rietveld a été plébiscité du fait de l'utilisation d'une fonction dite pseudo-Voigt, qui est la somme pondérée d'une fonction lorentzienne et d'une gaussienne. Nous utiliserons la notation :

$$\Omega(2\theta) = \eta \cdot L(2\theta, H_L) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta, H_G)$$

Où η est dit paramètre de profil de raie et :

$$G(2\theta, H_G) = \frac{2}{H_G} \left[\frac{\ln(2)}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left(\frac{-4\ln(2)}{H_G^2} (2\theta - 2\theta_h)^2 \right)$$

$$L(2\theta, H_L) = \frac{2}{\pi H_L} \left[1 + \frac{4}{H_L^2} (2\theta - 2\theta_h)^2 \right]^{-1}$$

Le bruit de fond, quand à lui, est simulé grâce à une fonction polynomiale reliant des points placés arbitrairement au niveau du diffractogramme (le programme Rietveld fait varier les valeurs afin de mieux simuler le graphique expérimental).

4.6 Utilisation du logiciel de simulation Rietveld

Des logiciels partant du code original de H.M. Rietveld (codé en Fortran 77) ont été créés afin de simuler la diffraction des rayons X car, à l'origine, celui-ci ne simulait que la diffraction de neutrons. Pour nos simulations, nous avons donc utilisé la série de logiciels disponible dans *FullProf Suite*⁵, qui permet d'avoir un simulateur de diffractogramme Rietveld avec une interface graphique (WINPLOTTR⁶) pour observer les différences entre le diffractogramme expérimental et théorique (interface visible image 3 dans les annexes).

La simulation Rietveld est très complète puisqu'elle permet de couvrir une large gamme de diffractions (rayons X de laboratoire, rayons X sur synchrotron, neutrons, combinaison des rayons X et neutrons...), ce qui rend la création de fichier utilisable par ce logiciel assez difficile (la notice explicative [17] étant de plus en évolution permanente). C'est pour cela qu'il faut utiliser une démarche précise pour réussir à affiner au maximum le signal. La démarche que nous avons utilisée est la suivante :

1. affinement des facteurs d'échelle et des termes du polynôme du bruit de fond.
2. les paramètres de 1. plus le décalage du zéro du détecteur puis les paramètres de maille.
3. les paramètres de 2. plus le paramètre W dépendant pour chaque phase puis U et/ou V.
4. les paramètres de 3. plus le paramètre η qui détermine le caractère Gaussien ou Lorentzien de la fonction.
5. les paramètres de 4. plus les occupations des sites et/ou les positions atomiques.

Lors de la création de fichiers pcr (fichiers qui permettent de donner les paramètres d'entrée pour *FullProf*, un résumé en français des options disponibles pour la création d'un pcr est disponible en annexe), nous devons préciser les paramètres instrumentaux, les longueurs d'onde, mais surtout les positions atomiques et les paramètres de maille de chaque phase.

Pour avoir des valeurs de départ cohérentes, nous devons utiliser une détermination de phases, car la méthode Rietveld est dite par minimisation de critères locaux. Si nous partons de valeurs trop éloignées de la réalité, le logiciel peut atteindre soit un puits de potentiel pouvant être éloigné des valeurs réelles soit présenter de trop fortes variations des paramètres provoquant une divergence des valeurs à affiner.

L'utilisation de la base de donnée ICSD⁷ (Inorganic Crystal Structure Database) permet d'avoir des tables de positions atomiques et de paramètres de maille pour des composés purs suivant la fiche JCPDS demandée qui donne un bon point de départ.

5 Discussion et Résultats

5.1 Détermination des phases

Suivant le temps passé en auto-clave, les phases présentes dans la poudre ne sont pas identiques. Nous avons utilisé le logiciel *X'Pert Highscore +* fourni avec le diffractomètre de rayons X afin d'identifier les phases présentes grâce aux intensités et aux positions angulaires de chaque raie de diffraction (voir image 4 dans les annexes).

⁵http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k_intro.htm

⁶<http://www-llb.cea.fr/winplotr/winplotr.htm>

⁷Version 1.3.3, base de données ICSD de 2005

Nous avons observé que certains pics de diffraction présentaient un décalage par rapport aux réflexions théoriques données par les fiches JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies). [11]

Pour nous assurer que ces décalages ne sont pas dus à l'appareillage, nous avons analysé de nouveau les échantillons en utilisant une référence (ici le quartz) afin d'obtenir la plus grande précision possible sur les angles de diffraction.

Nous avons ainsi trouvé :

- * Hydroxyapatite : (HAP) créée par la réaction, produit majoritaire dans les phases.
Nous observons, après recalage du diagramme basé sur une raie du quartz, que les pics de diffraction de l'hydroxyapatite ne sont pas exactement identiques à ceux fournis par la fiche JCPDS 9-432, ce qui laisse supposer une modification de la microstructure de l'apatite par insertion de silicium et/ou de molybdène dans des sites de substitution (calcium et/ou phosphore) [3].
- * Phosphate tricalcique : (TCP) réactif restant observable.
- * Phosphate tétracalcique : (TTCP) réactif restant non observable sur les échantillons ayant passé 16 jours en auto-clave.
- * Powellite : composé de formule $CaMoO_4$ qui se forme dès le début de réaction.
- * Par ailleurs, nous observons également une raie de diffraction à 3.03 Å pour les échantillons possédant un temps d'auto-clave de 16 jours (voir image 5 dans les annexes). Plusieurs phases ont été envisagées : calcite, silicate de calcium ou scheelite.
La calcite possède sa raie principale à cette distance, mais dans notre réaction, elle ne pourrait provenir que du ciment Portland (les carbonates contenus dans ce ciment). Pour déterminer si cette raie est bien due à cela, nous avons utilisé une méthode dite de décarbonatation qui, par ajout d'acide chlorhydrique à 5%, permet de dissoudre la calcite et ainsi la raie de diffraction devrait disparaître. Nous observons, après décarbonatation, que la raie à 3.03 Å n'a pas disparu ce qui veut dire que cette raie ne correspond pas à la calcite.
Une phase présente dans le ciment Portland, le silicate de calcium, possède une raie à 3.03 Å qui n'est pas détruite par l'ajout d'acide chlorhydrique. Par contre les raies de diffraction obtenus après ajout d'acide dans le ciment ne correspondent pas avec celles obtenues à J+16.
Nous avons ainsi retenu la scheelite qui est aussi un molybdate de calcium, comme la powellite, mais dont les paramètres de maille sont différents.

5.2 Observations sur les diffractogrammes en diffusion anormale

Nous avons tout d'abord tenté d'analyser les graphiques obtenus sur synchrotron par différence d'intensité. Ceci afin de mettre en évidence des variations d'intensité de certains pics liés à la présence de molybdène. Pour cela, nous avons tracé les diagrammes en "d" (ce qui permet de s'affranchir de la longueur d'onde) et représenté la différence entre les deux signaux. Ceci n'a pas été exploitable directement, en effet, malgré la conversion par la loi de Bragg, les signaux possédaient un décalage non linéaire sur le domaine angulaire étudié. Le traitement du signal a donc dû se faire sur plusieurs plages angulaires afin d'obtenir deux diagrammes superposables.

L'observation de l'effet anormal a été aisée sur la powellite car celle-ci possède une très forte proportion de molybdène entraînant une variation très significative de l'intensité diffractée (voir image

6 dans les annexes). Par contre, au niveau de l'insertion du molybdène (si insertion il y a) dans l'apatite, nous avons des difficultés pour déterminer si le molybdène est bien dans la structure. En effet, au niveau des pics principaux, nous n'avons pas de différence significative visuellement (voir image 7 dans les annexes). Nous pouvons expliquer cela en disant que soit le molybdène ne s'est pas inséré dans la structure apatitique, soit que la limite de détection de la technique est atteinte, car les proportions de molybdène trouvées au niveau des grains d'apatite avec le MEB sont elles-même très faibles.

La limitation graphique nous a donc amené à utiliser une simulation de diagramme de diffraction X nommée Rietveld en anomale.

5.3 Exploitation des résultats

5.3.1 Résultats préliminaires

Lors de l'utilisation du logiciel *X'Pert Highscore +*, après avoir identifié les phases en présence, un module de simulation Rietveld permet d'obtenir des proportions pour chaque phase. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'obtenir rapidement un résultat. Celui-ci n'est pas des plus fiable, mais permet d'avoir une idée des pourcentages de chaque phase afin de permettre lors d'une étude plus précise de vérifier que les résultats que nous obtenons ne sont pas aberrants.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 3

lapvierge			
HAP		72%	
TCP		28%	
	lapmo1	lapmo1p2	lapmo1p16
HAP	59%	59%	89%
TCP	16%	16%	9%
Powellite	2%	2%	2%
TTCP	23%	23%	0%
Scheelite	0%	0%	<1%
	lapmo5	lapmo5p2	lapmo5p16
HAP	57%	68%	87%
TCP	13%	9%	5%
Powellite	6%	6%	6%
TTCP	24%	17%	0%
Scheelite	0%	0%	1%

TAB. 3 – Composition de chaque phase pour les échantillons analysés par le diffractomètre de rayons X de laboratoire

Nous observons que le temps en auto-clave permet de faire progresser la réaction vers la formation de l'apatite. La phase dite vierge possède un temps d'auto-clave de 48h, mais nous observons que la réaction est presque complète. Ceci est expliqué par l'introduction du molybdène générant de la powellite qui est une "pompe à calcium".

Ces analyses en laboratoire nous ont permis d'obtenir un premier aperçu des proportions de

chaque phases, mais ne permettent d'obtenir ni les paramètres de maille ni les occupations. Les variations de ces paramètres sont des indicateurs importants de substitution cationique.

5.3.2 Résultats par affinement Rietveld

L'étude sur les diagrammes de diffraction X obtenus en laboratoire ne possédant ni une résolution, ni une plage angulaire suffisante afin d'obtenir un affinement convenable, nous avons utilisé les diffractogrammes obtenus sur synchrotron :

lapmo1p16 : plage angulaire à 19.5 et 20 keV de 3 à 43°, avec un pas de 0.01°.

lapmo5p16 : plage angulaire à 19.5 et 20 keV de 3 à 43°, avec un pas de 0.01°.

Plus la plage angulaire est grande, plus le nombre d'observables (raies) est important. La méthode Rietveld se basant sur ces observables, la stabilité de l'affinement sera d'autant plus grande que nous possédons de raies à haut angle. Nous avons donc une plus grande facilité à affiner les diagrammes des échantillons lapmo1p16 et lapmo5p16 obtenus sur synchrotron plutôt qu'en laboratoire.

Lors de la création du fichier Rietveld (le fichier pour l'échantillon *lapmo1p16* est disponible en annexe), nous avons tout d'abord considéré quatre phases (HAP "9-432", TCP, powellite, scheelite), mais nous avons remarqué que certaines raies de diffraction possédaient un épaulement inexplicable avec ces phases seules. De plus, une des raies principales de l'hydroxyapatite ne possédait pas de réflexion de Bragg à la distance 2.79 Å. En prenant ces remarques en compte, nous avons ajouté une phase qui expliquerait ces variations. Après plusieurs tentatives, nous avons sélectionné l'hydroxyapatite dont la fiche JCPDS est *25-166* (de formule $Ca_{9.74}(PO_4)_6(OH)_{2.08}$).

Comme les deux échantillons possèdent les mêmes phases, après avoir fait varier les paramètres comme indiqué en 4.6, nous pouvons comparer les proportions avec le tableau 4.

	lapmo1p16	lapmo5p16
HAP 9-432	51%	48%
HAP 25-166	40%	37%
HAP1+HAP2	91% ±2	85% ±2
Powellite	2.2% ±0.2	8.5% ±0.2
TCP	6.2% ±0.4	6.2% ±0.4
Scheelite	0.58% ±0.06	0.8% ±0.1

TAB. 4 – Proportions des phases présentes pour des échantillons passés 16 jours en auto-clave

Un des objectifs de notre étude est de déterminer si le molybdène s'insère bien dans la structure apatitique, dans quelles proportions et dans quels sites. On peut se demander si l'introduction avec les réactifs d'une quantité croissante de molybdène engendre une plus grande substitution de molybdène dans la maille et si le paramètre de maille des apatites est influencé par ce dopage.

Nous avons regroupé les paramètres de maille obtenus pour chaque fiche JCPDS et celles obtenues par affinement Rietveld pour les échantillons lapmo1p16 et lapmo5p16 dans le tableau 5.

		lapmo1p16						lapmo5p16					
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
HAP "9-432"	fiche JCPDS	9.432	9.432	6.881	90	90	120	9.432	9.432	6.881	90	90	120
	Rietveld	9.421	9.421	6.914	90	90	120	9.421	9.421	6.914	90	90	120
HAP "25-166"	fiche JCPDS	9.415	9.415	6.879	90	90	120	9.415	9.415	6.879	90	90	120
	Rietveld	9.421	9.421	6.881	90	90	120	9.421	9.421	6.881	90	90	120
Powellite	fiche JCPDS	5.226	5.226	11.430	90	90	90	5.226	5.226	11.430	90	90	90
	Rietveld	5.227	5.227	11.438	90	90	90	5.224	5.224	11.433	90	90	90
TCP	fiche JCPDS	10.435	10.435	37.403	90	90	120	10.435	10.435	37.403	90	90	120
	Rietveld	10.448	10.448	37.395	90	90	120	10.444	10.444	37.367	90	90	120
Scheelite	fiche JCPDS	5.129	5.129	11.119	90	90	90	5.129	5.129	11.119	90	90	90
	Rietveld	5.059	5.059	11.463	90	90	90	5.058	5.058	11.482	90	90	90

TAB. 5 – Paramètres de maille pour les phases présentes dans les échantillons lapmo1p16 et lapmo5p16 ainsi que ceux donnés dans la fiche JCPDS

Dans ce tableau, nous observons que l'apatite "9-432" n'est pas pure car ses paramètres de maille sont différents au niveau de l'axe c, mais les paramètres a et b n'ont pas de variation. Ce qui est une information sur une probable substitution des atomes de l'apatite car, par exemple, une britholite de synthèse [6] possède aussi une variation de son axe c en ayant une substitution du phosphore par du silicium et le calcium par du néodyme. Nous observons aussi que le TCP possède des paramètres différents, ce qui nous informerait sur une substitution au niveau de sa maille, mais les proportions présentes ne nous permettent pas de chercher les substitutions au niveau de cette phase.

La différence entre le paramètre de maille d'un échantillon où 5% de molybdène a été introduit dans les réactifs et celui d'un échantillon à 1% n'est pas significative car nous sommes dans l'erreur de calcul de ce paramètre. Ce qui voudrait dire que le paramètre de maille n'est pas influencé par l'insertion de molybdène, ou que le molybdène ne s'insère probablement pas à plus de 1% et nous ne voyons pas de variation entre les phases lapmo1p16 et lapmo5p16.

Nous avons donc modifié les paramètres d'occupation des atomes afin de voir quelles étaient les variations. Pour cela, lors des affinements, nous avons tenté d'insérer de manière artificielle le molybdène dans les sites d'insertion probables (calcium ou phosphore) et nous avons observé que la substitution au niveau du calcium ne donnait jamais de résultat stable (les paramètres divergeaient).

En contre-partie, lorsque nous avons mis le molybdène en substitution du phosphore dans de faibles proportions, les valeurs obtenues arrivaient à se stabiliser en ajoutant du silicium (provenant du ciment Portland) en substitution du phosphore. Le processus le plus probable pour cette substitution est, vu la taille des cations, que le silicium s'insère dans l'apatite ce qui induit une augmentation du paramètre de maille. Cette variation permet ainsi au molybdène de se substituer au phosphore (comm. pers. J. CARPENA).

Une première estimation des taux d'occupation pour ces deux échantillons pour l'apatite de type "9-432" est présentée dans le tableau 6.

	lapmo1p16	lapmo5p16
Phosphore	$22 \pm 8\%$	$30 \pm 8\%$
Silicium	$76 \pm 8\%$	$66 \pm 8\%$
Molybdène	$2.2 \pm 0.2\%$	$2.8 \pm 0.2\%$

TAB. 6 – Taux d’occupation déterminés par simulation Rietveld pour des échantillons ayant passé 16 jours en auto-clave

Nous n’observons pas de modification au niveau de l’insertion du molybdène car les variations sont dans la marge d’erreur donnée par FullProf. Nous pouvons expliquer cela en considérant que le molybdène a atteint un maximum d’insertion dans la structure, ou que l’affinement des occupations de site n’est pas correct car avec le logiciel utilisé, l’affinement de trois paramètres corrélés est impossible (on ne peut en faire varier que deux en même temps). De plus, les variations des occupations sont très faibles (quelques %) et ces variations sont très difficiles à obtenir par diffraction de système multiphasés. Ceci demanderait une analyse des diagrammes raie par raie.

6 Conclusion

Grâce à des analyses de diffraction des rayons X, nous avons obtenu une quantification des proportions de chaque phase présente dans les échantillons, ainsi qu'une confirmation de ce qui avait été observé précédemment au Microscope Electronique à Balayage.

Nous avons aussi déterminé les paramètres de maille de nos phases, ce qui n'était pas faisable au MEB, et avons estimé les occupations de quelques sites des apatites. Toutefois, l'existence de deux phases HAP entraîne une forte incertitude sur ces paramètres et nécessite une étude plus approfondie. Le fait que les paramètres de maille a et b des deux phases soient les mêmes et que seul varie leur paramètre c pourrait être une indication de la formation d'une phase ayant des inter-croissances selon l'axe c. Dans tous les cas, le besoin d'utiliser deux phases apatitiques pour la simulation des diagrammes indique une certaine hétérogénéité des substitutions dans les apatites.

Il est probable que la technique d'analyse par diffraction atteigne ses limites du fait du mélange de phases (5 phases) et de l'hétérogénéité dans les apatites. Une technique associée à la Microscopie Electronique à Transmission (MET) permettrait, de manière sélective, d'obtenir des informations sur l'environnement chimique du molybdène. Par ailleurs, la focalisation du faisceau (inférieur à $1 \mu m$) permet de pallier les difficultés liées à l'hétérogénéité des échantillons.

La synthèse proposée pour obtenir ces apatites à basse température fonctionne, mais l'insertion de molybdène dans la structure, si elle existe, y est très faible ceci étant dû à la création de la powellite qui ralentit la réaction. Bien que ce projet concerne l'insertion de molybdène dans l'apatite il pourrait être intéressant de contrôler la stabilité de la powellite à la lixiviation. En fonction de celle-ci il pourra être nécessaire de chercher un nouveau protocole de synthèse afin d'éviter la formation de cette phase secondaire (insertion du molybdène sous une autre forme, augmentation de la proportion de ciment Portland...).

Nous pourrions analyser les diffractogrammes de composés dont le temps d'auto-clave est de 48h (lapmo1 et lapmo5). Mais la présence de plus de phases majoritaires dans les échantillons rend cet affinement plus difficile à réaliser. Cela nous permettrait d'obtenir des informations sur l'évolution des occupations et/ou paramètres de maille en fonction du temps ainsi que sur la cinétique de formation des deux apatites utilisées dans la modélisation.

7 Annexes

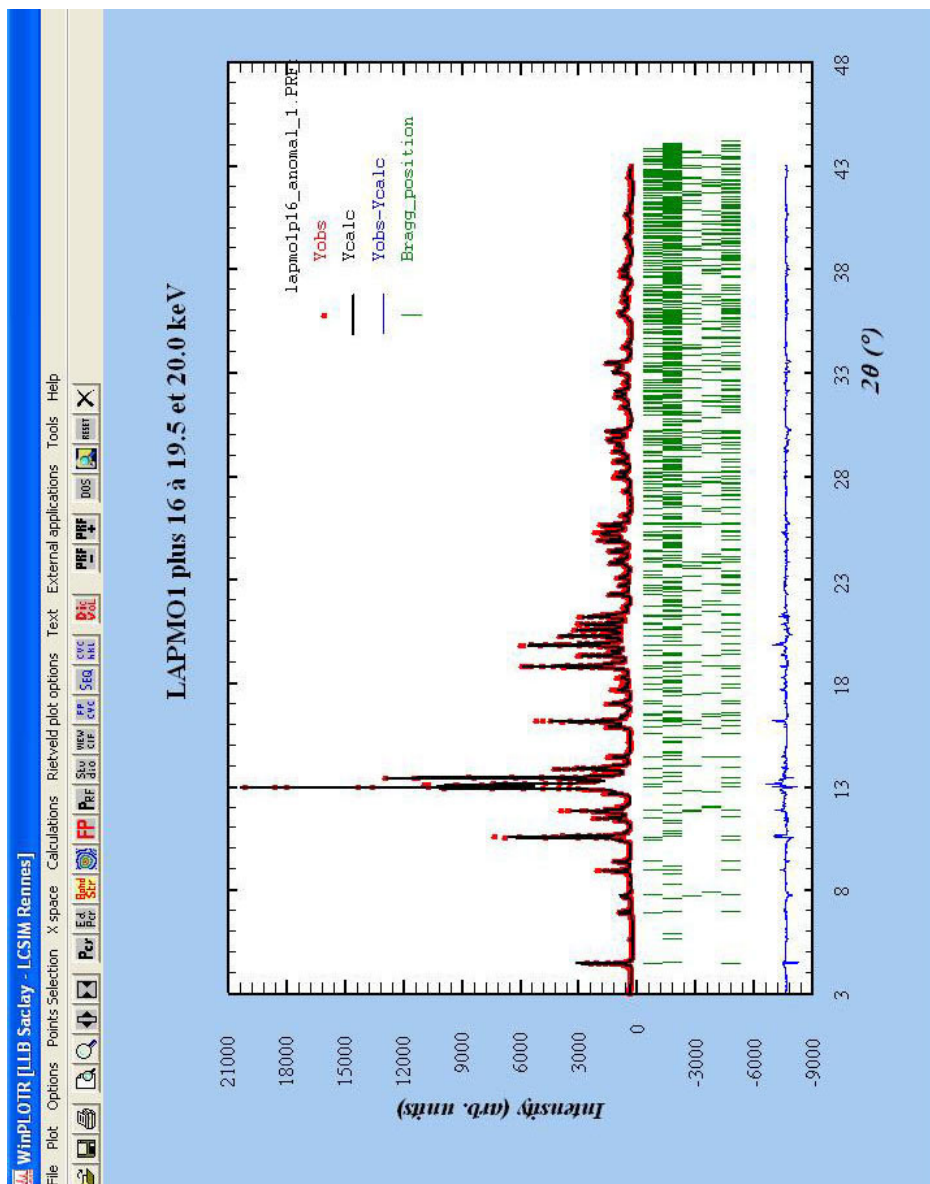


FIG. 3 – Diagramme de diffraction obtenu par simulation Rietveld. La fenêtre montre les valeurs expérimentales, les valeurs calculées, les positions de Bragg et la différence entre calculé et observé (résidu). Ce résidu est un critère essentiel pour la qualité de l'affinement.

Références

- [1] A. Authier, A. M. Glazer, J. P. Glusker, A. Hordvik, K. Kuchitsu, J.H. Robertson, and V. I. Simonov. *The Rietveld Method*. R. A. Young, Dec 1991.
- [2] N. El Azarifi, A. El Ouassouli, M. Lakhdar, A. Ezzamarty, C. Moreau, A. Travert, and J. Leglise. Catalyst made of nimo sulfide supported on hydroxyapatite : Influence of al addition on support properties and on the catalytic conversion of thiophene. *Journal of Physics*, 123 :203–206, 2005.
- [3] M. Bertolus and M. Defranceschi. Les apatites : des phosphates naturels. *Les techniques de l'ingénieur AF 6 610*, pages 1–8, jan 2001.
- [4] P. Bordet. *Analyse des diagrammes de diffraction de poudres par les méthodes de profil total*. Laboratoire de Cristallographie CNRS Grenoble, sept 2001.
- [5] P. Bordet. *Détermination structurale ad initio à partir de diagrammes de diffraction de poudres*. Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), sept 2001.
- [6] L. Boyer, J.-M. Savariault, J. Carpena, and J.-L. Lacout. A neodymium-substituted britholite compound. *Acta Crystallographica section C*, C54 :1057–1059, 1998.
- [7] G. Caglioti, A. Paoletti, and F. P. Ricci. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nucl. Instrum.* 3, pages 223–228, 1958.
- [8] J. Carpena and J.-L. Lacout. Les céramiques apatitiques spécifiques. matériaux à base de phosphates de calcium pour le stockage des déchets radioactifs. *l'actualité chimique*, pages 64–69, avril-mai 2005.
- [9] J. C. Elliott. *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*. Elsevier, 1994.
- [10] C. Gaillard, N. Chevarier, N. Millard-Pinard, P. Delichère, and PH. Sainsot. Thermal diffusion of molybdenum in apatite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, pages 646–650, 2000.
- [11] ICDD. Mineral powder diffraction file databook. *International Centre for Diffraction Data*, page 299, 1993.
- [12] M. Dominguez Leal. Les ciments apatitiques. *Rapport du stage réalisé au CEREGE*, sept-nov 2003.
- [13] M. Markovic, B. O. Fowler, and M. S. Tung. Preparation and comprehensive characterization of a calcium hydroxyapatite reference material. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, pages 553–568, nov-dec 2004.
- [14] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, 32 :36–50, 1999.
- [15] I. Nenner, J. Doucet, and H. Dexpert. Rayonnements synchrotron et applications. *Les techniques de l'ingénieur P 2 700*, pages 1–23, jul 1996.
- [16] A. Nounah, N. Maroufi, Y. Ait Ichou, J.L. Lacout, and J.M. Savariault. X-ray diffraction study of cadmium hydroxyapatite. *Journal of Physics*, 123 :251–254, 2005.
- [17] J. Rodriguez-Carvajal. *An introduction to the program FullProf*. Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), jul 2001.
- [18] C. Tarrío, R. N. Watts, T. B. Lucatorto, J. M. Slaughter, and C. M. Falco. Optical constants of *in situ*-deposited films of important extreme-ultraviolet multilayer mirror materials. *Applied Optics*, pages 4100–4104, jul 1998.

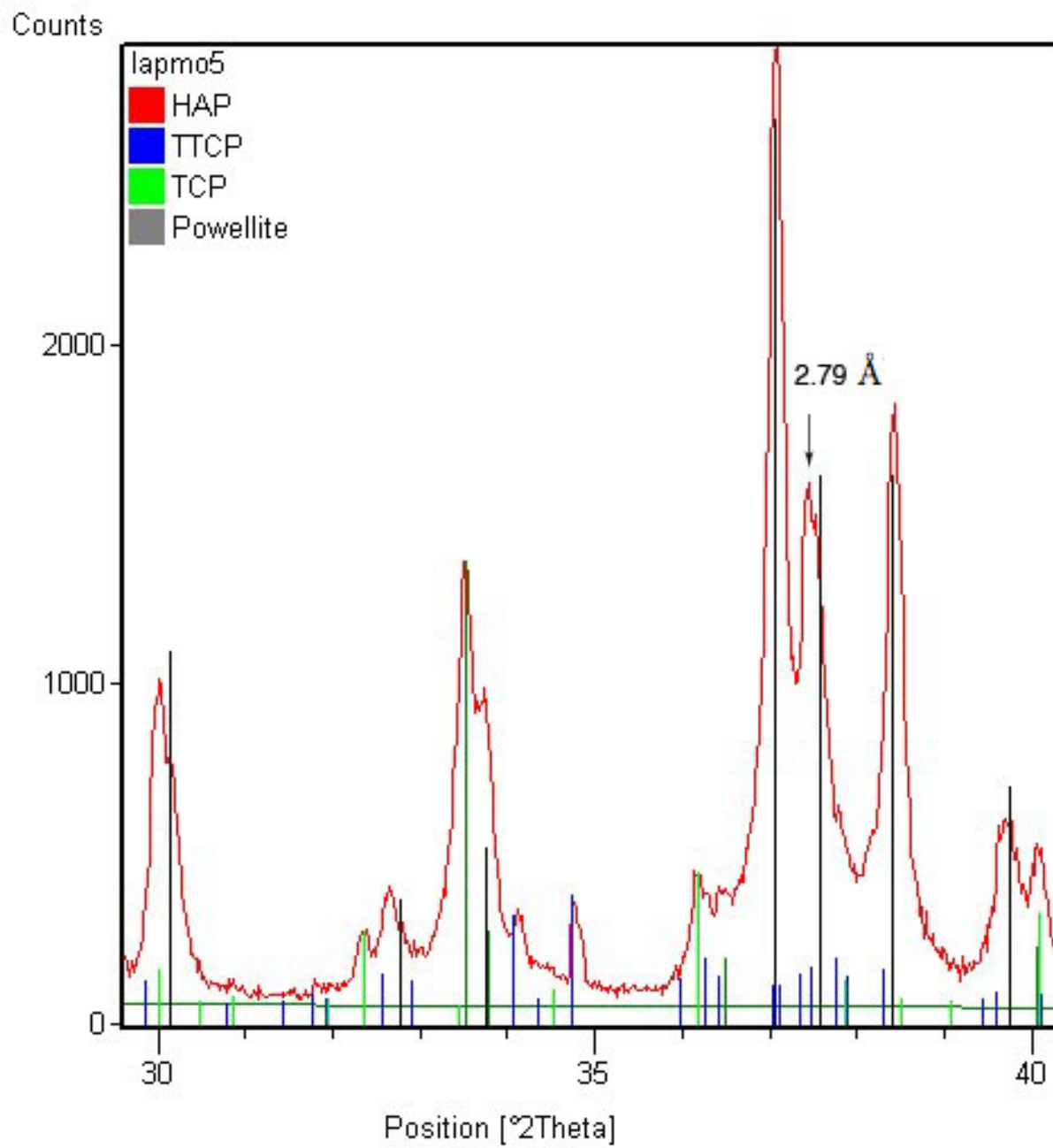


FIG. 4 – Identification des phases sur un échantillon (lapmo5) avec le logiciel *X'Pert Highscore +*

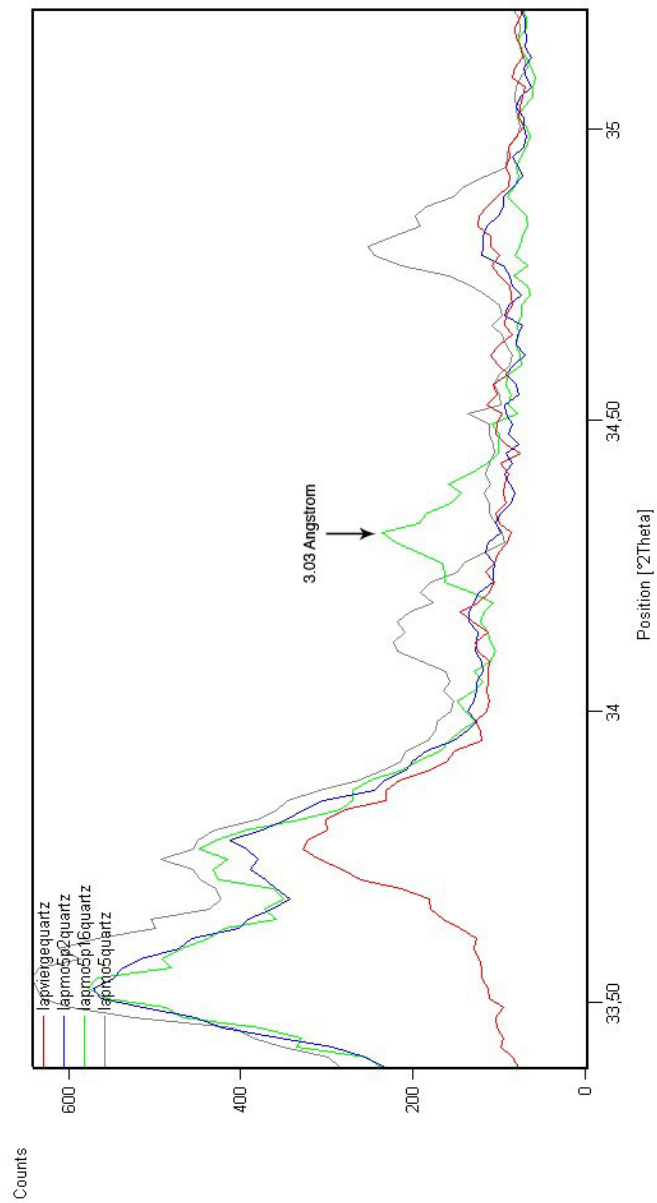


FIG. 5 – Représentation de quatre échantillons sur la plage angulaire 33.5-35.0° pris sur diffractomètre de laboratoire. Nous observons les variations de proportion des phases et la création d’une raie à 3.03 Å.

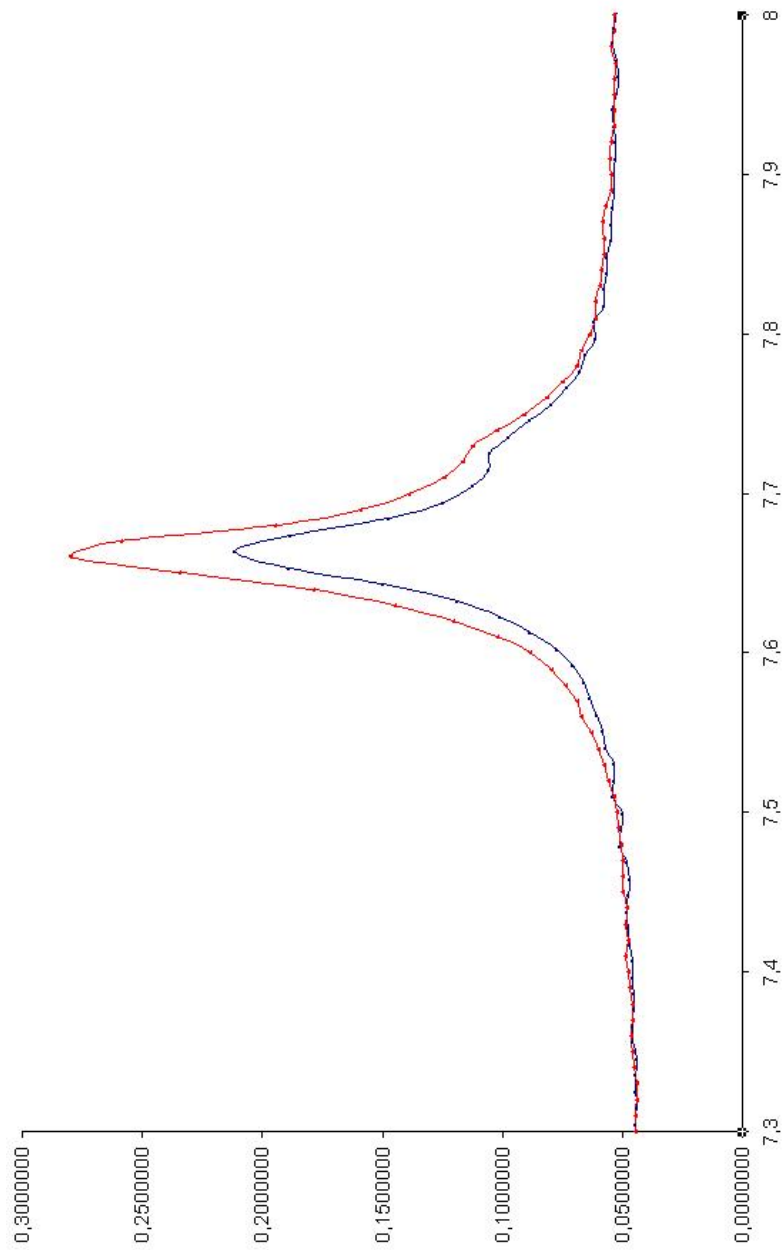


FIG. 6 – Diffractogramme de l'échantillon lapmo5p16 à deux énergies (19.5 keV en rouge et 20.0 keV en bleu) sur la plage angulaire 7.3-8.0°. La différence entre 19.5 et 20 keV traduit l'effet anomal sur la powellite.

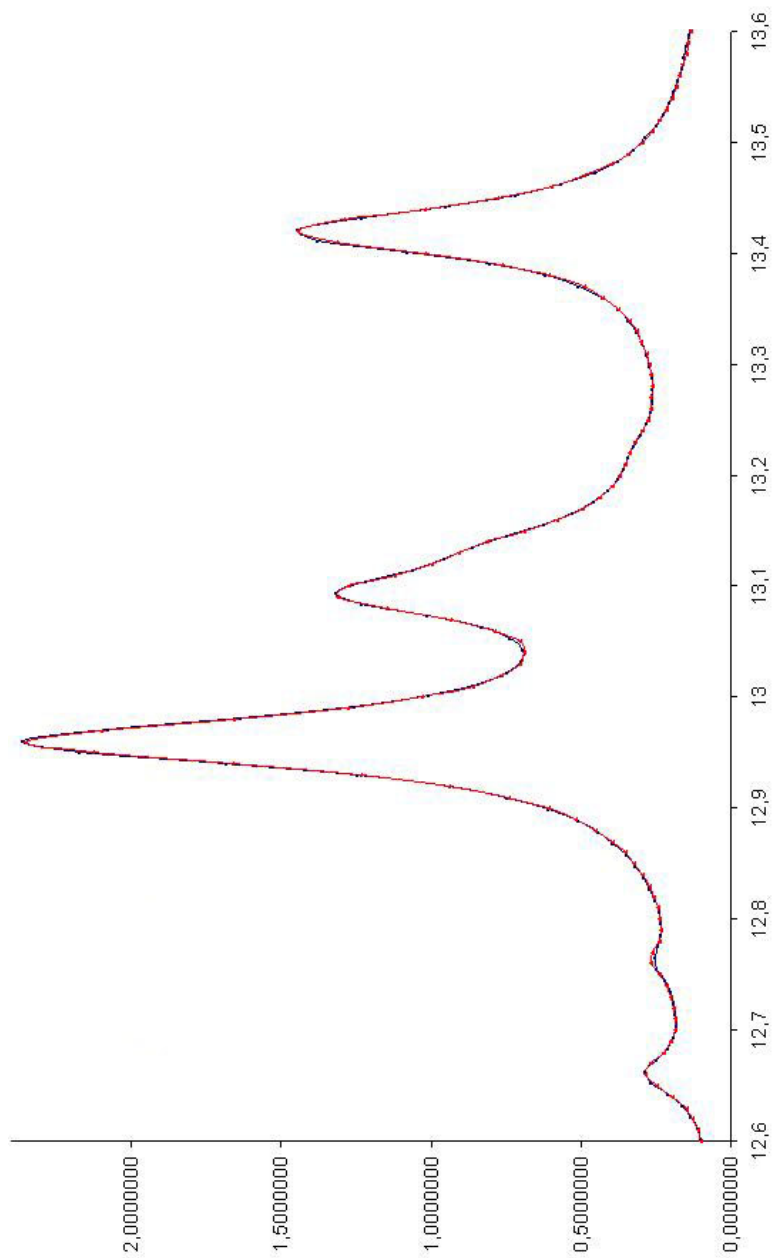


FIG. 7 – Diffractogramme de l'échantillon lapmo5p16 à deux énergies (19.5 keV en rouge et 20.0 keV en bleu) sur la plage angulaire 12.6-13.6°, même échelle que figure 6. Nous n'observons pas de différence sur les raies principales de l'apatite.