

Solubilité et croissance de la berlinite AlPO_4 , en milieu phospho-sulfurique

O. CAMBON, A. GOIFFON, ET E. PHILIPPOT

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux Inorganiques, UA 407, USTL, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cedex, France

Received September 9, 1988

La solubilité de la berlinite, AlPO_4 , a été mesurée dans des mélanges d'acide phosphorique et sulfurique en différentes proportions. Dans ces milieux, la solubilité est toujours de type rétrograde et intermédiaire entre celle déterminée dans chacun des deux acides. La croissance cristalline réalisée dans ce solvant mixte conduit à des cristaux dont la morphologie est elle aussi intermédiaire à celles observées dans H_3PO_4 et H_2SO_4 . Cette observation montre que l'utilisation de mélanges d'acide permet de moduler les vitesses de croissance et peut être un moyen de mieux maîtriser celles-ci.

© 1989 Academic Press, Inc.

Introduction

L'intérêt de la berlinite, forme basse température du phosphate d'aluminium, comme matériau substitut ou complémentaire du quartz est maintenant bien démontré (1-4). Les études actuelles portent donc sur la mise au point de méthodes d'obtention de cristaux utilisables à l'échelle industrielle et conduisant à un matériau de très bonne qualité. Etant donné que la berlinite est obtenue par synthèse hydrothermale, le choix du solvant est primordial. L'utilisation de l'acide orthophosphorique a permis, dans un premier temps, de montrer que la cristallogénèse était possible dans ce solvant (5-7) mais les cristaux ainsi élaborés présentaient une teneur en eau trop élevée (8, 9). Une élévation de la température de croissance a éliminé cet inconvénient (4). Cependant, la transposition de ces conditions de croissance au stade industriel n'é-

tait pas envisageable. Il était donc nécessaire de trouver un milieu alliant la possibilité d'utilisation industrielle et conduisant à des cristaux "secs". L'acide sulfurique s'est révélé être le solvant adéquat (10, 11). Les cristaux synthétisés dans cet acide présentent cependant une morphologie jamais observée dans les autres milieux (11). Ceci est dû à des vitesses de croissance différentes. En effet, alors qu'en milieu phosphorique $V_z > V_x$, en milieu sulfurique on observe l'inverse dans la plupart des cas.

Lorsque l'on sait que l'apparition de défauts et en particulier la teneur en eau est d'autant plus importante que la vitesse de croissance est élevée, on peut en déduire qu'il est intéressant de pouvoir moduler ces vitesses. C'est dans ce but que nous avons étudié les mélanges d'acides phosphorique et sulfurique.

Dans un premier temps, nous avons me-

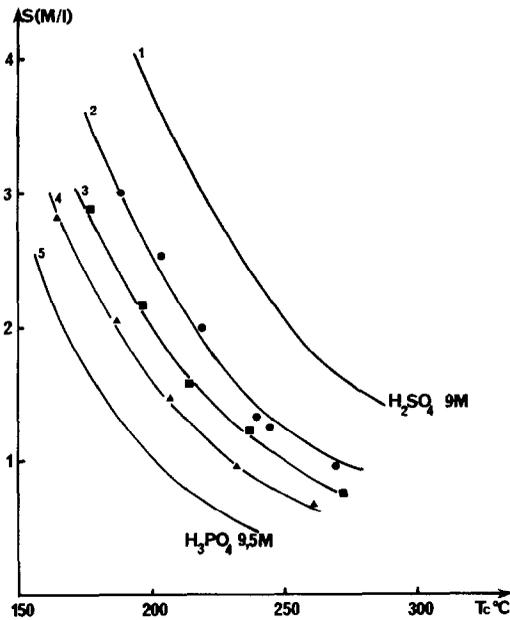


FIG. 1. Solubilité S (en mole/litre) de AlPO_4 dans des mélanges d'acide H_3PO_4 + H_2SO_4 en fonction de la température: (2) $1/4\text{H}_3\text{PO}_4$ 9,5 M + $3/4\text{H}_2\text{SO}_4$ 9 M; (3) $1/2\text{H}_3\text{PO}_4$ 9,5 M + $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ 9 M; (4) $3/4\text{H}_3\text{PO}_4$ 9,5 M + $1/4\text{H}_2\text{SO}_4$ 9 M.

suré la solubilité de AlPO_4 dans ces mélanges et nous avons ensuite utilisé ces résultats pour effectuer des essais de cristallo-génèse de berlinite en milieu mixte, phospho-sulfurique.

Étude de la solubilité de la berlinite dans des mélanges d'acide phosphorique et sulfurique

Partie expérimentale

Les mesures de solubilité de la berlinite ont été réalisées par les méthodes de début de cristallisation ou de la perte de poids décrites antérieurement (10, 12). La berlinite utilisée pour ces déterminations est elle-même synthétisée par voie hydrothermale à partir de mélanges Al_2O_3 + H_3PO_4 ou $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $x\text{H}_2\text{O}$ + H_3PO_4 .

Résultats

(a) *Solubilité en fonction de la température.* Les résultats de nos mesures sont représentés sur la figure 1 où apparaissent les courbes correspondant aux acides phosphorique ou sulfurique seuls, de molarité voisine de celle des mélanges étudiés.

La solubilité est toujours de type rétrograde (solubilité diminuant quand la température augmente), comme dans les acides phosphorique ou sulfurique seuls.

(b) *Solubilité en fonction de la composition de la solution.* Les solutions acides utilisées sont réalisées par mélange, dans différentes proportions, d'acide sulfurique 9 M et d'acide phosphorique 9,5 M (tableau I).

On constate que, dans les mélanges, la solubilité est intermédiaire entre celle des acides sulfurique ou phosphorique pris séparément, de molarité voisine.

D'autre part, si l'on porte la solubilité en fonction de la quantité d'acide sulfurique, à différentes températures (figure 2), on s'aperçoit que la solubilité augmente nettement avec la proportion en H_2SO_4 et tout particulièrement au delà de 75% en acide sulfurique. Cette observation est en accord avec le mécanisme de dissolution simple proposé par ailleurs (10) à savoir:



TABLEAU I

COMPOSITION DES SOLUTIONS ACIDES (H_3PO_4 + H_2SO_4) CORRESPONDANT AUX COURBES DE SOLUBILITÉ DE LA FIGURE 1

| Courbe | Molarité en H_3PO_4 | Molarité en H_2SO_4 | Molarité totale en acide |
|--------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| 1 | 0 | 9 | 9 |
| 2 | 2,37 | 6,75 | 9,12 |
| 3 | 4,75 | 4,50 | 9,25 |
| 4 | 7,12 | 2,25 | 9,37 |
| 5 | 9,5 | 0 | 9,5 |

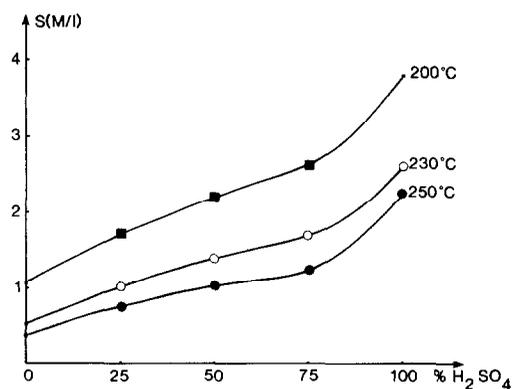


FIG. 2. Solubilité S (en mole/litre) de AlPO_4 dans des mélanges d'acide $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ en fonction du pourcentage en acide sulfurique, à différentes températures.

En effet, H_2SO_4 étant un acide plus fort que H_3PO_4 , à molarité totale en acide voisine, plus la proportion d'acide sulfurique est grande, plus la concentration en protons est importante et l'équilibre (1) est donc déplacé vers la droite, ce qui correspond à une augmentation de la solubilité. A l'inverse, quand la proportion en H_3PO_4 augmente, l'équilibre (1) doit être déplacé à gauche ce qui entraîne un recul de solubilité.

Ces résultats obtenus en milieu mixte sont donc cohérents avec ceux précédemment déterminés. Nous les avons utilisés pour réaliser la cristallogénèse de la berlinite en milieu phosphosulfurique.

Cristallogénèse de berlinite en milieu mixte phospho-sulfurique

Afin d'étudier l'influence du solvant sur la cristallogénèse de la berlinite (qualité cristalline, morphologie, vitesse de croissance), des essais de croissance ont été effectués en milieu mixte, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$. La solubilité étant rétrograde, la recristallisation se fait par voie hydrothermale. Nous avons utilisé la méthode du gradient de

température vertical décrite par ailleurs (7, 9) et présentons ici les résultats obtenus.

Partie expérimentale

La cristallogénèse est réalisée dans un autoclave chemisé platine de volume utile 375 cm^3 . La partie supérieure de celui-ci (zone froide où a lieu la dissolution) contient le corps mère alors que les germes (lames d'orientation connue) sont suspendus dans la partie inférieure (zone chaude où a lieu la recristallisation). Les conditions de croissance retenues sont les suivantes:

—Composition de la solution: H_3PO_4 4,75 M + H_2SO_4 4,5 M + AlPO_4 2 M ($T_c \approx 210^\circ\text{C}$).

—Taux de remplissage: 80%.

—Conditions de température: $T_F = 203^\circ\text{C}$; $T_C = 210^\circ\text{C}$; $\Delta T = 7^\circ\text{C}$.

—Germes: Lames X, Y, Z.

Résultats

(a) *Qualité et morphologie des cristaux.* Les cristaux obtenus dans ces conditions sont transparents mais présentent des inclusions déposées sur le germe en début de croissance. Celles-ci ont pu être observées en lumière polarisée, dans l'alcool benzyl-lique.

La morphologie de ces cristaux dépend bien entendu de l'orientation du germe. A partir de lames Z, on observe une morphologie globale intermédiaire entre celles obtenues en milieux sulfurique et phosphorique (figure 3). En effet, les cristaux obtenus, présentant à la fois les faces π , π' , r et z , sont intermédiaires entre ceux obtenus en milieu phosphorique (r et z exclusivement) et sulfurique (prédominance de π et π').

(b) *Vitesses de croissance.* Les vitesses de croissance sont fonction de nombreux paramètres. Parmi ceux-ci, on peut citer:

—la nature du milieu de croissance, acide dans le cas de la berlinite;

—la concentration en acide;

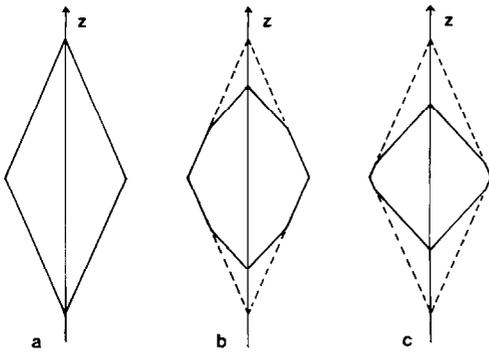


FIG. 3. Schématisation de la morphologie des cristaux de berlinite obtenus dans différents milieux. (a) acide phosphorique H_3PO_4 ; (b) mélange d'acides $H_3PO_4 + H_2SO_4$; (c) acide sulfurique H_2SO_4 .

—le taux de remplissage de l'autoclave R ;

- la température de recristallisation T_c ;
- le gradient de température ΔT ;
- l'orientation des germes.

L'énumération non exhaustive de ces grandeurs montre qu'une étude systématique, forcément longue, de tous ces paramètres serait nécessaire pour connaître parfaitement l'influence de chacun d'eux. Certains ont été étudiés, en particulier R , T_c , ΔT en milieu H_3PO_4 (7), T_c et ΔT dans l'acide sulfurique (11). Dans ces deux acides, les vitesses augmentent avec T_c et ΔT . Par contre, l'influence de l'orientation du germe n'est pas identique. Alors qu'en milieu phosphorique $V_y < V_x < V_z$, en milieu sulfurique $V_y < V_z < V_x$ excepté dans un domaine étroit de gradient de température où $V_z > V_x$. Ces considérations montrent que des comparaisons de vitesse de croissance fiables ne sont possibles, en toute rigueur, que si tous les paramètres sont identiques ou très proches. On peut néanmoins expliquer les différences de morphologies observées en considérant les vitesses consignées dans le tableau II.

L'examen de ces valeurs montre bien que les vitesses de croissance observées en

milieu mixte sont encadrées par celles observées dans chacun des deux acides isolés.

Conclusion

La détermination de la solubilité de la berlinite dans des mélanges d'acide orthophosphorique et d'acide sulfurique en différentes proportions mais de molarité totale en acide voisine a montré que:

—la solubilité de $AlPO_4$ est toujours de type rétrograde;

—cette solubilité est comprise entre celles mesurées dans chacun des acides séparément de molarité voisine.

La cristallogénèse réalisée dans ce milieu ($H_3PO_4 + H_2SO_4$) a conduit à des cristaux de morphologie nouvelle présentant des faces π , π' , r et z c'est-à-dire intermédiaire entre celle observée d'une part en milieu H_3PO_4 et en milieu H_2SO_4 d'autre part. Ceci s'explique par des vitesses de croissance différentes, influencées par la présence des deux acides.

Ces résultats montrent que l'utilisation des acides phosphorique et sulfurique en mélange permet de moduler les vitesses de croissance et pourrait être un moyen de mieux maîtriser celles-ci et donc d'arriver à

TABLEAU II

COMPARAISON DES VITESSES DE CROISSANCE DE LA BERLINITE SUIVANT LE MILIEU ET L'ORIENTATION DU GERME

| Vitesses de croissance (mm/j/face) | Conditions de croissance | | |
|------------------------------------|--------------------------|-----------------------|-------------|
| | $H_3PO_4^a$ | $H_3PO_4 + H_2SO_4^b$ | $H_2SO_4^c$ |
| V_x | 0,12 | 0,25 | 0,50 |
| V_y | 0,08 | 0,04 | 0,01 |
| V_z | 0,40 | 0,35 | 0,30 |

^a (H_3PO_4) = 6,5 M; T_c = 170°C; ΔT = 6°C.

^b (H_3PO_4) = 4,75 M + (H_2SO_4) = 4,5 M; T_c = 210°C; ΔT = 6°C.

^c (H_2SO_4) = 6 M; T_c = 230°C; ΔT = 6°C.

un compromis satisfaisant entre vitesse suffisante pour que la croissance soit utilisable industriellement et valeur assez faible pour que la teneur en "eau" reste minime. D'autres essais de croissance restent à réaliser pour confirmer ces premiers résultats et faire une étude plus précise de l'influence de la composition du milieu sur les vitesses de croissance.

Références

1. Z. P. CHANG ET G. R. BARSCH, *IEEE Trans. Sonics Ultrason.* **23**(2), 127 (1976).
2. H. WANG, B. XU, X. LIU, J. HAN, S. SMAN, ET H. LI, *J. Cryst. Growth* **79**, 227 (1986).
3. J. P. HOU ET B. H. T. CHAI, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.* (1987).
4. J. C. JUMAS, A. GOIFFON, Y. TOUDIC, J. SCHWARTZEL, J. DETAINT, ET E. PHILIPPOT, *Mater. Res. Bull.* **22**, 1063 (1987).
5. J. M. STANLEY, *Ind. Eng. Chem.* **46**, 1684 (1954).
6. E. D. KOLB, J. C. GRENIER, ET R. A. LAUDISE, *J. Cryst. Growth* **51**, 178 (1981).
7. J. DETAINT, H. POIGNANT, ET Y. TOUDIC, *Proc. 33th Annu. Symp. Freq. Control*, 93 (1980).
8. R. F. STEINBERG, M. K. ROY, A. K. ESTES, B. H. T. CHAI, ET R. C. MORRIS, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, 279 (1984).
9. J. C. JUMAS, A. GOIFFON, B. CAPELLE, A. ZARKA, J. C. DOUKHAN, J. SCHWARTZEL, J. DETAINT, ET E. PHILIPPOT, *J. Cryst. Growth* **80**, 133 (1987).
10. A. GOIFFON, J. C. JUMAS, C. AVINENS, ET E. PHILIPPOT, *Rev. Chim. Miner.* **24**, 593 (1987).
11. E. PHILIPPOT, A. GOIFFON, J. C. JUMAS, C. AVINENS, J. DETAINT, J. SCHWARTZEL, ET A. ZARKA, *Proc. 42nd Annu. Freq. Control Symp.* (1988).
12. A. GOIFFON, J. C. JUMAS, R. ASTIER, ET E. PHILIPPOT, *J. Cryst. Growth* **71**, 763 (1985).