

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### PREPARATION ET ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE D'UNE SERIE DE PHOSPHOSULFATES DE CALCIUM $\text{Ca}_{21-x}(\text{PO}_4)_{14-2x}(\text{SO}_4)_{2x}$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) PRESENTANT LA STRUCTURE DE L'ORTHOPHOSPHATE TRICALCIQUE ANHYDRE $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

M. Marraha<sup>a</sup>; J. C. Heughebaert<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Physico-Chimie des Solides, Institut National Polytechnique de Toulouse, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Unité Associée au C.N.R.S. n°445, Toulouse, France

**To cite this Article** Marraha, M. and Heughebaert, J. C. (1989) 'PREPARATION ET ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE D'UNE SERIE DE PHOSPHOSULFATES DE CALCIUM  $\text{Ca}_{21-x}(\text{PO}_4)_{14-2x}(\text{SO}_4)_{2x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) PRESENTANT LA STRUCTURE DE L'ORTHOPHOSPHATE TRICALCIQUE ANHYDRE  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 44: 3, 177 – 192

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426508908040607

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426508908040607>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# PREPARATION ET ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE D'UNE SERIE DE PHOSPHOSULFATES DE CALCIUM $\text{Ca}_{21-x}(\text{PO}_4)_{14-2x}(\text{SO}_4)_{2x}$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) PRESENTANT LA STRUCTURE DE L'ORTHOPHOSPHATE TRICALCIQUE ANHYDRE $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

M. MARRAHA et J. C. HEUGHEBAERT\*

*Institut National Polytechnique de Toulouse, Ecole Nationale Supérieure de  
 Chimie, Unité Associée au C.N.R.S. n°445, Laboratoire de Physico-Chimie des  
 Solides, 38, rue des 36 Ponts, 31400 Toulouse, France*

(Received July 20, 1988; in final form October 31, 1988)

Dans le système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaSO}_4$ , des solides monophasés  $\text{Ca}_{21-x}(\text{PO}_4)_{14-2x}(\text{SO}_4)_{2x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) ont été préparés. Il s'agit de solutions solides qui présentent la structure de l'orthophosphate tricalcique anhydre  $\beta$ . La limite de solubilité de l'ion  $\text{SO}_4^{2-}$  dans le réseau de l'orthophosphate  $\beta$  correspond à un rapport molaire  $\text{SO}_4^{2-}/(\text{PO}_4^{3-} + \text{SO}_4^{2-}) = 0,1428$  (soit:  $x = 1$ ). Le composé limite de formule  $\text{Ca}_{20}(\text{PO}_4)_{12}(\text{SO}_4)_2$  est un phosphosulfate de calcium qui a été caractérisé par son spectre infrarouge (bandes à  $1205\text{ cm}^{-1}$  et  $1172\text{ cm}^{-1}$ ), ses paramètres cristallographiques ( $a_H = 10,466(2)\text{ \AA}$ ,  $c_H = 37,45(1)\text{ \AA}$ ) et sa masse volumique ( $\rho = 2,985(5)\text{ g cm}^{-3}$ ).

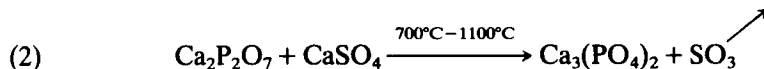
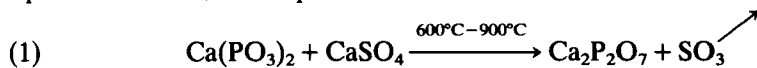
In the system  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaSO}_4$ , the series of single phase  $\text{Ca}_{21-x}(\text{PO}_4)_{14-2x}(\text{SO}_4)_{2x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) was prepared. These solid solutions are isostructural with  $\beta$  anhydrous tricalcium orthophosphate. The upper limit of the  $\text{SO}_4^{2-}$  solubility in  $\beta$ -tricalcium orthophosphate lattice matches a molar ratio  $\text{SO}_4^{2-}/(\text{PO}_4^{3-} + \text{SO}_4^{2-}) = 0,1428$  (i.e.  $x = 1$ ). This limit compound corresponds to the formula  $\text{Ca}_{20}(\text{PO}_4)_{12}(\text{SO}_4)_2$ : it is a calcium phosphosulfate which has been characterized by its infrared spectra ( $1205$  and  $1172\text{ cm}^{-1}$ ), its crystallographic unit cell parameters ( $a_H = 10,466(2)\text{ \AA}$ ,  $c_H = 37,45(1)\text{ \AA}$ ) and its specific weight ( $2,985(5)\text{ g cm}^{-3}$ ).

**Key words:** Tricalcium orthophosphate, sulfate ion containing calcium phosphate, phosphosulfate.

## I. INTRODUCTION

Plusieurs études ont été consacrées aux orthophosphates de composition  $(\text{MM}')_3(\text{PO}_4)_2$  où M et M' sont des cations bivalents. Ainsi dans le cas de l'orthophosphate tricalcique  $\beta$  ( $\beta\text{-TCP}$ ) de formule chimique élémentaire  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , le calcium peut être substitué par divers éléments divalents.<sup>1-4</sup> Cependant les études concernant la substitution des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  dans le réseau de  $\beta\text{-TCP}$  par d'autres groupements anioniques ont été jusqu'à maintenant peu nombreuses.<sup>5</sup> Jarcho<sup>6</sup> a signalé la synthèse d'une céramique monophasée à base de phosphate tricalcique  $\beta$  obtenue par un procédé consistant à ajouter à un phosphate de calcium précipité non séché, de rapport atomique Ca/P compris entre 1,50 et 1,54, de faibles quantités de sulfate d'ammonium, puis de porter l'ensemble à  $1100^\circ\text{C}$ . Le solide ainsi obtenu de structure  $\beta\text{-TCP}$  présente de

bonnes propriétés mécaniques. Récemment nous avons repris les travaux de Jarcho dans le but d'interpréter le comportement thermique des mélanges décrits ci-dessus, entre la température ambiante et 1100°C.<sup>7-9</sup> Nous avons montré l'existence de très nombreuses réactions solide-solide dans le domaine de température étudié, telles que



De plus, nous avons montré que lorsque le rapport Ca/P du phosphate utilisé est supérieur à 1,50, le solide obtenu après calcination contient des ions sulfate et possède une structure  $\beta$ -TCP.<sup>10</sup> L'existence d'un phosphosulfate de calcium a été signalée par Trombe<sup>11</sup> lors de l'oxydation à 1000°C de la sulfoapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{S}$ . Par ailleurs, dans son étude du système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -CaO-CaSO<sub>4</sub>, Dogguy<sup>12</sup> a signalé la possibilité d'obtenir à 1100°C ce phosphosulfate de calcium. Cependant aucun mécanisme n'a été proposé à l'introduction des ions sulfate dans le réseau de  $\beta$ -TCP.

Nous nous proposons dans le présent papier de préciser le mécanisme de formation du phosphosulfate de calcium d'une part et sa caractérisation d'autre part.

L'importance de l'étude de ce solide est liée à la compréhension des mécanismes de préparation de céramiques denses à base de  $\beta$ -TCP. En effet, ce type de matériau présente des potentialités dans le domaine des biomatériaux.

## II CONDITIONS OPERATOIRES ET METHODES D'ETUDE

### 1. Préparation Des Echantillons

Le phosphate tricalcique  $\beta$  a été obtenu par calcination à 900°C pendant 2 h du phosphate tricalcique apatitique dont la synthèse a été décrite par l'un de nous.<sup>13</sup> La pureté du phosphate  $\beta$  a été assurée par le contrôle du rapport atomique Ca/P à l'aide de la spectrographie infrarouge et de la diffraction des rayons X. L'absence des bandes caractéristiques du pyrophosphate de calcium  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dans le spectre infrarouge du solide indique que la proportion en masse de pyrophosphate mélangé au  $\beta$ -TCP est inférieure à 0,005. On vérifie ensuite sur le diagramme de diffraction des rayons X que la raie correspondant au plan (21.1) de l'hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  n'est pas décelable. La présence éventuelle de ce dernier composé, caractérisé par un rapport Ca/P égal à 1,67 et non miscible au phosphate tricalcique  $\beta$ , indiquerait que le rapport Ca/P du solide étudié est supérieur à 1,50.<sup>14</sup>

La phase  $\beta$ -TCP est stable, à la pression atmosphérique, entre la température ambiante et 1120°C. Elle cristallise dans le système rhomboédrique dans le groupe d'espace R3c.<sup>15</sup> La maille élémentaire contient 7 motifs  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Le

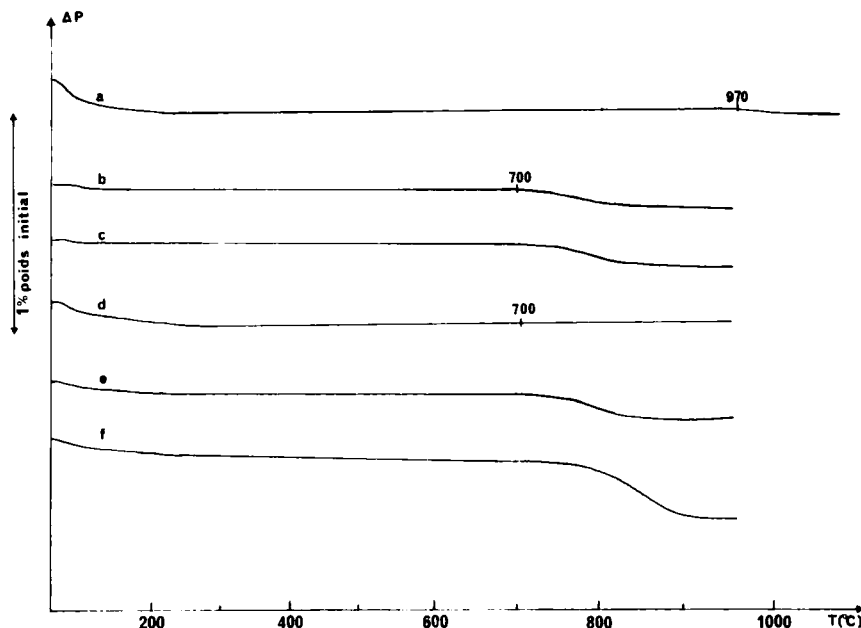


FIGURE 1 Courbes d'analyse thermogravimétrique: a)  $\text{CaSO}_4$  chauffé à  $1000^\circ\text{C}$  à l'air; b) mélange  $\beta\text{-TCP} + \text{CaSO}_4$  ( $S = 0,167$ ) chauffé à  $950^\circ\text{C}$  à l'air; c) mélange  $\beta\text{-TCP} + \text{CaSO}_4$  ( $S = 0,05$ ) chauffé à  $950^\circ\text{C}$  à l'air; d) mélange  $\beta\text{-TCP} + \text{CaSO}_4$  ( $S = 0,167$ ) chauffé à  $950^\circ\text{C}$  à l'air (phosphate initial contenant de l'hydroxyapatite); e et f) mélange de  $\beta\text{-TCP} + \text{CaSO}_4$  chauffé à  $950^\circ\text{C}$  à l'air (phosphate initial contenant du pyrophosphate de calcium  $\beta$ ).

contenu de la maille s'écrit donc  $\text{Ca}_{21}(\text{PO}_4)_{14}$ . A plus haute température la phase  $\beta$  se transforme en phase  $\alpha$ .<sup>16</sup>

Le sulfate de calcium anhydre  $\text{CaSO}_4$  a été obtenu par calcination à  $750^\circ\text{C}$  pendant 72 h du sulfate de calcium dihydrate. Ce dernier a été synthétisé par précipitation à  $60^\circ\text{C}$  selon une méthode de double décomposition.<sup>17</sup> La littérature indique que  $\text{CaSO}_4$  est stable à l'air jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$ .<sup>18</sup> Cependant sa courbe d'analyse thermogravimétrique à l'air présente une faible perte de masse à partir de  $970^\circ\text{C}$  (figure 1, courbe a). Cette perte correspond au début de décomposition de ce sel. L'étude isotherme à  $1000^\circ\text{C}$  montre que cette perte atteint environ 0,1% en poids en 8 h.

Nous avons préparé des mélanges physiques en différentes proportions de ces deux solides. Par convention, les compositions sont exprimées par le rapport molaire  $S = \text{SO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ . La quantité pesée totale a été d'environ 400 mg. Les substances ont été mélangées par broyage manuel dans un mortier en agate pendant 30 mn. Le mélange ainsi obtenu a été transféré dans une nacelle en platine et soumis à un traitement thermique approprié décrit ci-dessous.

## 2. Traitement Thermique

Les différents mélanges ont été introduits directement dans un four à l'air maintenu à une température de  $950^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$  pendant 4 h. Au cours du

traitement, les échantillons ont subi plusieurs trempes à l'air puis broyage pendant 15 mn.

D'autres essais ont été réalisés dans un four associé à une thermobalance (SETARAM, type B20), en température croissante. Dans ce dernier cas le chauffage a été conduit à l'air ou sous une atmosphère d'hélium U, à débit constant. La montée en température a été d'environ  $300^{\circ}\text{C h}^{-1}$ . Les essais d'analyse thermogravimétrique ont été réalisés dans le but d'évaluer une éventuelle perte de masse.

### 3. Méthodes D'étude

a) *Diffraction des rayons X*. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été réalisés en utilisant le rayonnement  $K\alpha_1$  du cobalt ( $\lambda = 1,78892 \text{ \AA}$ ) et une chambre de Seeman-Bohlin. Les angles de diffraction des raies qui permettent la détermination des paramètres cristallographiques des phases étudiées, ont été calculés par interpolation entre les raies de NaCl utilisé comme étalon ( $a = 5,6402 \text{ \AA}$ ).<sup>19</sup>

Les paramètres cristallographiques de  $\beta$ -TCP dans le système hexagonal ont été déterminés à l'aide de 11 raies (10.10, 21.4, 30.0, 20.10, 21.8, 21.10, 10.16, 40.4, 30.12, 40.8, 32.7) en utilisant la méthode des moindres carrés d'un programme de raffinement des paramètres cristallographiques.

b) *Spectrographie infrarouge*. Les spectres d'absorption infrarouge (ir) ont été enregistrés à l'aide des deux spectrographes suivants: Perkin-Elmer à double faisceau, modèle 457 (domaine compris entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $250 \text{ cm}^{-1}$ ) et Perkin-Elmer FTIR 1710 (domaine compris entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ ). La technique utilisée a été celle des pastilles de KBr (1 mg/300 mg KBr).

c) *Dosages chimiques*. Les orthophosphates ont été dosés par colorimétrie selon la méthode de Gee et Deitz.<sup>20</sup> La teneur en calcium a été mesurée par complexométrie à l'EDTA en présence de zinc et de noir d'Eriochrome T comme indicateur.<sup>21</sup> La teneur en ion sulfate a été déterminée en utilisant deux méthodes: la première est une méthode gravimétrique qui dérive de celle décrite par Morris et Bozalek.<sup>22</sup> La méthode que nous avons mise au point tient compte d'erreurs systématiques dans le cas de solutions de sulfate riche en phosphate.<sup>10</sup> L'erreur relative dépend de la teneur en sulfate: elle est d'autant plus grande que la teneur en sulfate est faible. La deuxième est une méthode thermogravimétrique. Elle consiste à décomposer les ions sulfate selon un protocole décrit par ailleurs.<sup>23</sup> L'erreur relative est de 0,7%.

d) *Mesure de la masse volumique*. Les masses volumiques ont été déterminées par la méthode hydrostatique. Celle-ci consiste à déterminer la masse volumique d'un liquide dans lequel le solide est en équilibre. Le liquide pycnométrique est constitué d'un mélange de di-iodométhane et de benzène. Les mesures ont été effectuées à  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ . L'erreur absolue sur la masse volumique est de 0,005.

### III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### 1. Etude Par Diffraction Des Rayons X

La diffraction des rayons X des échantillons calcinés montre la présence d'une seule phase de structure  $\beta$ -TCP quand les valeurs de S sont inférieures ou égales à 0,167. Quand  $S \geq 0,167$ , les diagrammes de diffraction des rayons X révèlent la présence de  $\text{CaSO}_4$  (figure 2, diagramme f et g). Des essais ont montré que la diffraction des rayons X permettait de détecter jusqu'à 1% en poids de  $\text{CaSO}_4$  anhydre mélangé à  $\beta$ -TCP.

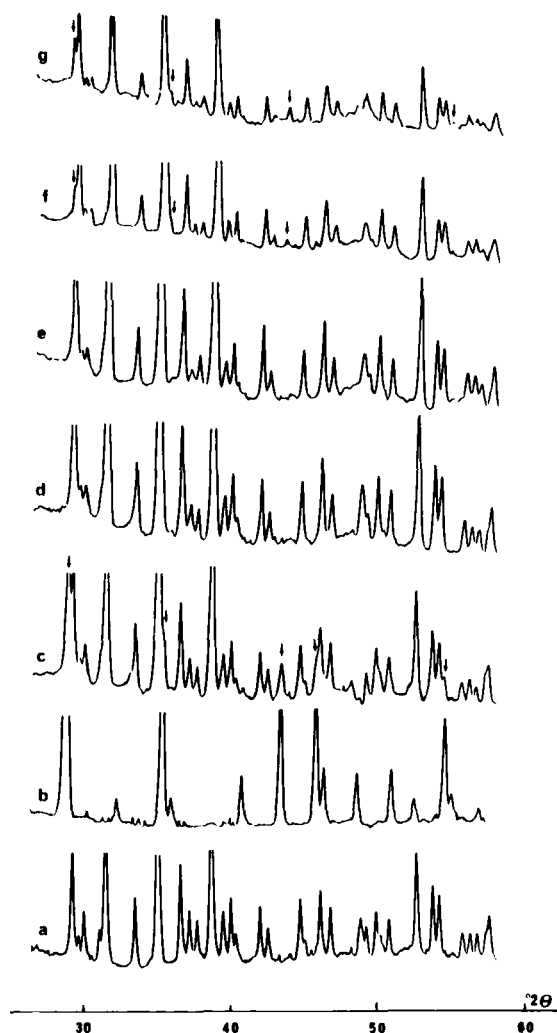


FIGURE 2 Diagrammes de diffraction des rayons X: a)  $\beta$ -TCP pur; b)  $\text{CaSO}_4$ ; c) mélange  $\beta$ -TCP +  $\text{CaSO}_4$  non chauffé ( $S = 0,167$ ); du mélange  $\beta$ -TCP +  $\text{CaSO}_4$  chauffé à  $950^\circ\text{C}$  pendant 4 h à l'air pour différentes valeurs de S: d)  $S = 0,10$ ; e)  $S = 0,167$ ; f)  $S = 0,18$ ; g)  $S = 0,20$ ; h) raies de  $\text{CaSO}_4$ .

TABLEAU I  
Mélanges  $\beta$ -TCP-CaSO<sub>4</sub> calcinés à 950°C à l'air pendant 4 h

Echantillon N°	S	$a_H$ (Å)	$c_H$ (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> ± 2 Å <sup>3</sup> )	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> ) (±0,005 g cm <sup>-3</sup> )	Masse de la maille rhomboédrique
1	0	10,441(1)*	37,405(7)*	3531	3,055	2166(4)*
2	0,025	10,448(3)	37,412(13)	3536	3,045	2162(4)
3	0,05	10,449(3)	37,443(13)	3540	3,033	2156(4)
4	0,075	10,452(2)	37,445(12)	3542	3,020	2150(4)
5	0,076	10,452(3)	37,45(1)	3543	3,025	2152(4)
6	0,10	10,456(3)	37,439(14)	3545	3,015	2146(4)
7	0,121	10,458(2)	37,442(13)	3546	3,010	2143(4)
8	0,125	10,458(2)	37,448(12)	3547	3,005	2140(4)
9	0,132	10,461(12)	37,448(12)	3549	2,998	2136(4)
10	0,143	10,461(2)	37,45(1)	3549	2,996	2135(4)
11	0,150	10,463(2)	37,447(13)	3550	2,996	2135(4)
12	0,150	10,462(2)	37,447(10)	3550	2,995	2135(4)
13	0,150	10,462(2)	37,450(13)	3550	2,995	2134(4)
14	0,167	10,465(2)	37,450(12)	3552	2,987	2130(4)
15	0,167	10,466(2)	37,444(13)	3552	2,985	2129(4)
16	0,167	10,468(2)	37,450(12)	3554	2,990	2132(4)
17	0,18	10,467(2)	37,45(1)	3553	—	—
18	0,20	10,466(3)	37,445(10)	3552	—	—
19	0,20	10,468(2)	37,450(10)	3554	—	—
20	0,25	10,467(3)	37,453(13)	3553	—	—

\* Entre parenthèses: écart-type sur le dernier chiffre.

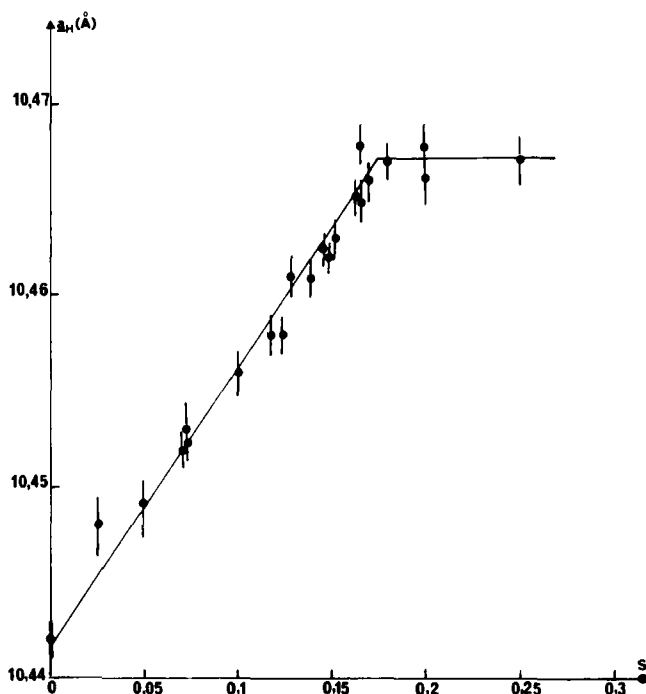


FIGURE 3 Variation de la valeur du paramètre  $a_H$  en fonction du rapport molaire  $\text{SO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$  des phosphosulfates de calcium.

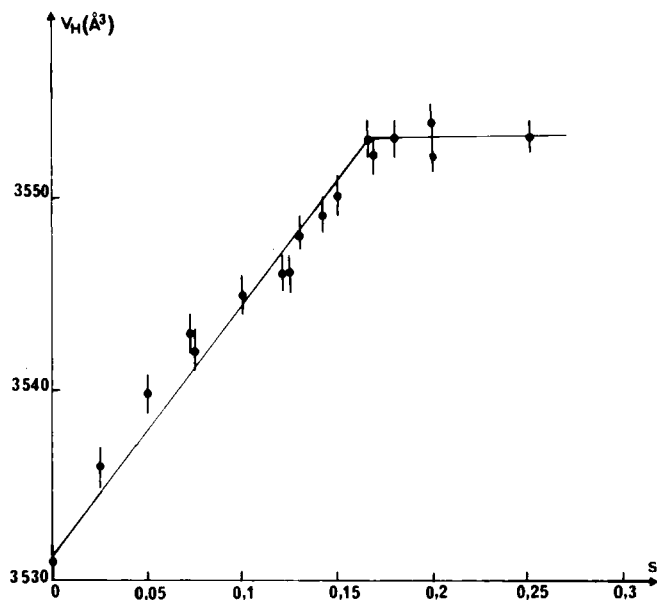


FIGURE 4 Variation du volume molaire  $V_H$  en fonction de  $S$  des solides chauffés à  $950^\circ\text{C}$  à l'air pendant 4 h.

Les paramètres cristallographiques des phosphates de calcium des solides sont reportés dans le Tableau I. On observe un accroissement linéaire du paramètre  $a_H$  quand  $S$  augmente (figure 3). Au-delà de  $S = 0,167$ ,  $a_H$  reste constant. Le paramètre  $c_H$  augmente de  $37,405 \text{ \AA}$  à  $37,443 \text{ \AA}$  quand  $S$  varie de 0 à 0,05. Au-delà de cette valeur,  $c_H$  reste sensiblement constant. De plus, le volume de la maille hexagonale  $V_H$  (figure 4) augmente avec la valeur de  $S$ . Il atteint une valeur limite pour  $S = 0,167 \pm 0,002$ .

## 2. Etude Par Spectrographie Infrarouge

Le Tableau II rassemble les valeurs des fréquences observées ( $\nu \leq 500 \text{ cm}^{-1}$ ) pour les différents solides non chauffés et calcinés. La figure 5 permet de comparer les spectres ir de  $\beta$ -TCP pur (spectre b) et les différents solides obtenus pour différentes valeurs de  $S$ . L'étude de ces spectres permet de faire les remarques suivantes:

- Les spectres des mélanges calcinés ne révèlent pas la présence de la bande située à  $677 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique de  $\text{CaSO}_4$  anhydre<sup>24</sup> quand  $S \leq 0,167$  (figure 5, spectres c, d, e, f et g).

- Les bandes attribuées aux ions  $\text{PO}_4^{3-}$  de  $\beta$ -TCP sont moins bien résolues dans le cas des spectres des mélanges calcinés que dans le cas du phosphate tricalcique  $\beta$  présent dans le mélanges initial non chauffé (figure 5, spectre a). De plus, on observe la diminution progressive puis la disparition de certaines bandes attribuées aux ions  $\text{PO}_4^{3-}$  de  $\beta$ -TCP<sup>25</sup> quand le rapport  $S$  augmente (Tableau II).

- Les spectres des mélanges calcinés présentent deux bandes situées vers  $1205 \text{ cm}^{-1}$  et  $1172 \text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'un épaulement vers  $645 \text{ cm}^{-1}$ . La position de ces



TABLEAU II  
Positions des bandes infrarouge des mélanges  $\beta$ -TCP +  $\text{CaSO}_4$ .

Mode	CaSO <sub>4</sub>		β-TCP		Mélange non chauffé S = 0,167	Mélanges chauffés							
	littérature		littérature			S = 0,05 S = 0,075 S = 0,10 S = 0,15 S = 0,167 S = 0,20							
	observées	(24)	observées	(25)		1205 1172	1205 1172	1205 1172	1205 1172	1205 1172	1205 1172	1205 1172	
ν <sub>1</sub> + ν <sub>3</sub>	1156	1160			1156								
	1128	1128											
	1108	1108	1121	1125	1121	1117	1117	1117	1117	1117	1117	1117	1117
			1099	1104	1100	1088	1088	1088	1088	1088	1088	1088	1088
			1072 1045	1043 1010	1045	1072 1044	1072 1044	1072 1044	1072 1044	1072 1044	1072 1044	1072 1044	1040 1005
ν <sub>4</sub>			973 946	975 948	972 946	973 946	974 946	975 946	974 946	974 946	974 946	974 946	677 645
	677	674			677	645	645	645	645	645	645	645	677 645
	628	628			628	608	609	609	609	610	610	610	610
	608	609	608	605	608	592	591	592	592	592	592	592	592
			579	590	579	579	579	579	579	579	579	579	579
			570	570	571	571	552	553	553	553	553	553	553

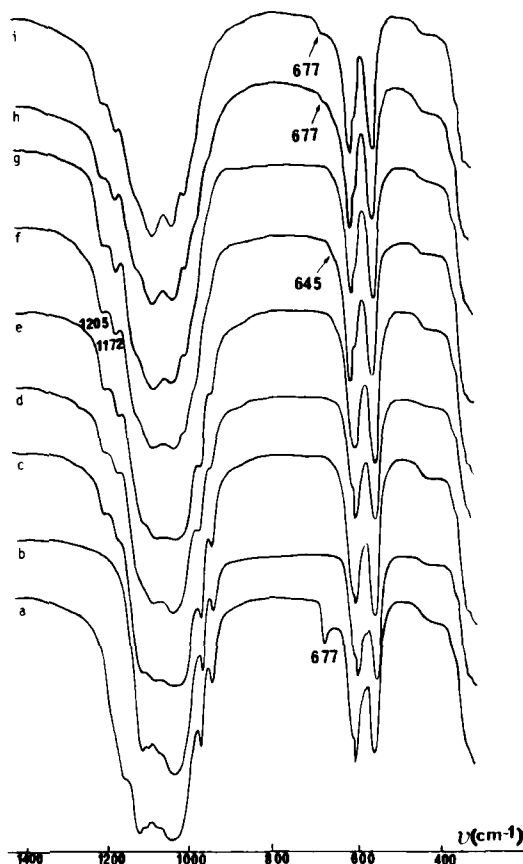


FIGURE 5 Spectres d'absorption infrarouge: a) mélange  $\beta$ -TCP +  $\text{CaSO}_4$  non chauffé ( $S = 0,167$ ); b)  $\beta$ -TCP ainsi que des mélanges  $\beta$ -TCP +  $\text{CaSO}_4$  chauffés à  $950^\circ\text{C}$  à l'air pendant 4 h pour différentes valeurs de  $S$ : c)  $S = 0,05$ ; d)  $S = 0,075$ ; e)  $S = 0,10$ ; f)  $S = 0,150$ ; g)  $S = 0,167$ ; h)  $S = 0,18$ ; i)  $S = 0,20$ .

bandes et épaulement se trouve dans le domaine d'absorption des ions  $\text{SO}_4^{2-}$ .<sup>26</sup> Cependant, leur position est différente de celle observée dans le cas du sulfate de calcium anhydre (Tableau II). Leur intensité augmente avec la valeur de  $S$ .

– Enfin, quand  $S \geq 0,167$ , le chauffage à  $950^\circ\text{C}$  des mélanges s'accompagne d'une nette diminution de l'intensité de la bande située à  $677\text{ cm}^{-1}$  par rapport au mélange non chauffé. Cette bande disparaît quand le solide est lavé avec de l'eau distillée (figure 6). Après lavage, le spectre infrarouge est identique à celui du solide calciné correspondant à  $S = 0,167$ . Cette observation suggère que le sulfate de calcium, sous forme de phase séparée, a été éliminé par dissolution en milieu aqueux. Cependant, les mélanges calcinés et lavés présentent toujours les bandes situées à  $1205\text{ cm}^{-1}$  et  $1172\text{ cm}^{-1}$  ainsi que l'épaulement situé à  $645\text{ cm}^{-1}$  (figure 6, spectre b).

Notons que ces observations sont compatibles avec celles de la diffraction des rayons X qui indiquent l'absence de  $\text{CaSO}_4$  sous forme de phase séparée quand  $S < 0,167$ .

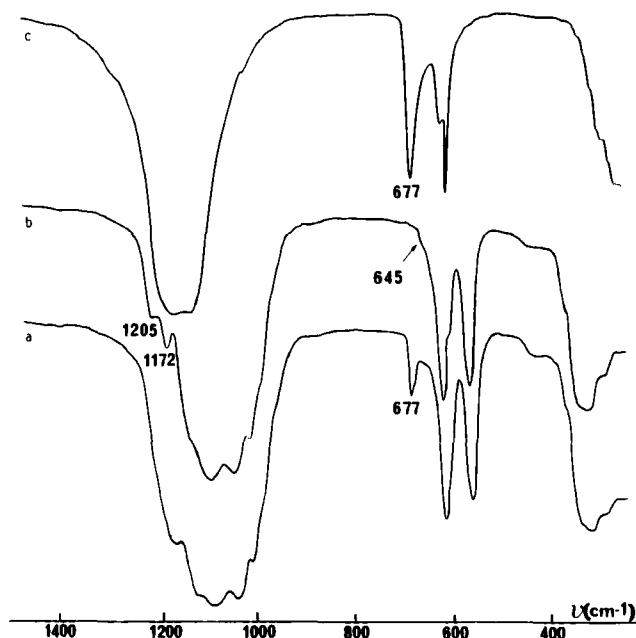


FIGURE 6 Spectres d'absorption infrarouge: a) mélange  $\beta$ -TCP +  $\text{CaSO}_4$  chauffé à  $950^\circ\text{C}$  pendant 4 h ( $S = 0,30$ ); b) même mélange lavé; c)  $\text{CaSO}_4$ .

### 3. Mesure De La Masse Volumique

Les valeurs des masses volumiques ( $\rho$ ) des solides monophasés obtenus ont été déterminées (Tableau I). La figure 7, courbe (a), représente leurs variations en fonction de  $S$ . On constate que décroît linéairement quand le rapport  $S$  augmente. On remarque que ces valeurs sont inférieures à celles que l'on peut calculer sur la base d'un mélange de  $\beta$ -TCP et  $\text{CaSO}_4$  non miscibles (figure 7, courbe (b)).

### 4. Analyse Thermogravimétrique

Rappelons tout d'abord que le phosphate tricalcique  $\beta$  et le sulfate de calcium ne se décomposent pas entre la température ambiante et  $950^\circ\text{C}$ . Cependant, les courbes d'analyse thermogravimétrique des mélanges de  $\beta$ -TCP et  $\text{CaSO}_4$  (figure 1, courbes b et c) présentent une très faible perte de masse entre  $700^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ . Cette perte représente 0,21% en poids de la masse initiale quand  $S = 0,167$ . Elle est du même ordre de grandeur quand  $S$  est plus petit. De plus cette perte n'a pas été observée quand le rapport  $\text{Ca/P}$  du phosphate de calcium initial est supérieur à 1,50 (figure 1, courbe d). Enfin, cette perte est plus importante quand les proportions de pyrophosphate de calcium  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  dans l'orthophosphate initial sont grandes (figure 1, courbes e et f).

La perte de poids observée lors de la calcination des mélanges (figure 1, courbes b et c) est due à la réaction, que nous avons décrite dans un travail antérieur,<sup>7,8</sup> entre le sulfate de calcium et le pyrophosphate de calcium  $\beta$  non

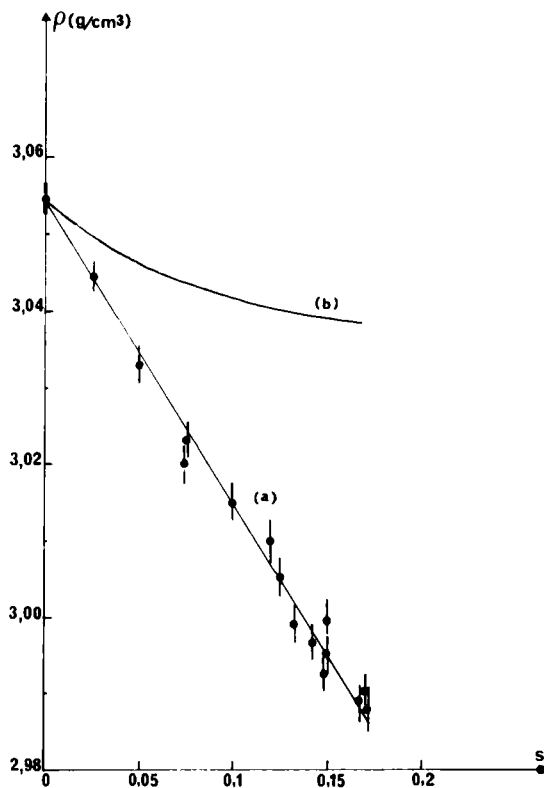


FIGURE 7 Variation de la masse volumique du mélange  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaSO}_4$  en fonction du rapport molaire S. a) Courbe expérimentale (coefficient de corrélation  $R = 0,995$ ). b) Courbe théorique (solides non miscibles).

TABLEAU III  
Résultats des analyses pondérales

Echantillon	S*	%Ca	%PO <sub>4</sub>	%SO <sub>4</sub> <sup>a</sup>	S**	Ca + PO <sub>4</sub> + SO <sub>4</sub>	Balance des charges
N°		(±0,5%)	(±0,5%)	(±0,7%)	(±0,002)	(±0,5)	$\frac{q\text{Ca}^{2+} + q\text{PO}_4^{3-} + q\text{SO}_4^{2-}}{ q\text{Ca}^{2+}  +  q\text{PO}_4^{3-}  +  q\text{SO}_4^{2-} } \times 100$
1	0	38,75	61,18	0	0	99,93	+0,03
2	0,025	38,60	60,00	1,35	0,022	99,95	+0,07
3	0,050	38,28	58,64	2,90	0,049	99,82	+0,07
4	0,075	38,15	57,15	4,30	0,074	99,60	+0,23
5	0,076	38,05	57,20	4,25	0,073	99,50	+0,12
6	0,100	37,99	56,00	5,80	0,102	99,79	+0,16
7	0,121	38,00	55,13	6,80	0,122	99,93	+0,30
8	0,125	37,80	55,01	6,90	0,124	99,71	+0,13
9	0,132	37,85	54,35	7,25	0,132	99,45	+0,50
10	0,143	37,58	54,09	7,80	0,143	99,47	+0,11
11	0,150	37,73	53,96	8,20	0,150	99,89	+0,20
12	0,150	37,73	53,96	8,15	0,149	99,79	+0,23
13	0,150	37,72	53,85	8,10	0,149	99,67	+0,33
14	0,167	37,53	53,11	8,87	0,165	99,51	+0,28
15	0,167	37,40	53,17	9,00	0,167	99,57	-0,02
16	0,167	37,40	53,47	8,94	0,165	99,81	-0,24

S\* = rapport molaire  $\text{SO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$  fixé par la pesée – S\*\* = rapport molaire  $\text{SO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$  obtenu après analyse.

<sup>a</sup> teneur déterminée par la méthode thermogravimétrique.

décelé par spectrographie infrarouge. La méthode habituelle<sup>14</sup> que l'on sait particulièrement sensible est cependant insuffisante pour calculer la valeur précise du rapport atomique Ca/P. Le rapport atomique du solide est donc très légèrement inférieur à 1,50.

### 5. Composition Chimique

Les compositions chimiques en ions calcium, phosphate et sulfate des mélanges calcinés sont reportées sur le Tableau III. On peut remarquer que les rapports molaires S des échantillons de départ et des échantillons calcinés sont comparables. De plus la balance des masses est voisine de 100% et celle des charges est voisine de 0 (Tableau III).

## IV. DISCUSSION ET INTERPRETATION

La diffraction des rayons X indique la présence d'un système monophasé de structure  $\beta$ -TCP quand S est inférieur ou égal à 0,167. Dans les mêmes conditions on observe une variation significative des paramètres cristallographiques  $a_H$  et  $c_H$ . Simultanément, on observe une diminution de la masse volumique du solide de structure  $\beta$ -TCP. Quand la valeur de S est supérieure à 0,167, le système est biphasé; il est constitué d'une phase de structure  $\beta$ -TCP et de  $\text{CaSO}_4$ .

L'ensemble de ces résultats montre que les ions sulfate se trouvent en solution solide dans le réseau de  $\beta$ -TCP. Les bandes situées à  $1205\text{ cm}^{-1}$ ,  $1172\text{ cm}^{-1}$  ainsi que l'épaulement situé à  $645\text{ cm}^{-1}$  (Tableau II) peuvent alors être attribués aux ions  $\text{SO}_4^{2-}$  incorporés dans le réseau de  $\beta$ -TCP. L'absence des bandes bien caractérisées de  $\beta$ -TCP situées à  $974$  et  $948\text{ cm}^{-1}$  montre l'existence de perturbations à courte distance dans le réseau. Cette localisation des ions sulfate dans le réseau de  $\beta$ -TCP est accompagnée d'une augmentation du volume de la maille (figure 4) et d'une diminution de la masse volumique de la structure  $\beta$ -TCP.

Avant de décrire la solution solide de structure  $\beta$ -TCP, rappelons les résultats des travaux qui concernent le phosphate tricalcique  $\beta$  pur. La structure de  $\beta$ -TCP dérive de celles des composés isotypes tel que  $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ .<sup>27</sup> Cette structure est fortement lacunaire. Mackay<sup>15</sup> a remarqué l'incompatibilité du groupe d'espace observé avec le nombre impair ( $Z = 7$ ) d'unités formulaires  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  par maille. Une maille de  $\beta$ -TCP a pour formule



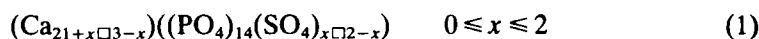
Pour rendre compte de la nature des défauts, dûs à la présence des ions sulfate dans le réseau de  $\beta$ -TCP, deux mécanismes peuvent être envisagés:

- 1) Insertion des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  dans les lacunes de  $\beta$ -TCP.
- 2) Substitution des ions phosphate par les ions sulfate et création de lacunes cationiques.

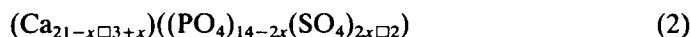
Reprenons ces deux possibilités.

1) Le mécanisme de l'insertion de  $\text{CaSO}_4$  dans la structure lacunaire de  $\beta$ -TCP consisterait à introduire deux moles de  $\text{CaSO}_4$  par maille. La solution solide

pourrait être alors représentée par la formule:



2) Dans le cas de la substitution des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  par les ions  $\text{SO}_4^{2-}$ , il y aurait création de lacunes cationiques, et la solution solide pourrait être représentée par la formule suivante:



Les valeurs de la masse de la maille élémentaire dans le système rhomboédrique calculée à partir des paramètres cristallographiques et de la masse volumique sont reportées sur le Tableau I. Les points expérimentaux correspondants sont comparés sur la figure 8 aux variations de la masse de la maille élémentaire calculée pour les deux types de mécanisme. On constate que les points expérimentaux coïncident de façon satisfaisante avec la courbe de variation de la masse de la maille élémentaire, représentée en pointillés sur la figure 8 (courbe b) et correspondant au mécanisme de substitution. La courbe expérimentale représentant la variation de la masse de la maille (courbe c) est corrélée linéairement aux variations de S avec un coefficient de corrélation égal à 0,995. Compte tenu de l'ensemble des résultats expérimentaux, on voit que cette

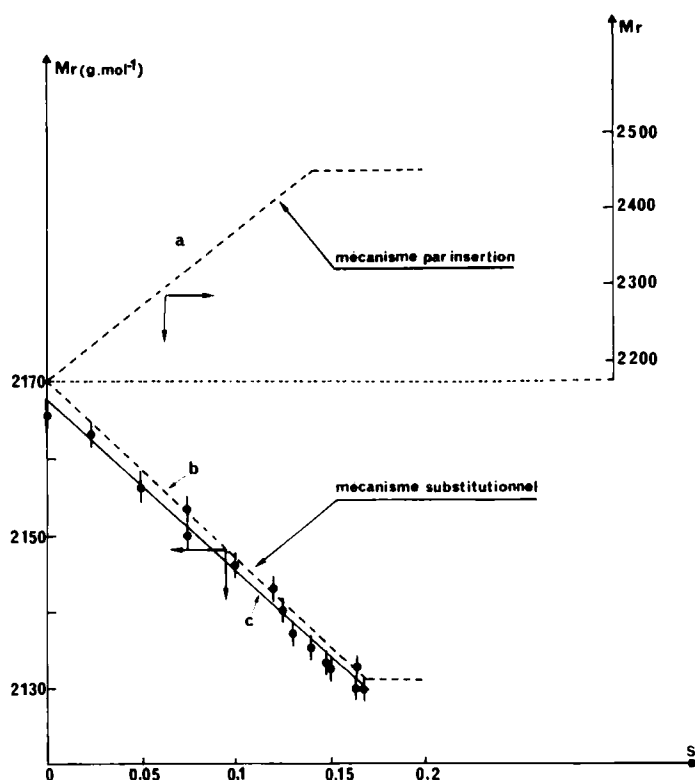


FIGURE 8 Détermination du type de défaut responsable de la non-stoechiométrie dans la structure  $\beta$ -TCP: variation de la masse de la maille élémentaire rhomboédrique ( $M_r$ ) en fonction du rapport molaire S ( $R = 0,995$ ).

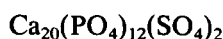
TABLEAU IV

Mélanges de  $\beta$ -TCP et de  $\text{CaSO}_4$  calcinés à  $950^\circ\text{C}$  à l'air pendant 4 h: présentant les résultats expérimentaux et l'interprétation

Echantillon N°	S	Phases observées (DRX)	calculée $\text{g cm}^{-3}$ ( $\pm 0,005$ )	Formule proposée	exp. $\text{g cm}^{-3}$ ( $\pm 0,005$ )
1	0	$\beta$ TCP	3,061	$\text{Ca}_{21}(\text{PO}_4)_{14}$	3,055
3	0,05	$\beta$ TCP	3,039	$\text{Ca}_{20,7}(\text{PO}_4)_{13,4}(\text{SO}_4)_{0,6}$	3,033
6	0,10	$\beta$ TCP	3,019	$\text{Ca}_{20,4}(\text{PO}_4)_{12,8}(\text{SO}_4)_{1,2}$	3,015
13	0,15	$\beta$ TCP	3,00	$\text{Ca}_{20,1}(\text{PO}_4)_{12,2}(\text{SO}_4)_{1,8}$	2,995
15	0,167	$\beta$ TCP	2,991	$\text{Ca}_{20}(\text{PO}_4)_{12}(\text{SO}_4)_2$	2,985
17	0,18	$\beta$ TCP + $\text{CaSO}_4$	(2,985)*	$\text{Ca}_{20}(\text{PO}_4)_{12}(\text{SO}_4)_2 + 0,16\text{CaSO}_4$	2,980
18	0,20	$\beta$ TCP + $\text{CaSO}_4$	(2,984)*	$\text{Ca}_{20}(\text{PO}_4)_{12}(\text{SO}_4)_2 + 0,4\text{CaSO}_4$	2,985

\* Entre ( ): valeur calculée à partir des proportions des constituants,  $\text{Ca}_{20}(\text{PO}_4)_{12}(\text{SO}_4)_2$  et  $\text{CaSO}_4$ , non miscibles.

substitution est limitée à 2 ions phosphate par maille, ce qui correspond au composé limite de formule:



Dans ces conditions, on voit que la valeur maximale de S est égale à  $2/12 = 0,167$ . Elle correspond à la valeur limite observée expérimentalement ( $S = 0,166 \pm 0,002$ ). La composition chimique théorique de ce phosphosulfate ainsi que sa densité (Tableau IV et V) sont voisines des valeurs trouvées expérimentalement.

Cependant, on peut se demander pourquoi la solubilité des ions sulfate dans le réseau de  $\beta$ -TCP est limitée à 2 ions par maille; ce qui correspond à un taux d'occupation de 14,28% ( $2/14 = 0,1428$ ) de l'ensemble des sites anioniques. Une première approche de cette question peut être déduite de la structure du  $\beta$ -TCP. Comme l'a proposé Brown,<sup>28</sup> elle est caractérisée par 5 sites cationiques et 3 sites anioniques. L'ensemble des sites forment deux types de chaînes non équivalentes du point de vue densité de matière. La première chaîne dense est formée de motifs  $\text{P}(3) \dots \text{Ca}(1) \dots \text{Ca}(2) \dots \text{Ca}(3) \dots \text{P}(2)$ . Les deux sites cationiques  $\text{Ca}(4)$  et  $\text{Ca}(5)$  sont situés sur des colonnes constituées par des chaînes  $\text{P}(1) \dots \text{Ca}(4) \dots \text{Ca}(5)$ . Le site  $\text{Ca}(4)$ , dont la coordinance avec les atomes d'oxygène des groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  est donnée dans le tableau VI, est occupé une

TABLEAU V

Comparaison de la composition chimique pondérale expérimentale et théorique du phosphosulfate limite. (Moyenne des expériences 14, 15 et 16)

% Pondéral $\text{Ca}_{20}(\text{PO}_4)_{12}(\text{SO}_4)_2$						
	%P	%Ca	% $\text{PO}_4$	% $\text{SO}_4$	Ca/P	%(Ca + $\text{PO}_4$ + $\text{SO}_4$ )
Théorique	17,42	37,58	53,42	9,00	1,667	100
Expérimental	17,36 ( $\pm 0,3\%$ )	37,44 ( $\pm 0,5\%$ )	53,25 ( $\pm 0,5\%$ )	8,94 ( $\pm 0,7\%$ )	1,667 ( $\pm 0,013$ )	99,63 ( $\pm 0,52$ )

TABLEAU VI  
Indice de coordinance du calcium dans  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2^{28}$

	Ca(1)	Ca(2)	Ca(3)		Ca(4)*	Ca(5)
Nombre d'atomes d'oxygène fortement liés	8	6	8	9	6	6
Nombre d'atomes d'oxygène faiblement liés	—	2	—	—	—	—

fois sur deux. Il représente 4,76% du nombre total des sites cationiques. Le site anionique  $\text{P}(1)\text{O}_4$  représente 14,28% du nombre total des sites anioniques (2 par maille). Il est remarquable de constater que cette valeur correspond à la limite de solubilité des ions sulfate dans le réseau de  $\beta$ -TCP. On peut alors suggérer que les ions sulfate ne se distribuent pas au hasard dans les différents sites anioniques mais ont une préférence pour les  $\text{P}(1)\text{O}_4$  où la densité de matière est faible. Signalons que les substitutions cationiques dans le réseau de  $\beta$ -TCP<sup>2-4</sup> se produisent précisément sur cette colonne qu'on peut qualifier de "labile". Récemment, on a montré qu'on peut substituer l'ensemble des 2 sites cationiques Ca(4) et Ca(5) par le magnésium, ce qui correspond à un taux d'occupation de 14,28%.<sup>29</sup>

Selon le modèle retenu, on peut prévoir que le site Ca(4) sera entièrement vacant. On peut remarquer que la différence de charges négative créées par l'introduction des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  par rapport à l'ensemble des charges négatives dans le réseau de  $\beta$ -TCP correspond à un taux de 4,76% ( $2/42 = 0,0476$ ). Il correspond au taux d'occupation du site Ca(4).

## REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier P. Roux pour ses fructueuses discussions.

## REFERENCES

1. A. G. Nord, *N. Jb. Miner. Mh.*, **H.11**, 489 (1983).
2. S. S. Romdhane, A. Legroui, J. Lenzi, G. Bonel et M. Lenzi, *Rev. Chim. Minérale*, **21**, 299 (1984).
3. L. W. Schroeder, B. Dickens et W. E. Brown, *J. Solid. State Chem.*, **22**, 253 (1977).
4. J. Ando, *Bull. Chim. Soc. Jap.*, **31**, 201 (1958).
5. P. Roux et G. Bonel, *C. R. Acad. Sci. Paris*, Série II, t. 300, 165 (1985).
6. M. Jarcho, R. L. Salisbury, M. B. Thomas et R. H. Doremus, *J. Mater. Sci.*, **14**, 142 (1979).
7. M. Marraha, M. Heughebaert, J. C. Heughebaert et G. Bonel, in P. Ducheyne, G. van der Perre and A. E. Aubert (Eds.), *Biomaterials and Biomechanics*, Elsevier, Amsterdam, p. 445 (1984).
8. M. Marraha, J. C. Heughebaert et G. Bonel, *Ceram. Intern.*, **9**, 93 (1983).
9. M. Marraha, J. C. Heughebaert, M. Heughebaert et G. Bonel, in R. Metselaar H. J. M. Heijhgers and J. Schoonman (Eds.), *Studies in Inorganic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, p. 387 (1983).
10. M. Marraha, Thèse, I.N.P., Toulouse (1982).
11. J. C. Trombe, J. Szilagyi et G. Montel, *C. R. Acad. Sci.*, **283C**, 199 (1976).



12. S. Chabchoub, M. Dogguy et J. C. Heughebaert, *Thermochimica Acta*, **120**, 143 (1987).
13. J. C. Heughebaert et G. Montel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **8-9**, 2923 (1970).
14. J. C. Heughebaert, Thèse de doctorat d'Etat de l'I.N.P., Toulouse (1977).
15. A. L. Makay, Ph.D. Thesis, University of London (1952).
16. W. Fix, H. Heyman et R. Heuke, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **52**, 346 (1969).
17. P. Pascal, "Nouveau traité de chimie minérale", ed. Masson et Cie, Tome IV, p. 420, Paris (1962).
18. S. Callere et Th. Pobeguin, *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.*, **LXXXV**, 48 (1962).
19. E. H. Swanson et R. K. Fuyat, Standard X-Ray diffraction powder patterns N.B.S., Cir. 539, Vol. II, (1953).
20. A. Gee et V. R. Deitz, *Anal. Chem.*, **25**, 1320 (1953).
21. G. Charlot, "Les méthodes de la chimie analytique; analyse quantitative et minérale", 5ème édition, Masson, Paris (1966).
22. A. G. C. Morris et S. J. Bozalek, *Anal. Chim. Acta*, **21**, 215 (1959).
23. M. Marraha et J. C. Heughebaert, (à paraître).
24. R. S. Krisman, *Proc. Indian Acad.*, **23A**, 288 (1946).
25. B. O. Fowler, E. C. Moreno et W. E. Brown, *Arch. Oral. Biol.*, **11**, 477 (1966).
26. K. Nakamoto, "Infrared spectrography of inorganic and coordination compounds", John Wiley and Sons Inc., New York (1963).
27. P. Susse et M. J. Buerger, *Z. Kristallogr.*, **131**, 161 (1970).
28. B. Dickens, L. W. Schroeder et W. E. Brown, *J. Solid State Chem.*, **10**, 232 (1974).
29. D. Clement, J. M. Tristan, M. Hamad, P. Roux et J. C. Heughebaert, (à paraître).