

TRANSITIONS SOLIDE \rightleftharpoons SOLIDE DANS LE SYSTEME CaO–Na₂O–P₂O₅; SOUS-SYSTEME Ca₃(PO₄)₂–CaNaPO₄

J. M. Millet *, *R. Sassoulas* ** et *A. Sebaoun* ***

* LABORATOIRE DE PHYSICO-CHEMIE MINERALE II, ASSOCIE AU C.N.R.S. N° 116, UNIVERSITE LYON I, 43 BOULEVARD DU ONZE-NOVEMBRE 1918, 69622 VILLEURBANNE, CEDEX, ** PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN, USINE DE JARRIE 38560 JARRIE, *** LABORATOIRE DE CHIMIE MARINE ET DE PHYSICO-CHEMIE, UNIVERSITE DE TOULON ET DU VAR, CHATEAU SAINT-MICHEL, 83130 LA GARDE, FRANCE

(Reçu le 28 mars 1983)

The solid \rightleftharpoons solid equilibria in the binary system Ca₃(PO₄)₂–CaNaPO₄ have been studied. Different diagrams have been proposed for this system. The differences relate to the limits of the field of existence of a non-stoichiometric phase (phase A) stable at high temperature and undergoing eutectoid decomposition during cooling; they can be explained by the existence of two metastable equilibria diagrams which are superposed in the stable diagram. These metastabilities depend on both the cooling rates and the maximum temperatures reached before this cooling.

De nombreux additifs aux produits alimentaires pour animaux sont tirés de phosphates de calcium et de sodium. La mise au point des procédés de préparation de ces phosphates nécessite la connaissance du diagramme ternaire CaO–Na₂O–P₂O₅.

L'étude du diagramme a été abordée sur la section Ca₃(PO₄)₂–CaNaPO₄ (fig. 1).

En 1968, Ando et Matsuno proposaient une version du diagramme de phase de ce système [1]. Par analyse thermique différentielle au chauffage et diffraction de Rayons X, ils délimitèrent et caractérisèrent les domaines d'existence des phases solides jusqu'à 1400°. Une phase non stoechiométrique (phase A), à taux de solubilité citrique élevé donc facilement assimilable, fut mise en évidence.

Ce travail fut repris et approfondi en 1973 par Berack et Znamierowska avec les mêmes techniques expérimentales [2]. L'étude des équilibres à haute température fut précisée puis étendue à l'ensemble du diagramme ternaire et plus particulièrement aux sous-systèmes adjacents: Ca₃(PO₄)₂–CaNaPO₄–Ca₂P₂O₇ et Ca₃(PO₄)₂–CaNaPO₄–Ca₄P₂O₉. A la différence des auteurs précédents, ils établirent ces diagrammes par analyse thermique au refroidissement.

Certains points cependant restaient à préciser et des contradictions entre les résultats de ces deux études nous ont amenés à réexaminer la coupe binaire Ca₃(PO₄)₂–CaNaPO₄.

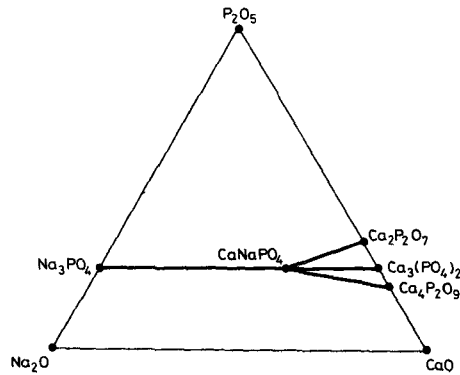


Fig. 1 Localisation des mélanges

Analyse bibliographique

Une première version du diagramme de phase du système $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaNaPO_4 présentée sur la figure 2 a été proposée par Ando et Matsuno [1].

Ces auteurs observent pour l'orthophosphate de calcium deux transformations polymorphiques à 1180° (β/α) et 1280° (α/α'). Dans leur bibliographie, ils notent que cette dernière transformation avait été observée à 1430° (3), mais ils ne retrouvent eux-mêmes ce résultat qu'avec de "l'orthophosphate impur".

La rénanite CaNaPO_4 (R) se transformerait à 690° passant d'une forme βR orthorhombique à une forme αR hexagonale.

Pour les échantillons contenant de 10 à 97% en poids de R, βR se transformerait en αR à 650° pour donner un mélange de $\beta\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (soit, $\beta\text{C}_3\text{P}$) et de αR . Au chauffage, Ando et Matsuno mettent en évidence à 980° , pour des échantillons contenant de 20 à 55% de R, la formation d'un nouveau composé eutectoïde: $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaNaPO_4 (50.5% de R) appelé phase A. Son domaine d'existence, qui évolue en fonction de la température vers des compositions en CaNaPO_4 de moins en moins importantes, s'appuie à 1170° sur un palier correspondant à la transformation α/β de l'orthophosphate de calcium.

Le tracé du diagramme de phase n'est proposé que jusqu'à 1400° et laisse entrevoir la disparition de la phase A à plus haute température pour une composition inférieure à 20% de R. Selon Ando et Matsuno, la phase A se transformerait en αR .

Dans des échantillons contenant de 55 à 97% de R, $\beta\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ disparaîtrait entre 980 et 650° pour former la solution solide αR . Les effets thermiques de cette réaction observée au chauffage sont signalés comme étant exothermiques (fig. 2: □ accidents exothermiques). Ce phénomène serait lié à la formation d'une "phase A désordonnée". A cristalliserait dans le système hexagonal, sa structure comportant des lacunes liées à l'absence de cations, les sites vacants étant ordonnés de telle façon que A (paramètres a' , c') serait une surstructure de αR (a , c) tels que $a' = 4a$ et $c' = 3c$.

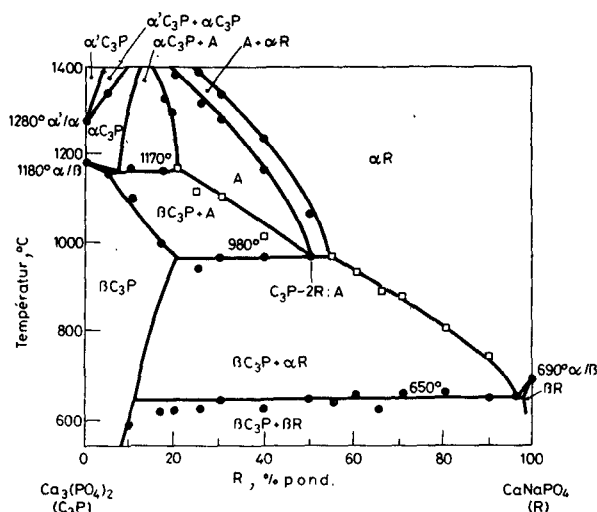


Fig. 2 Diagramme de phase du système $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 proposé par J. Ando et S. Matsuno.
 □ accidents exothermiques au chauffage

Bien que l'ensemble de l'analyse thermique ait été effectué au chauffage, Ando et Matsuno signalent qu'au refroidissement A se décomposerait très lentement à 980° (pour une composition de 50.5% de R) et que cette phase pourrait être relativement stable jusqu'à la température ambiante.

Berak et Znamierowska ont réexaminé le système $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 et en ont complété l'étude par celle de l'ensemble du ternaire CaO-Na₂O-P₂O₅ [2].

Pour $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, les résultats de ces auteurs présentent certaines différences avec ceux de Ando et Matsuno [1]. Les variétés α' , α et β sont retrouvées mais les températures de transformation ne coïncident pas (α'/α à 1470° au lieu de 1280° et α/β à 1150° au lieu de 1180°). De plus, de nouvelles transitions correspondraient à des phases dont l'existence serait liée à la pureté de l'orthophosphate de calcium. Ces auteurs présentent sur le diagramme (fig. 3) les différentes variétés allotropiques de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ en proposant la nomenclature:

domaine d'existence	T °C	ambiant	1103°	1150°	1350°	1470°	1810° (fusion)
variété			β'	β	α	α'	α''

Les techniques expérimentales qu'ils ont mises en oeuvre pour l'établissement du diagramme ont été la pyrométrie optique au-delà de 1500° et l'analyse thermique au refroidissement au-dessous de 1500°.

A haute température, une solution solide αR_{ss} continue de $\alpha''\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ à CaNaPO_4 a été mise en évidence et présente une température de fusion maximale à

1900° pour une composition pondérale de 40% de CaNaPO_4 ; elle correspond à la phase noté αR par les japonais.

Au refroidissement, à 1335°, précipiterait une phase de formule $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{CaNaPO}_4$ ($2\text{C}_3\text{P}-\text{R}$). Cette phase non stoechiométrique correspondrait, selon Berak et Znamierowska, à la solution solide "A". Son domaine de stabilité en température et composition évoluerait respectivement de 1335° et $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{CaNaPO}_4$ à 980° et $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-2\text{CaNaPO}_4$. A cette dernière température, elle se décomposerait suivant la réaction eutectoïde: $\text{A} \rightarrow \alpha\text{R}_{\text{ss}} + \beta\text{C}_3\text{P}$.

Pour des compositions allant de 50% à 90%, les accidents thermiques qu'ils observent au refroidissement, à des températures inférieures à 980° sont attribués à la formation de A précédant celle de $\beta\text{C}_3\text{P}$.

La confrontation des résultats des auteurs japonais et polonais montre que pour des températures inférieures à 1250° les deux diagrammes présentent certaines analogies. Néanmoins, nous avons noté des différences et un certain manque de cohérence dans leurs résultats.

A haute température, seuls les polonais proposent une version complète du diagramme de phase du système, version comprenant notamment deux paliers à 1280

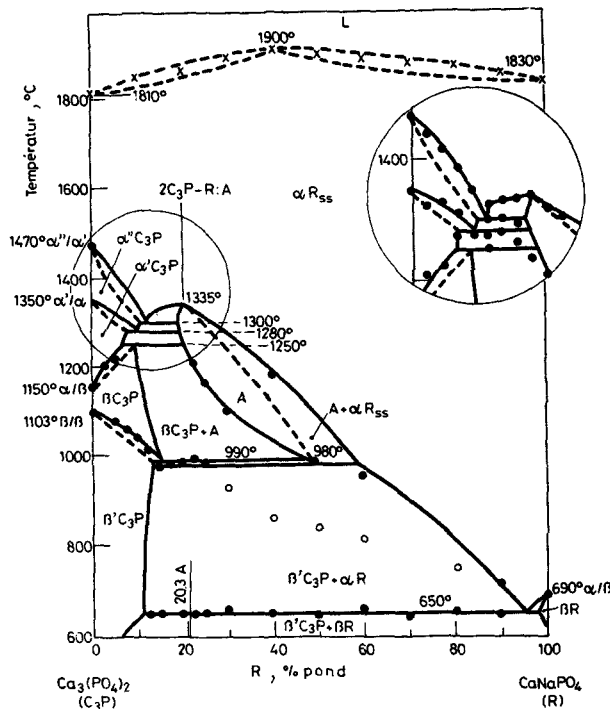


Fig. 3 Diagramme de phase du système $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{CaNaPO}_4$ proposé par J. Berak et T. Znamierowska. \circ accidents non cohérents avec le tracé

et 1300° qui correspondraient respectivement à des transformations α/α' et α'/α'' du phosphate tricalcique.

Le palier correspondant à la transformation α/β de l'orthophosphate de calcium est observé à des températures différentes: 1170° pour Ando et Matsuno, 1250° pour Berak et Znamierowska. Ces derniers observent de plus un palier à 990° qu'ils attribuent à la transformation β/β' de l'orthophosphate.

Enfin, pour les compositions inférieures à 50% de CaNaPO_4 , Berak et Znamierowska notent des accidents thermiques (\circ sur la figure 3) ne présentant pas de cohérence avec l'ensemble du diagramme qu'ils proposent.

Nous avons donc repris cette étude en utilisant les mêmes techniques expérimentales que celles mises en oeuvre dans les précédents travaux. Mais, afin de comparer nos résultats à l'ensemble de ceux de la bibliographie, nous avons étudié l'évolution des équilibres tant au chauffage qu'au refroidissement.

Etude expérimentale

Le montage d'analyse thermique directe et différentielle est couplé sur le même échantillon [4]. La mesure directe se fait sur le circuit différentiel.

Pour éviter les perturbations apportées au signal par la régulation, nous avons interposé un transformateur d'isolement sur l'alimentation du four. Les changements de phase à l'état solide se caractérisant par des enthalpies de transformation très faibles, la qualité de la mesure devait être optimisée. Ceci a nécessité d'une part l'utilisation d'un préamplificateur pour l'enregistrement du signal différentiel, d'autre part, l'analyse d'échantillons de masse importante (2.5 g).

Nous avons mis au point des creusets démontables (donc utilisables pour toute une série d'analyses) en alumine frittée de haute pureté à surface polie. Les creusets contenant l'échantillon et le témoin d'alumine α sont identiques.

Les températures ont été mesurées à l'aide de thermocouples en platine rhodié (Pt Rh 30 - Pr Rh 6) dont la sensibilité augmente avec la température: $5.9 \mu\text{V}/^\circ$ à 600° ; $9.7 \mu\text{V}/^\circ$ à 1100° et $11.3 \mu\text{V}/^\circ$ à 1400° .

L'analyse radiocristallographique des mélanges a été effectuée sur un diffractomètre Philips PW 1030, le rayonnement utilisé étant $\text{CuK}\bar{\alpha}$. Nous avons employé la méthode des poudres en chambre de Debye-Scherrer ou sur un goniomètre PW 1050/25 équipé d'un compteur proportionnel PW 1065/20.

Préparation des échantillons

Les produits de départ utilisés pour la préparation des mélanges sont: le phosphate tricalcique (Prolabo RP), le phosphate trisodique (Prolabo RP) préalablement déshydraté à 400° .

La composition des différents échantillons est définie par pesée. Un broyage, un malaxage puis un recuit de vingt-quatre heures à 1500° suivi d'un refroidissement lent (de 1500 à 800° en sept heures et de 800 à la température ambiante en plus de quinze

heures) au four à moufle permettent d'espérer partir, pour les analyses, de mélanges relativement homogènes et les plus proches possibles de l'état d'équilibre.

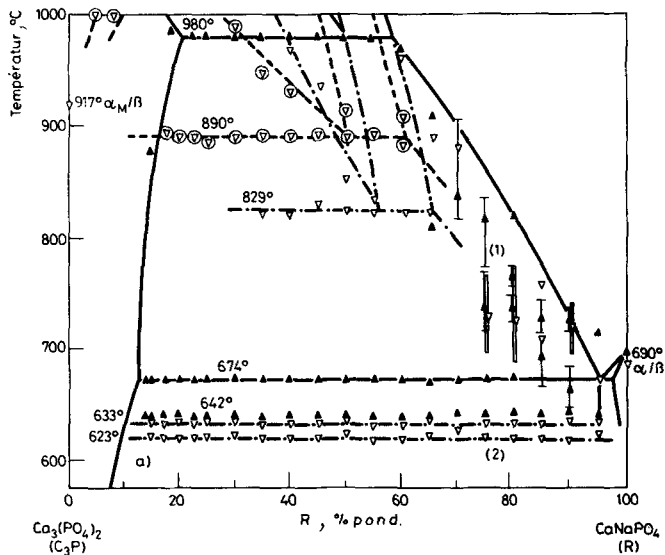
Les premiers résultats expérimentaux ne concordant pas avec ceux de la bibliographie, nous avons été amenés, pour les confirmer, à écarter les risques de fausse interprétation liés à notre expérimentation. L'influence d'une réaction éventuelle entre l'échantillon et le creuset d'analyse thermique a été contrôlée par une étude comparée sur un échantillon auto-creuset. D'autre part, la possibilité de pollution initiale des produits de départ a été envisagée; nous avons donc utilisé un autre mode de préparation. Les produits de départ sont alors: le carbonate de sodium (Merck), le carbonate de calcium (Prolabo RP), le phosphate d'ammonium (Prolabo RP).

La composition des échantillons est définie par pesée. Une série de broyages et malaxages alternée avec une série de cycles thermiques jusqu'à 1000° termine la préparation. Dans tous les cas, nos résultats ont été cohérents entre eux.

Résultats

La complexité des résultats expérimentaux obtenus nous a amenés à les représenter successivement de la température ambiante à 1000° , de 1000 à 1250° et, pour les températures supérieures, à 1250° (fig. 4a, b, c). Ils sont ensuite regroupés dans une vue d'ensemble du diagramme de phase (fig. 7, tableau 1).

A température ambiante, $\beta\text{C}_3\text{P}$ et βR forment chacun une solution solide limitée qui évolue jusqu'à 674° de 0 à 11% pour $\beta\text{C}_3\text{P}$ et de 100 à 98% pour βR . Entre 1' et



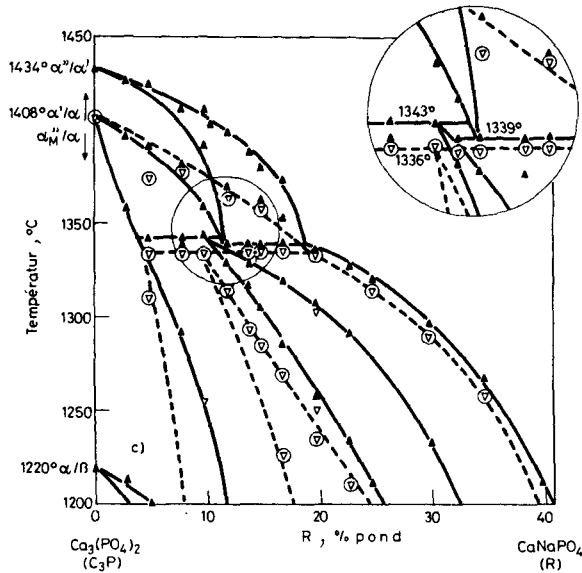
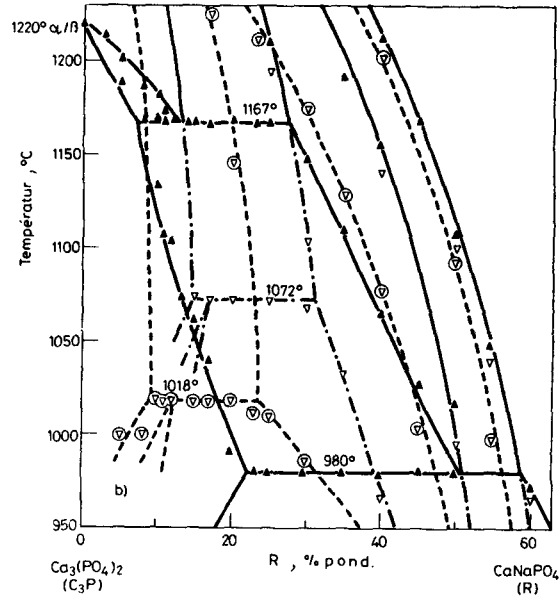


Fig. 4 a. Diagramme de phase du système $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 . Ce travail de la température ambiante à 1000°C . ▲ accidents au chauffage, ▽ accidents au refroidissement, liés à la vitesse de refroidissement, ⊙ accidents au refroidissement, liés à la température maximale atteinte avant refroidissement. — diagramme stable, --- diagramme métastable 1, - · - · - diagramme métastable 2. On observe suivant le cas soit les accidents thermiques correspondant au diagramme 1, soit ceux correspondant au diagramme 2. (1) à basse température, l'étalement des accidents est schématisé par des barrettes verticales, (2) le type de métastabilité n'a pu être précisé pour les paliers à 623 et 633°C

4b. Diagramme de phase du système $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 . Ce travail de 1000 à 1250°C

4c. Diagramme de phase du système $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 . Ce travail pour les températures supérieures à 1250°C

Table 1 (cont.)

		Composition pondérale en R, %												
		→												
		55	60	65	70	75	80	85	90	95	100			
Ch.	Ref.	Ch.	Ref.	Ch.	Ref.	Ch.	Ref.	Ch.	Ref.	Ch.	Ref.	Ch.	Ref.	
1048	1040													
978	999	971	956											
	891		904	906										
	833		874	889	881									
	829		828	808	829	840	817	820						
								766						
675	641	675	675	673	642	638	644	645	644	645	644	644	683	
	621	640	633	642	638	642	632	646	632	645	638	644	635	
		623	623	626	630	630	624	624	623	622	620	627	627	
								761						
								729	715	727	721	719		
								724	688	666	674	690	683	
								677	641	645	644	635	627	
								633	632	638	638	644	627	
								623	622	620	620	627	627	

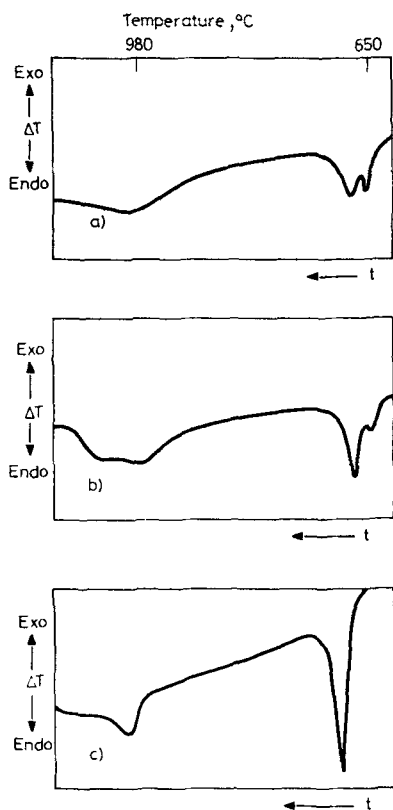


Fig. 5 Evolution des thermogrammes en fonction du nombre de cycles thermiques. a) 1er chauffage à 250°/h (jusqu'à 1250°C), b) 2ème chauffage après refroidissement à 250°/h, c) chauffage après dix cycles entre 500 et 750°C

98% de R, les analyses thermiques à l'échauffement montrent la présence de deux accidents thermiques à $642 \pm 4^\circ$ et $674 \pm 4^\circ$. Le rapport des intensités des deux pics d'ATD varie pour un même échantillon en fonction du traitement thermique et de la vitesse de chauffage utilisée (fig. 5a, b, c). Après un grand nombre de cycles thermiques entre 750 et 550°, on ne révèle pratiquement plus que l'accident à 674° (fig. 5c) qui correspondrait donc, dans le diagramme stable, à la transformation de βR en αR ; par ailleurs, après recuit dix jours à 600°, on n'observe plus que l'accident à 674°. L'accident à 642° correspondrait à la même transformation dans un diagramme métastable.

A $980 \pm 3^\circ$, pour les échantillons contenant entre 22 et 60% de R environ, la phase A se forme avec une composition proche de 50% selon la réaction eutectoïde $\beta C_3P + \alpha R \rightarrow A$.

Pour les échantillons contenant moins de 60% de R et entre 674 et 980°, nous avons observé au chauffage (dans le domaine biphasé $\beta\text{C}_3\text{P} + \alpha\text{R}$) plusieurs accidents thermiques de faible intensité et étalés. Ces accidents sont plus distincts au refroidissement.

Pour les échantillons contenant de 60 à 95% de R, entre 642 et 980°, la limite de saturation de $\beta\text{C}_3\text{P}$ dans αR n'a pas été déterminée avec précision, l'analyse thermique montre simultanément ou séparément plusieurs accidents faibles, mal définis tant au chauffage qu'au refroidissement.

Enfin, au refroidissement, le palier à 980° (décomposition eutectoïde de A) n'est jamais observé. Par contre, deux paliers sont mis en évidence: l'un à $890 \pm 4^\circ$ et l'autre à $829 \pm 4^\circ$. Pour les mélanges titrant plus de 40% de R, un refroidissement rapide révèle le palier à 890° alors qu'un refroidissement lent ne révèle que le palier à 829°.

De 1000 à 1250°, au chauffage, on observe dans tous les cas la transformation de l'orthophosphate de calcium à $1220 \pm 3^\circ$. Nous avons aussi noté, à $1103 \pm 4^\circ$, pour certaines préparations d'orthophosphate, un effet thermique faible qui n'apparaissait pas pour tous les lots de produits de départ.

Dans le diagramme binaire, pour des compositions allant de 7 à 23% de R, on note à $1167 \pm 3^\circ$ un palier sur lequel s'appuie le domaine d'existence de la phase A formée à 980°.

Au refroidissement, les résultats diffèrent largement de ceux obtenus au chauffage (fig. 4b). La transformation de l'orthophosphate de calcium à 1220° n'est observée qu'à $917 \pm 4^\circ$. Dans le binaire, le palier à 1167° n'est observé qu'à $1072 \pm 3^\circ$ ou à $1018 \pm 3^\circ$, selon le cycle thermique imposé aux mélanges. La comparaison de parcours thermiques différents (fig. 6) nous a permis de vérifier que les paliers à 1167° au

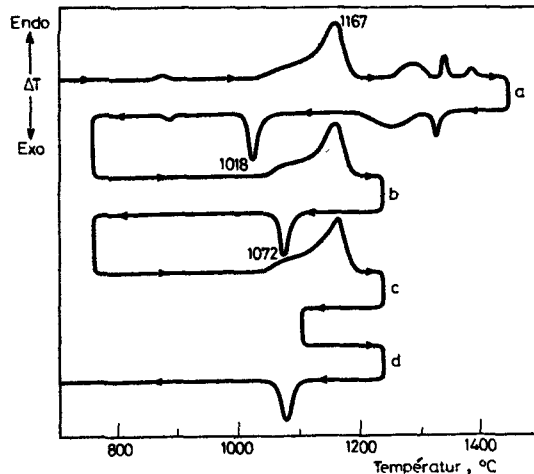


Fig. 6 Parcours thermique de l'échantillon contenant 15% en poids de CaNaPO_4 confirmant l'identité de la réaction stable à 1167°C et métastable à 1072 et 1018°C (a, b, c, d) et montrant l'influence de la température maximale atteinte avant le refroidissement sur le type de métastabilité (a, b)

chauffage et à 1072° ou 1018° au refroidissement correspondraient à la même réaction: $\beta\text{C}_3\text{P} \rightleftharpoons \alpha\text{C}_3\text{P}$.

D'autre part, nous avons noté que la transformation avait lieu systématiquement à 1072° au lieu de 1018° au refroidissement quand la température maximale de chauffage avait été inférieure à 1343°. Il semble que la proportion de A dans les mélanges biphasés A + $\alpha\text{C}_3\text{P}$ influe sur la température de la transition α/β de C_3P .

A température supérieure à 1200°, pour l'orthophosphate de calcium, nous retrouvons au chauffage les transformations α'/α à $1408 \pm 4^\circ$ et à α''/α' à $1434 \pm 4^\circ$. Au refroidissement, par contre, une seule transformation est observée à $1408 \pm 4^\circ$. Pour les mélanges au chauffage, il semble que l'on ait deux paliers très proches l'un de l'autre à $1339 \pm 2^\circ$ et à $1343 \pm 2^\circ$. Le premier, observé pour des compositions en R allant de 11 à 20%, correspond à la formation eutectoïde d'une solution isomorphe de $\alpha'\text{C}_3\text{P}$ à partir de αR et de A. La deuxième correspondrait à la décomposition péritectoïde de la phase A en deux solutions solides isomorphes respectivement de $\alpha\text{C}_3\text{P}$ et de $\alpha'\text{C}_3\text{P}$ pour une composition en R de 10% environ.

Dans certains cas, au chauffage, il semble que l'on ne mette en évidence que la décomposition de la phase A à 1339° sans formation de la phase α' normalement observée à cette température. La décomposition de A correspondrait alors à la réaction péritectoïde $A \rightarrow \alpha\text{C}_3\text{P} + \alpha\text{Rss}$.

Au refroidissement, on ne retrouve qu'un seul palier à $1336 \pm 2^\circ$ correspondant à la formation de A et l'ensemble des lignes de solvus est décalé vers l'orthophosphate de calcium.

Un regroupement des résultats montre la complexité du système (tableau 1). L'association de résultats obtenus au chauffage et au refroidissement, l'apparition ou la disparition d'accidents en fonction des traitements thermiques, la confrontation avec l'examen des phases aux rayons X nous amènent à proposer la superposition de plusieurs diagrammes (fig. 7a et b).

On distingue un diagramme d'équilibre stable obtenu au chauffage (fig. 7a, tracé —) et plusieurs diagrammes métastables au refroidissement (fig. 7b, tracés -·-·- et - - -). Ces métastabilités semblent liées non seulement à la cinétique de refroidissement mais aussi à la température maximale atteinte au cours du chauffage précédant le refroidissement. C'est ainsi que tant que la température de décomposition péritectoïde de la phase A n'a pas été dépassée (1343°), la limite de solubilité de $\alpha\text{C}_3\text{P}$ dans A métastable est le prolongement de la limite de solubilité de $\alpha\text{C}_3\text{P}$ dans A stable (fig. 7b, tracé -·-·-). Par contre, si le mélange a été chauffé au-delà de 1343° , la précipitation péritectoïde de A est retardée et le domaine d'existence de cette phase est décalé vers l'orthophosphate de calcium (fig. 7b, tracé - - -).

A chacun de ces diagrammes correspond une température d'invariant différente pour les équilibres liés à la transition α/β de l'orthophosphate de calcium et pour les décompositions eutectoïdes métastables de la phase A.

Pour ces derniers paliers, il semble qu'un refroidissement lent ($100^\circ/\text{h}$) fasse évoluer les mélanges de composition supérieure à 40% de R dans le diagramme stable (—) puis dans son prolongement métastable (-·-·-) et l'invariant se situerait à 829° .

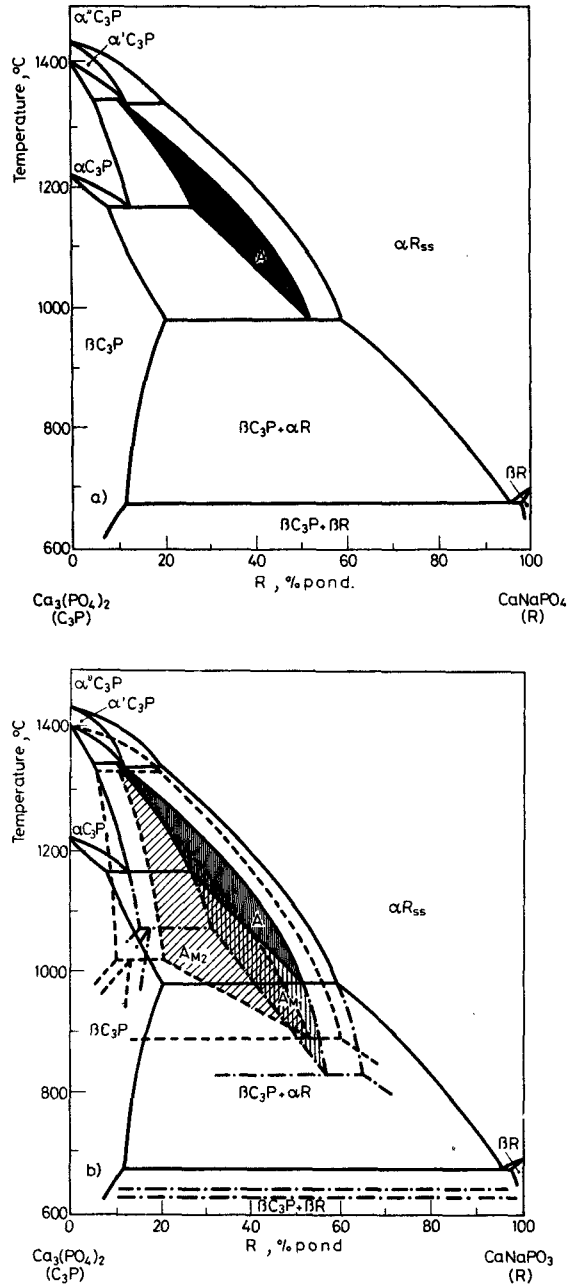


Fig. 7 a) Diagramme de phase stable du système. b) Diagramme de phase complet du système $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 . ——— diagramme stable, - - - diagramme métastable 1 (lié à la cinétique de refroidissement), - · - · - diagramme métastable 2 (lié à la germination croissante): ▨ domaine d'existence de A stable, ▩ domaine d'existence de A métastable 1, ▧ domaine d'existence de A métastable 2

Un refroidissement rapide (900°/h) provoque un retard à la cristallisation de A et le mélange évolue alors dans un diagramme métastable indépendant (— — —) pour lequel la décomposition eutectoïde de A se situerait alors à 890°.

Enfin, aux températures élevées, selon le cas, la réaction de formation de la solution solide isomorphe de α' C₃P peut ne pas avoir lieu; certains auteurs ne la mentionnent pas [3, 5, 6].

Dans tout les cas, les effets cinétiques ne sont pas seuls à intervenir et le rôle des impuretés reste à définir.

Conclusion

En Conclusion, la superposition de deux diagrammes d'équilibres métastables au diagramme des équilibres stables du système Ca₃(PO₄)₂—CaNaPO₄ permet de préciser les différentes évolutions des équilibres solide—solide.

Si on chauffe les mélanges au-delà de la décomposition péritectoïde de A ($A \rightarrow \alpha$ C₃P + α' C₃P à 1343°) et au-delà de la transition α' C₃P \rightarrow α Rss (solution solide continue correspondant à la dissolution de sodium dans α'' C₃P), au refroidissement lorsque la phase α' C₃P n'apparaît pas, une phase A métastable se forme suivant la réaction péritectoïde: α Rss_{méta1} + α C₃P_{méta1} \rightarrow A_{méta1} à 1336°.

A_{méta1} possède un domaine d'existence différent de celui de A stable et se décompose à 890° suivant la réaction eutectoïde: A_{méta1} \rightarrow β C₃P_{méta1} + α Rss_{méta1}.

Par contre, si au chauffage la phase A n'a pas été totalement décomposée ou si la phase α' C₃P n'a pas été totalement transformée en α Rss, au refroidissement, la phase A stable se manifeste. Aux basses températures, la décomposition eutectoïde de cette phase n'apparaît que de façon métastable à 829°: A_{méta2} \rightarrow β C₃P_{méta2} + α Rss_{méta2}.

Le comportement des mélanges de phosphates de calcium et de sodium peut être ainsi mieux compris en fonction de leur passé thermique, des vitesses de refroidissement et de la pureté des produits de départ.

Bibliographie

- | | |
|---|--|
| 1 A. Ando et S. Matsuno, Soc. Chim. Jap., 41 (1968) 342. | 4 D. Vincent et A. Sebaoun, J. Thermal Anal., 20 (1981) 419. |
| 2 J. Berak et T. Znamierowska, Ann. Soc. Chim. polonorum, 47 (1973) 1137. | 5 J. H. Welch et W. Gutt, J. Chem. Soc., 874 (1961) 4442. |
| 3 R. N. Nurse, J. H. Welch et W. Gutt, Nature, 182 (1958) 1230. | 6 B. Dickens, L. W. Schroeder et W. E. Brown, J. Solid State Chem., 10 (1974) 232. |

Zusammenfassung — Fest \rightleftharpoons fest Gleichgewichte des binären Systems Ca₃(PO₄)₂—CaNaPO₄ wurden untersucht. Verschiedene Diagramme wurden für dieses System vorgeschlagen. Diese Unterschiede beziehen sich auf die Grenzen des Existenzbereiches einer nichtstöchiometrischen,

hochtemperaturstabilen Phase (Phase A), die sich beim Abkühlen nach einer eutektoiden Reaktion zersetzt; sie können durch die Existenz von zwei dem stabilen Diagramm überlagerten metastabilen Gleichgewichtsdigrammen erklärt werden. Diese metastabilen Zustände hängen sowohl von der Abkühlungsgeschwindigkeit als auch von den vor dem Abkühlen erreichten maximalen Temperaturen ab.

Резюме — Для двойных систем $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2-\text{CaNaPO}_4$ изучено равновесие типа твердое состояние — твердое состояние. Для этой системы предложены различные диаграммы. Эти различия обусловлены пределами существования поля нестехиометрической фазы /фаза A/, представляющей высокотемпературную устойчивость, и каким-либо эвтектическим разложением во время охлаждения, и которые могут быть объяснены наличием двух равновесных метастабильных диаграмм, накладывающихся на диаграмму стабильного состояния. Метастабильные состояния зависят как от скорости охлаждения, так и от максимума температур, достигнутых перед охлаждением.