

TRANSITIONS SOLIDE–SOLIDE DANS LE SYSTEME CaO–Na₂O–P₂O₅ SOUS-SYSTEME Ca₃(PO₄)₂–CaNaPO₄ Etude par diffraction de rayons X à température variable

*J. M. Millet**, *A. Sebaoun*** et *G. Thomas****

* LABORATOIRE DE PHYSICO-CHEMIE MINERALE II, ASSOCIEE AU C.N.R.S. n° 116, UNIVERSITE LYON I, 43 BD DU 11 NOVEMBRE 1918, 69622 VILLEURBANNE CEDEX, ** LABORATOIRE DE CHIMIE MARINE ET DE PHYSICO-CHEMIE MINERALE, UNIVERSITE DE TOULON ET DU VAR, CHATEAU SAINT-MICHEL, 83130 LAGARDE, *** DEPARTEMENT DE CHIMIE-PHYSIQUE DES PROCESSUS INDUSTRIELS, ENS MINES DE ST-ETIENNE, 158 CRS FAURIEL, 42023 SAINT-ETIENNE CEDEX, FRANCE

(Reçu le 15 novembre 1983)

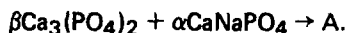
The phase diagram of solid–solid equilibria in the system Ca₃(PO₄)₂–CaNaPO₄ has been studied by thermal analysis. The results are confirmed by X-ray diffraction at different temperatures. This study was limited to that of mixtures in a temperature range determined by previous results. The present work confirms the existence of two metastable diagrams which are superimposed on the stable diagram.

The experimental conditions leading to the formation of the metastable phases on cooling (cooling rate and highest temperature reached before cooling) and to the different types of metastability were determined from the differential X-ray diffraction spectra.

L'établissement du diagramme de phase des équilibres solide–solide du système Ca₃(PO₄)₂–CaNaPO₄ par analyses thermiques directe et différentielle couplées a fait l'objet d'une première série d'études [1–3].

Différents diagrammes de phase avaient auparavant été proposés pour ce système [4, 5]. Ces différences, portant sur les limites du domaine d'existence d'une phase non stoechiométrique (phase A) stable à haute température, ont pu être expliquées par la mise en évidence de deux diagrammes métastables pouvant être décrits au refroidissement.

Les résultats d'analyse thermique au chauffage ont permis de tracer le diagramme des équilibres stables du système, présenté sur la figure 1. Dans ce diagramme, la phase A se forme à 980° pour une composition en poids de CaNaPO₄ de 50% environ, selon la réaction eutectoïde:



Son domaine d'existence (■) évolue en température et composition; il s'appuie sur un palier à 1167° correspondant à la transformation eutectoïde:



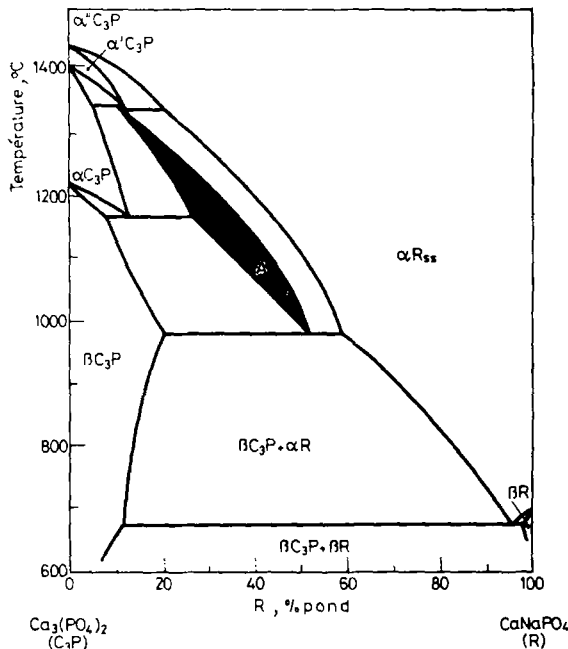
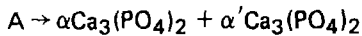


Fig. 1 Diagramme de phase des équilibres stables du système $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 (établi au chauffage) domaine d'existence stable de la phase A

La phase A se décompose à 1343° selon la réaction péritectique:



A plus haute température, on observe une solution solide, αR_{ss} , continue de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (noté C_3P) à CaNaPO_4 (noté R).

Au refroidissement, les résultats d'analyse thermique mettent en évidence deux diagrammes métastables M_1 et M_2 (fig. 2: M_1 tracé - · - · - ·, M_2 tracé - - - -).

Lorsque les mélanges sont chauffés à une température inférieure à celle correspondant à la dissolution totale de A dans αR_{ss} ou de $\alpha'\text{C}_3\text{P}$ dans αR_{ss} , ils évoluent au refroidissement dans le diagramme stable (—) puis dans son prolongement métastable M_1 (- · - · -) dans lequel A_{M_1} (\square) se décompose à 829° .

Par contre, si les mélanges sont chauffés au delà de ces solvus, ils évoluent au refroidissement dans le diagramme métastable M_2 (- - - -). Ce diagramme métastable, lié à l'absence de la germination-croissance de la phase $\alpha'\text{C}_3\text{P}$, est totalement différent du diagramme stable et de son prolongement métastable. La phase métastable A_{M_2} (ω) se décompose à 890° .

Pour les mélanges ne titrant pas plus de 20% en poids de R, seule l'influence de la température maximale atteinte avant le refroidissement intervient sur le choix du type de diagramme métastable. Pour les mélanges titrant plus de 20% en poids de R (dans le

cas d'un refroidissement à partir de αR_{ss}) la vitesse de refroidissement pourra aussi intervenir:

- un refroidissement lent fait évoluer les mélanges dans le diagramme stable puis dans son diagramme métastable 1 ($V_{ref} < 450^\circ \text{ h}^{-1}$),
- un refroidissement rapide fait évoluer les mélanges dans le diagramme métastable 2 ($V_{ref} > 450^\circ \text{ h}^{-1}$).

Nous allons montrer dans ce travail que ces résultats obtenus par analyse thermique peuvent être confirmés par diffraction de rayons X à température variable, technique qui nous permet de montrer l'existence des phases métastables et d'en différencier les domaines thermiques.

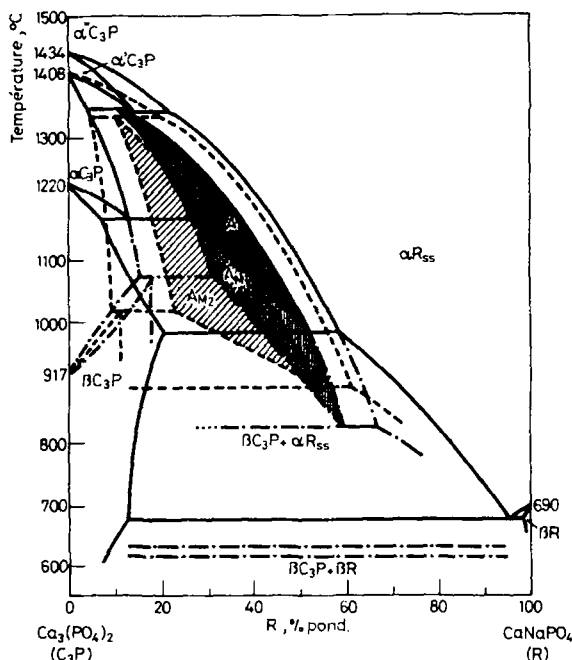


Fig. 2 Diagramme de phase d'ensemble des équilibres solide-solide du système $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 . ——— diagramme stable, - - - - diagramme métastable 2, - · - · - diagramme métastable 1, ■ domaine d'existence de A stable, □ domaine d'existence de A métastable 1 (A_{M1}), ▣ domaine d'existence de A métastable 2 (A_{M2}) pour les 2 paliers à 623 et 633° observés au refroidissement; le type de métastabilité auquel ils correspondent n'a pu être précisé [8]

Dispositif et techniques expérimentales

1) Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé, déjà décrit dans la littérature [6], comprend les appareils suivants:

- un ensemble de diffraction de Rayons X Siemens, avec générateur K810, goniomètre D500, électronique de comptage NIM,
- une chambre haute température Anton-Paar, équipée d'un ruban chauffant et d'un porte-échantillon en platine, avec mesure de température et régulation par thermocouple en platine-platine rhodié; l'élément chauffant en platine rhodié à 10% permet d'atteindre une température de 1500° en atmosphère oxydante. Les fenêtres assurant le passage des rayons X, tout en maintenant l'étanchéité de l'enceinte chauffée, sont en béryllium recouvert d'un vernis à vide (épaisseur totale 1/2 mm),
- un régulateur de température P.I.D., commandé par un calculateur (construit spécialement par Siemens) avec un afficheur de température Chauvin-Arnoux,
- un système d'exploitation Siemens "Daco Plus", construit autour d'un calculateur DEC PDP 11/23, avec mémoires périphériques par disques souples et téléimprimeur LA 36.

La pilotage du goniomètre (positionnement du moteur pas à pas, comptage d'impulsions) de la chambre haute température et l'acquisition de la température affichée sont effectués par des sous-programmes inclus à la bibliothèque du système. Ces routines sont appelées par l'utilisateur à partir de programmes d'application en Fortran écrits dans ce but: ceci permet d'imprimer directement des résultats sélectionnés et de modifier les conditions de mesure en fonction des résultats observés.

Le logiciel permet l'obtention d'un cliché X à partir de quatre paramètres: angles initial et final du cliché, pas d'exploration et temps de comptage. L'exploitation des résultats comprend:

- l'évaluation du fond continu, la recherche des pics et l'impression des angles de Bragg, distances réticulaires et intensités des différents pics.

Une série de tels clichés peut être obtenue de façon automatique en programmant la température de la chambre. On peut ainsi:

- soit fixer une température et effectuer une série de clichés successifs identiques de façon à suivre la cinétique d'évolution d'un produit,
- soit effectuer une série de clichés à différentes températures comme le montre la figure 3. Ces clichés peuvent être pris après avoir soumis les échantillons à des parcours thermiques semblables à ceux utilisés en analyse thermique.

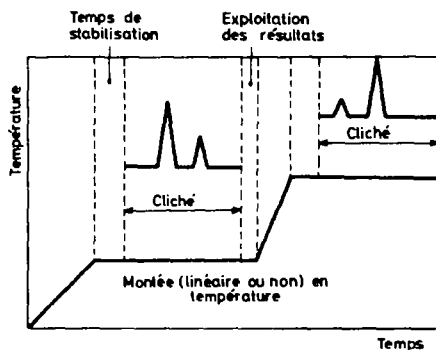


Fig. 3 Séquence de mesure

Dans les deux cas, les différents clichés peuvent être stockés sur disque, grâce à un programme déterminé, en vue de traitement et d'impression ultérieurs.

2) Conditions expérimentales

Les produits utilisés pour la préparation des échantillons sont du phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PROLABO RP) et du phosphate trisodique Na_3PO_4 obtenu par déshydratation à 400° de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (PROLABO R.P.).

L'échantillon en poudre fine (granulométrie $< 50 \mu\text{m}$) est placé sur le porte-échantillon en platine. L'ajout, sur celui-ci d'une goutte d'acétone permet d'uniformiser la répartition de l'échantillon et d'éviter une orientation préférentielle des grains toujours possible lors des dépôts.

La radiation K_α du cuivre est sélectionnée grâce à un monochromateur arrière en graphite (les angles des fentes d'analyse sont respectivement de 1° et 1° pour le faisceau incident, de 1° et $0^\circ 15$ pour le faisceau réfléchi).

L'analyse s'effectue de 20 à 40° (2θ). Le pas est de 0.04° (2θ); le temps de comptage de 10 secondes. Les échantillons sont analysés en atmosphère normale.

3) Traitement des données

Les comptages bruts enregistrés sont stockés dans les fichiers et traités selon différents programmes. Ces programmes permettent pour un même spectre:

- de repérer les positions angulaires correspondant au maximum des pics ($\pm 0.04^\circ$ (2θ));
- de calculer les d_{hkl} correspondant à chacun de ces pics;
- d'étalonner en surface les pics par rapport au pic de plus grande intensité;
- de tracer, après déduction du fond continu, le spectre normé sur une table traçante.

Un programme particulier a permis, après traitements des données brutes, d'établir un spectre différentiel. Dans ce cas, on compare deux spectres: s'ils sont identiques, aucun pic n'apparaîtra sur le spectre différentiel; s'ils sont différents, les pics propres à chacun des spectres apparaîtront avec une intensité positive ou négative suivant qu'ils appartiennent à l'un ou à l'autre des spectres comparés (fig. 4a).

Si les spectres ne se différencient que par une variation de position angulaire de leurs pics, on observera sur le spectre différentiel des "double-pics" (2 pics d'intensité inverse décalés). Le décalage entre les sommets de ces deux pics correspond au déplacement angulaire (fig. 4b).

L'utilisation de tels spectres nous a permis de mieux visualiser des phénomènes observés et de mettre en évidence l'influence de la variation de différents paramètres (température, temps de maintien en isotherme, composition) sur les changements affectant les phases en équilibre stable ou métastable.

Pour les spectres différentiels, la nomenclature suivante a été utilisée:

au chauffage, la lettre C est utilisée suivie de la température ($^\circ\text{C}$);

au refroidissement, la lettre R est utilisée, suivie également de la température ($^\circ\text{C}$);

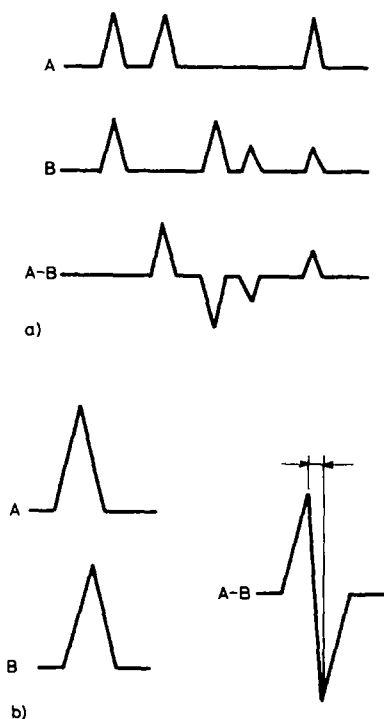


Fig. 4 Schéma illustrant le principe des spectres différentiels

exemple R906—C907 représente la différence du spectre établi à 906° au refroidissement, et du spectre établi à 907° au chauffage.

Resultats

Afin de confirmer l'existence de deux diagrammes métastables qui se superposent au diagramme stable, une étude systématique du binaire aurait été trop longue. Nous avons donc préféré limiter l'étude à celle de deux mélanges (de composition 17 et 50% de R), dans des domaines de température déterminés, susceptibles de nous donner le plus d'informations possible.

La phase A cristallise dans un système hexagonal comme $\alpha R(a', c')$ et correspond à une surstructure de αR avec comme paramètres: $a = 21.33 \text{ \AA}$ (soit $4 \times a'$) et $c: 21.63 \text{ \AA}$ (soit $3 \times c'$) [1]. Les principales raies de A et de αR sont donc confondues. Ceci n'a pas permis, dans le cadre de ce travail, une étude cinétique satisfaisante des décompositions de A_{M_1} de A_{M_2} , respectivement entre 980 et 829° et 980 et 890°, lors du retour à des équilibres plus stables. L'indexation des pics observés est en accord avec les résultats de la bibliographie [4, 7]. Elle est présentée pour les différents

mélanges dans les tableaux 1, 2, 3 et 4. Les intensités relatives en surface des différentes phases n'ont pu être présentées séparément à cause des chevauchements des raies.

Etude de l'échantillon contenant 50% en poids de CaNaPO_4

Différents spectres de diffraction sont établis à intervalles de températures constants, lors d'un chauffage à la vitesse de 300° h^{-1} jusqu'à 1165° . Au cours du re-

Tableau 1 Indexation des raies observées sur un spectre établi à 992°C au refroidissement (R992) correspondant à la phase A et comparaison avec les résultats de Ando et Matsuno sur un même échantillon trempé à partir de 980°C (d_{hkl}^*)

$2\theta^\circ$, obs	d_{hkl} , Å	d_{hkl}^* , Å	I/I_0^*	hkl	I/I_0
22.74	3.910	3.892	70	403	34
25.88	3.442	3.445	40	421	12
26.76	3.331	3.323	20	422	2
29.68	3.009	2.993	10	226	7
30.22	2.957	2.938	20	424	< 1
30.86	2.897	2.845	100	406	100
33.60	2.667	2.666	80	440	57
39.62	2.274	2.199	20	803	31

Tableau 2 Indexation des raies observées sur un spectre établi à 731°C après chauffage à partir de la température ambiante, d'un échantillon contenant 50% de R correspondant aux phases $\beta\text{C}_3\text{P}$ et αR

$2\theta^\circ$, obs	d_{hkl} , Å	$hkl(\beta\text{C}_3\text{P})$	$hkl(\alpha\text{R})$	I/I_0
21.86	4.065	204		8
22.78	3.903		101	35
24.44	3.642		002	8
25.86	3.445	1010		9
27.74	3.215	214		8
29.66	3.011	300		8
30.88	2.895	2010		} 100
31.12	2.873		102	
31.66	2.826	217		2
32.32	2.769	218		9
32.96	2.717	306		13
33.46	2.678		110	72
34.22	2.620	220		21
34.96	2.566	223		< 1
35.46	2.531	2110		11
37.10	2.423	2111, 226		3
37.50	2.396	315		< 1
38.82	2.319		201	< 1
39.56	2.278	1016		11

Tableau 3 Indexation des raies observées sur un spectre établi à 1235°C d'un échantillon contenant 17% de R correspondant à la phase $\alpha\text{C}_3\text{P}$

$2\theta^\circ$, obs	d_{hkl} , Å	$hkl(\alpha\text{C}_3\text{P})$	I/I_0
22.82	3.896	202	83
23.28	3.814	241	< 1
23.76	3.743	132	< 1
24.18	3.680	151, 222	19
29.96	2.982	510	3
30.58	2.923	402, 023	100
		441, 170	
33.96	2.638	043, 352	< 1
34,38	2.608	080	42

Tableau 4 Indexation des raies observées sur un spectre établi à 1100°C après chauffage à partir de la température ambiante d'un échantillon contenant 17% de R, correspondant aux deux phases $\beta\text{C}_3\text{P}$ et A

Sur les spectres 5 et 7 on note: la raie $211\bar{0}$ de $\beta\text{C}_3\text{P}$ pour $2\theta = 35.76^\circ$ ($d_{hkl} = 2.509$)

la raie 311 de $\beta\text{C}_3\text{P}$ pour $2\theta = 35.91^\circ$ ($d_{hkl} = 2.501$)

Sur les spectres 8, 9 et 10, on note: la raie 315 de $\beta\text{C}_3\text{P}$ pour $2\theta = 37.84^\circ$ ($d_{hkl} = 2.374$)

$2\theta^\circ$, obs	d_{hkl} , Å	$hkl(\beta\text{C}_3\text{P})$	$hkl(\text{A})$	I/I_0
20.28	4.378	202		4
21.36	4.101	108		< 1
21.80	4.076	204		4
22.68	3.920		403	< 1
25.52	3.490	$10\bar{1}0$	421	22
25.80	3.587	212		< 1
26.46	3.368		422	3
27.08	3.287	119, 208		< 1
27.66	3.225	214		35
29.54	3.023	300	226	12
30.74	2.908	$20\bar{1}0$	424, 406	100
32.20	2.779	$2\bar{1}8$		20
33.00	2.714	306		10
33.64	2.664	$11\bar{1}2$		9
34.18	2.623	$2\bar{2}0$	440	60
35.20	2.549	223		7
37.02	2.427	$211\bar{1}$, 226		< 1
39.18	2.299	$10\bar{1}6$		} 8
39.36	2.287		803	

froidissement effectué à la même vitesse, des spectres sont ensuite obtenus aux mêmes températures (à $\pm 3^\circ$). Ces températures ont été choisies en fonction des résultats de l'analyse thermique: 731, 818, 907, 992, 1082 et 1165°. L'échantillon devrait évoluer au cours du chauffage de 731 à 1165° dans les domaines de phase successifs: $\beta\text{C}_3\text{P} + \alpha\text{Rss}$, A, A + αRss , αRss , puis au refroidissement, étant donné la vitesse d'évolution

relativement lente ($300^{\circ} \text{ h}^{-1}$) dans les domaines αR_{ss} , $\alpha R_{ss} + A_{M_1}$, A_{M_1} , $A_{M_1} + \beta C_3P_{M_1}$, $\beta C_3P_{M_1} + \alpha R_{ss}$. Les spectres obtenus au chauffage (fig. 5) et au refroidissement (fig. 6) confirment cette évolution.

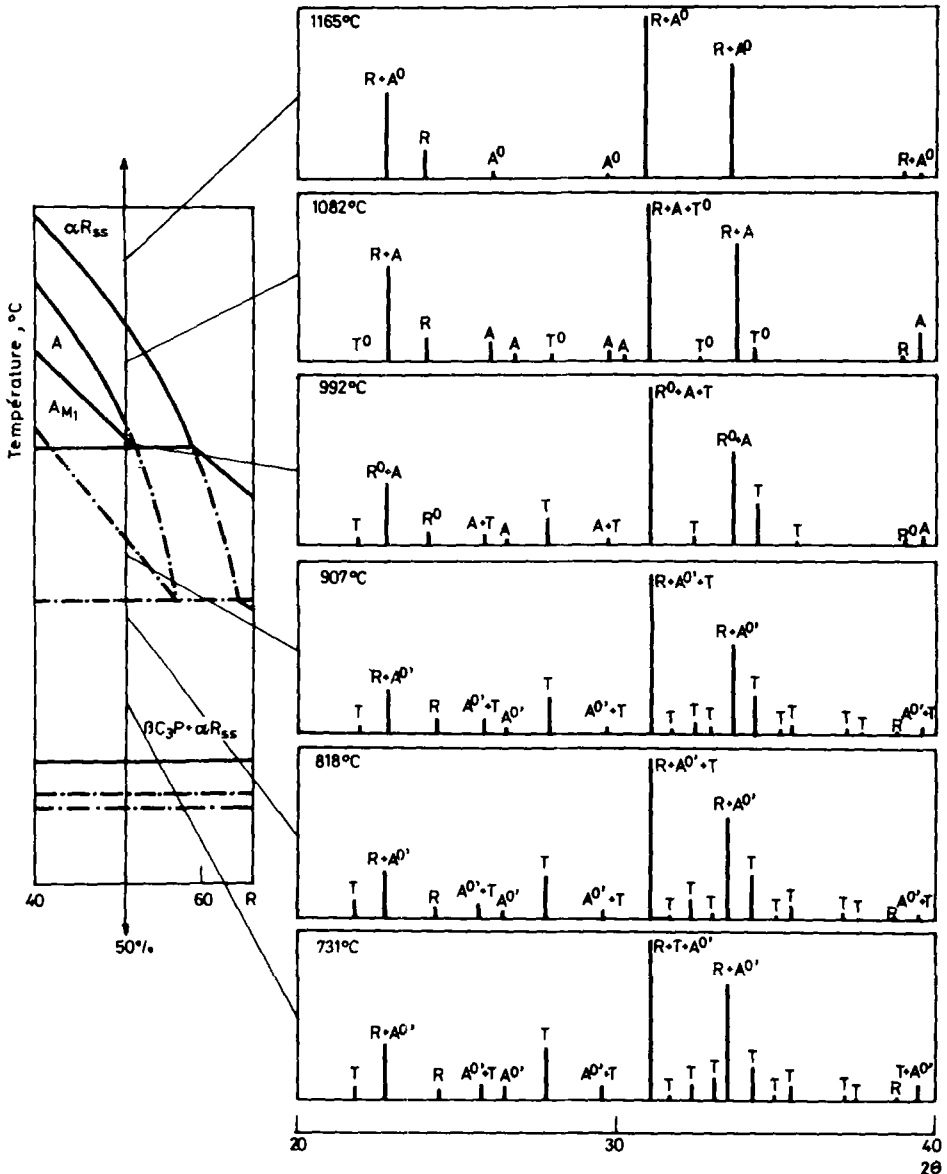


Fig. 5 Spectres de diffraction de Rayons X d'un échantillon contenant 50% de R au chauffage. A: phase A, T: phosphate tricalcique (C_3P), R: sol. sol. αR_{ss} . Les phases du diagramme métastable 1 sont affectées du caractère '. Les phases résiduelles sont affectées du caractère °. Les phases du diagramme métastable 2 sont affectées du caractère ''

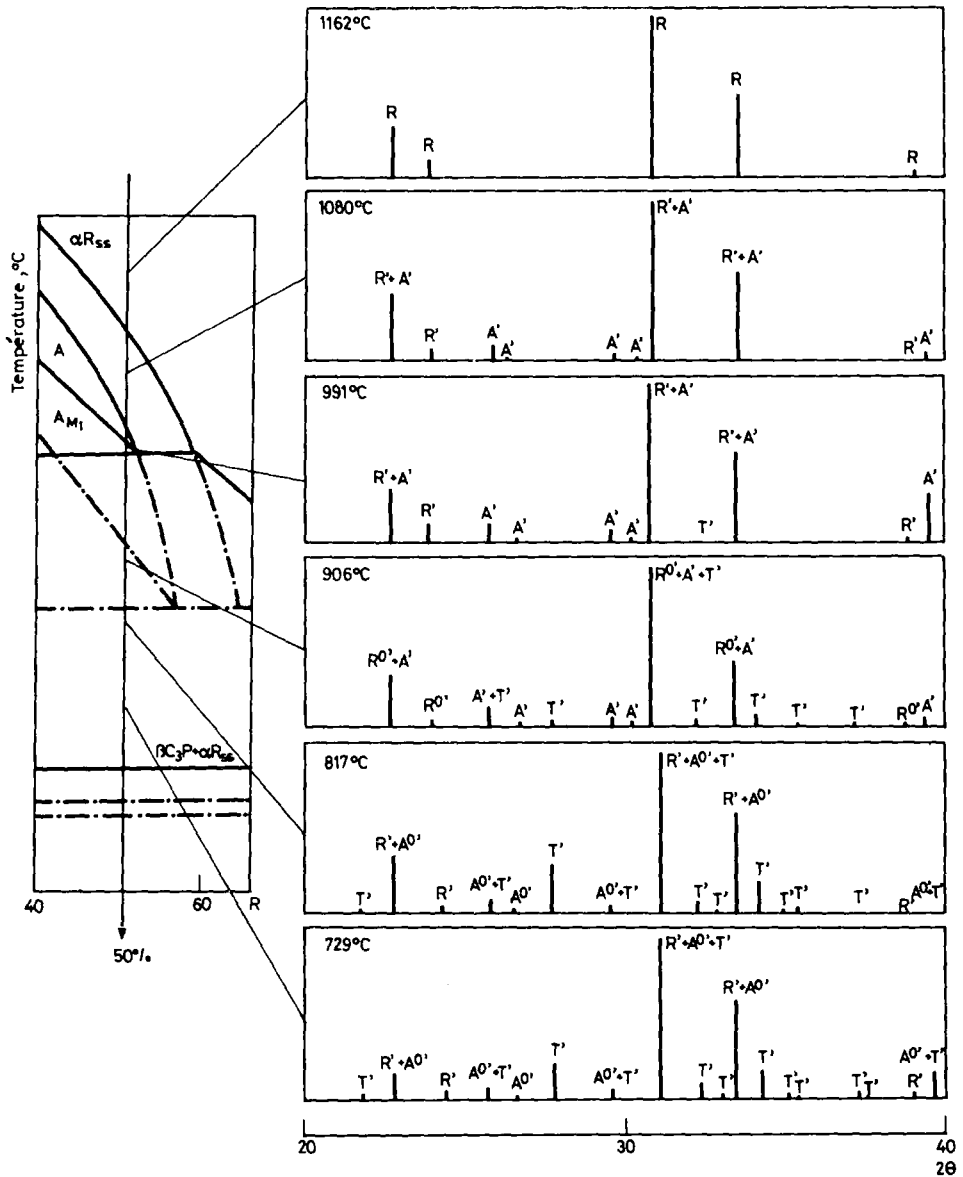


Fig. 6 Spectres de diffraction de Rayons X d'un échantillon contenant 50% de R au refroidissement

Le spectre différentiel R906-C907 (spectre 1; fig. 7) montre bien l'existence de la phase A_{M1} au refroidissement, à l'état métastable à 907°.

Le spectre différentiel R817-R906 (spectre 2; fig. 8) permet de situer la décomposition de la phase A_{M1} entre 906 et 817°. Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus par analyse thermique qui montrent que cette décomposition a lieu à 829°.

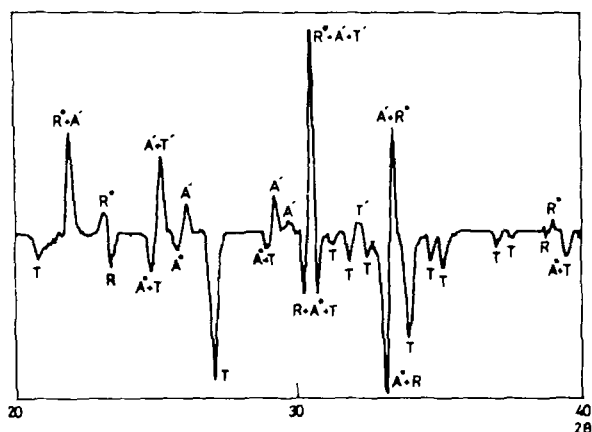


Fig. 7 Spectre 1 différentiel R906-C907

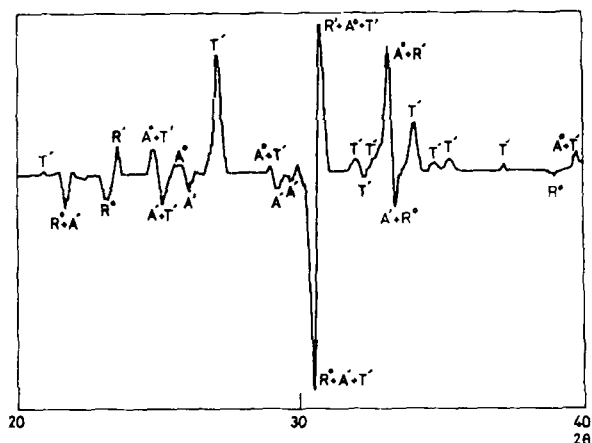


Fig. 8 Spectre 2 différentiel R817-R906

On remarque que la phase A n'a pas totalement disparu à 817° et peut être mise en évidence en très petite quantité jusqu'à la température ambiante.

Etude de l'échantillon contenant 17% en poids de CaNaPO_4

Le mélange choisi est étudié entre 1000 et 1250° , intervalle de température dans lequel on rencontre au chauffage un palier eutectoïde à 1167° qui devient, au refroidissement, un palier péritectoïde à 1072° ou à 1018° suivant le diagramme métastable dans lequel le mélange évolue (fig. 2).

L'échantillon est dans un premier temps chauffé à 1100° à 300°h^{-1} . Son spectre de diffraction de Rayons X est établi. Il devrait montrer la présence de 2 phases $\beta\text{C}_3\text{P}$ et A (fig. 9). Ceci correspond bien à ce qui est observé sur le spectre 3 (fig. 10). L'échantillon est ensuite chauffé de 1100° à 1235° à la même vitesse. A cette tem-

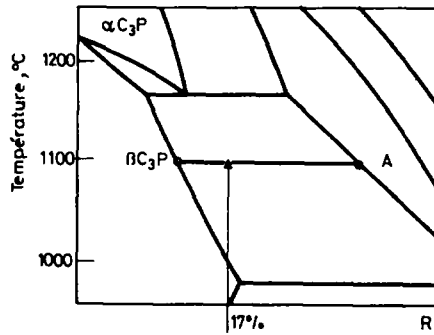


Fig. 9 Localisation des phases mises en évidence sur le spectre 3 (fig. 10)

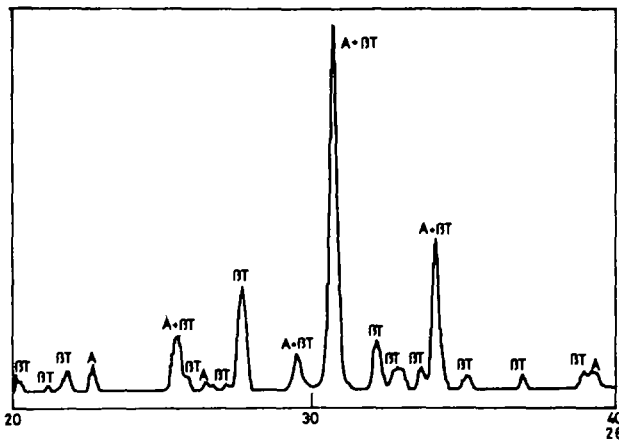


Fig. 10 Spectre 3

pérature, son spectre de diffraction devrait présenter les raies des espèces stables $\alpha\text{C}_3\text{P}$ et A (fig. 11), ce qui est effectivement observé sur le spectre 4 (fig. 12).

Ce premier spectre, établi à 1235° montre la présence d'un peu de $\beta\text{C}_3\text{P}$ résiduel. Celui-ci disparaît sur un deuxième spectre pris plus tard, la réaction $\beta\text{C}_3\text{P} + \text{A} \rightarrow \alpha\text{C}_3\text{P}$ étant alors complètement terminée. On constate, sur ces spectres, pour la phase A un déplacement des raies de diffraction vers les grands angles.

Ce déplacement correspond à la résultante de deux phénomènes: la variation de composition de A saturée en C_3P (β puis q) et la dilatation thermique. Celle-ci provoque, quand la température augmente, un déplacement des raies vers les petits angles. Or, le déplacement résultant observé s'effectue vers les grands angles. Il y a donc forcément variation importante de la composition de A saturée en C_3P . Cet effet semble prépondérant, compte tenu du sens et de l'amplitude du déplacement observé.

L'échantillon est ensuite refroidi de 1235 à 1100° (à 300°h^{-1}). Son spectre de diffraction présente alors, dans le diagramme métastable 1 les systèmes de raies de $\alpha\text{C}_3\text{P}_{\text{M}_1}$ et A_{M_1} (fig. 13 et spectre 5: fig. 14).

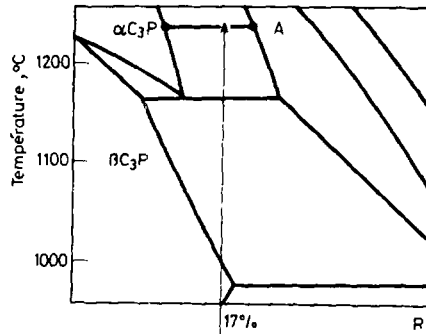


Fig. 11 Localisation des phases mises en évidence sur le spectre 4 (fig. 12)

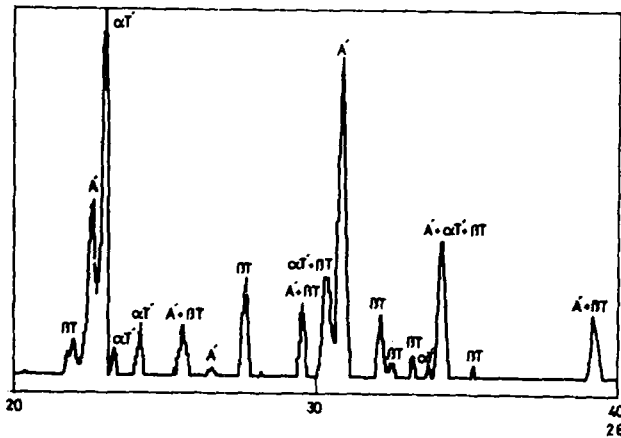


Fig. 12 Spectre 4

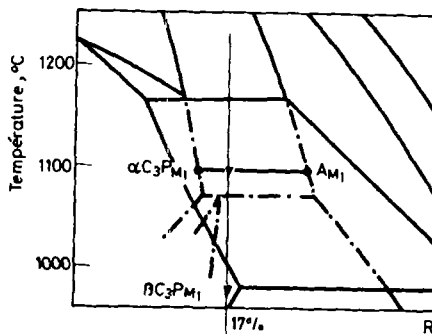


Fig. 13 Localisation des phases mises en évidence sur le spectre 5 (fig. 14)

On note l'apparition de raies d'intensité faible de βC_3P . Sur un deuxième spectre, ces raies augmentent en intensité alors que celles de αC_3P_{M1} diminuent, le retour du mélange à des équilibres plus stables se poursuivant. Les positions angulaires des raies

de A_{M_1} sont pratiquement les mêmes que celles des raies de A à 1235°. On distingue, sur le spectre différentiel C1100-R1100 (spectre 6; fig. 15), la variation des positions angulaires entre A_{M_1} (R1100) et A (C1100), ainsi que la présence de βC_3P avec A (C1100) et de $\alpha C_3P_{M_1}$ avec A (R1100). Ceci confirme bien l'existence du diagramme métastable 1.

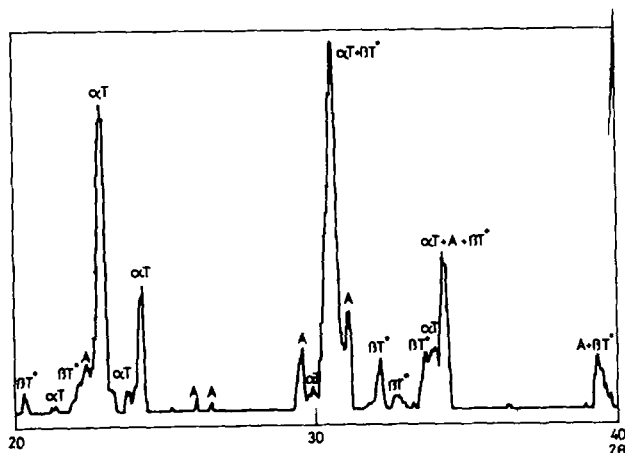


Fig. 14 Spectre 5

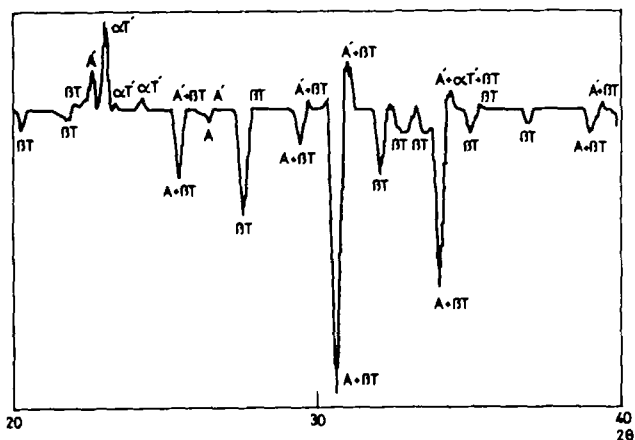


Fig. 15 Spectre 6 différentiel C1100-R1100

Par suite de la réactivité des phosphates sur le platine, l'appareillage utilisé ne nous permettait pas de soumettre l'échantillon à un parcours thermique comportant un chauffage à une température supérieure à 1350°. Ce chauffage aurait permis de faire évoluer, au refroidissement, le mélange dans le diagramme métastable 2, diagramme qui aurait pu être différencié du diagramme métastable 1 par comparaison des positions angulaires des raies des spectres établis à 1100°.

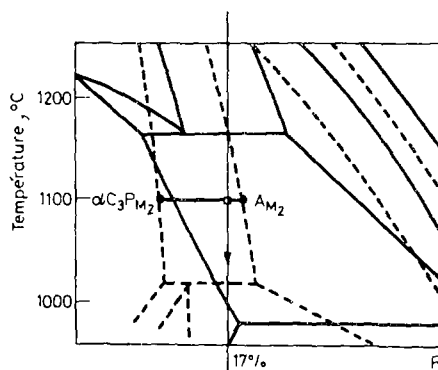


Fig. 16 Localisation des phases mises en évidence sur le spectre 7 (fig. 17)

Nous avons néanmoins simulé cette expérience de la façon suivante: un échantillon a été chauffé jusqu'à 1400° à $300^{\circ} \text{ h}^{-1}$ dans un four à moufle puis refroidi à la même vitesse jusqu'à 1100° , température à laquelle il a été trempé dans l'air liquide (fig. 16). Le spectre de cet échantillon, à température ambiante, met en évidence la présence d'équilibres métastables (spectre 7; fig. 17).

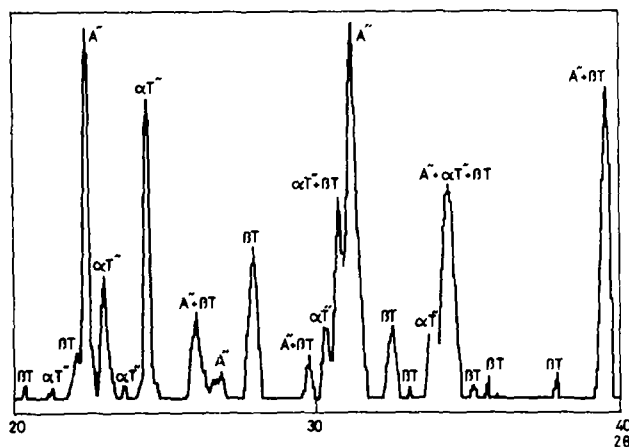


Fig. 17 Spectre 7

On note, par rapport au spectre de diffraction établi après refroidissement, à partir de 1235° , un déplacement des raies de A_M vers les grands angles, ce qui serait cohérent avec l'existence d'une phase A_{M_2} différente de A_{M_1} . Cependant, la contraction de l'échantillon trempé amène un déplacement des raies dans le même sens que celui dû à la variation de composition existant entre A_{M_1} et A_{M_2} (vers les grands angles). Etant donné qu'il est difficile de comparer l'importance respective de ces deux phénomènes sur le déplacement des raies, cette expérience ne permet pas, en toute rigueur, de confirmer l'existence de A_{M_2} .

Une autre expérience a donc été nécessaire. Elle a été faite sur des échantillons de même composition (17%), à température ambiante, après trempé à partir de 1050° .

Les échantillons avaient été préalablement chauffés à 300° h^{-1} jusqu'à 1050 , 1235 et 1400° et évolueraient donc au moment de la trempe respectivement dans les diagrammes stables (fig. 18 □; fig. 19) métastable 1 et métastable 2 (fig. 18 ■ et fig. 20; fig. 18 ● et fig. 21). Les spectres obtenus confirment ces évolutions et permettent de différencier les deux diagrammes métastables 1 et 2.

En effet, à 1050° , au refroidissement, dans le diagramme métastable 1, la réaction $\alpha\text{C}_3\text{P}_{\text{M}_1} + \text{A}_{\text{M}_1} \rightarrow \beta\text{C}_3\text{P}_{\text{M}_1}$ a déjà eu lieu (palier à 1072°) et l'on observe les raies de diffraction des deux phases métastables $\beta\text{C}_3\text{P}_{\text{M}_1}$ et A_{M_1} (spectre 9; fig. 20).

Par contre, à 1050° , dans le diagramme métastable 2, la réaction n'a pas encore eu lieu (palier à 1018°) et on observe les raies de diffraction des deux phases métastables $\alpha\text{C}_3\text{P}_{\text{M}_2}$ et A_{M_2} (spectre 10; fig. 21).

Ces différences apparaissent sur le spectre $\text{R}_{\text{M}_1} 1050 - \text{R}_{\text{M}_2} 1050$ (spectre 11; fig. 22) et confirment bien l'existence de deux diagrammes d'équilibres métastables.

Notons que sur le spectre 9 (fig. 20) est due au fait que la réaction de transfo

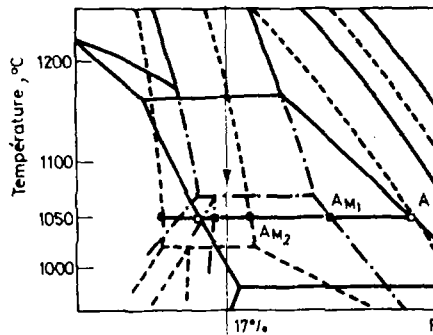


Fig. 18 Localisation des phases mises en évidence sur les spectres 8 □, 9 ■, 10 ●

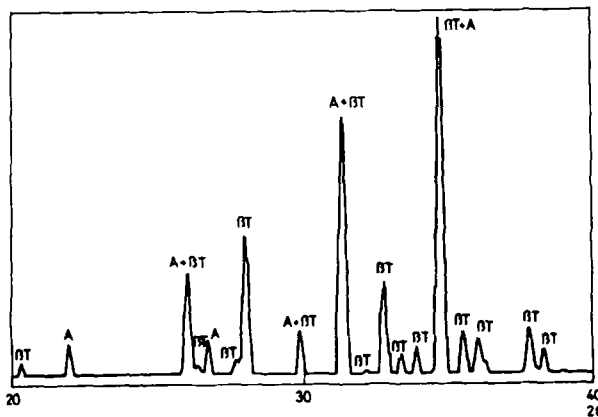


Fig. 19 Spectre 8

inaire n'est pas complètement terminée au moment de la trempe à 1050°. Sur le spectre 10 (fig. 21), on observe également des raies de $\beta\text{C}_3\text{P}$, correspondant, dans ce cas, à un retour des équilibres stables déjà commencé.

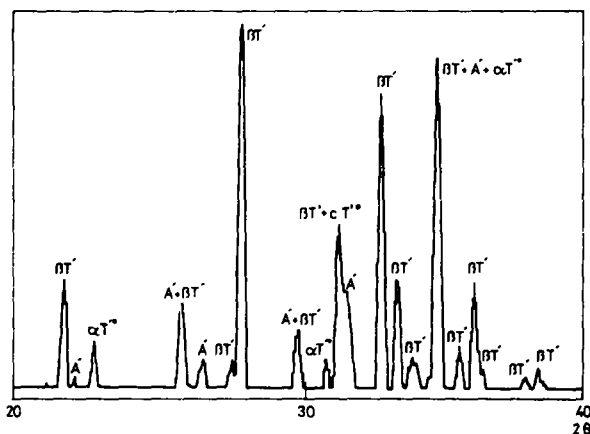


Fig. 20 Spectre 9

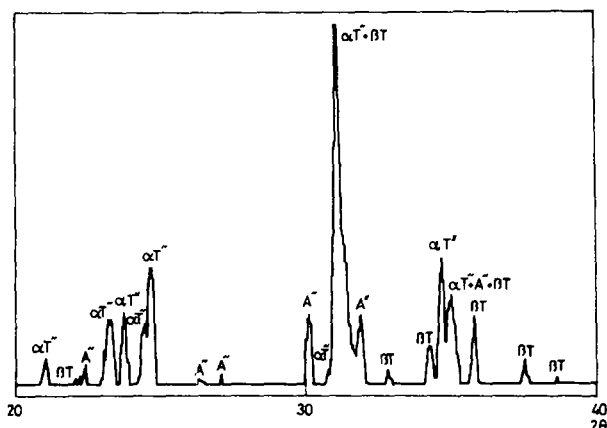


Fig. 21 Spectre 10

Conclusion

L'analyse thermique nous avait permis de délimiter les domaines d'existence de phases stables apparaissant au chauffage et métastables apparaissant au refroidissement. Nous avons pu ainsi tracer l'ensemble des diagrammes de phases stables et métastables du système $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 .

La caractérisation des phases au chauffage, comme au refroidissement après des traitements thermiques bien définis (vitesse de chauffage, température maximale

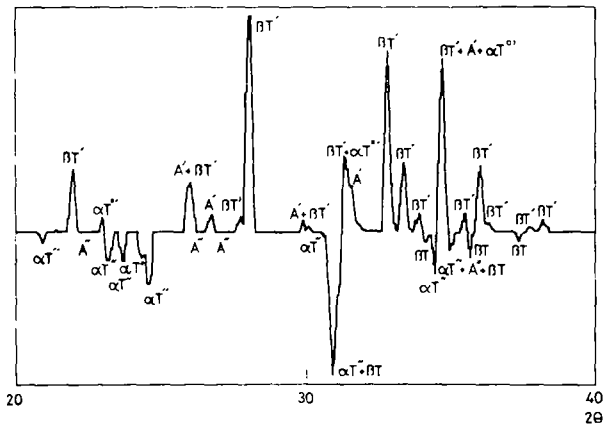


Fig. 22 Spectre 11 différentiel $R_{M_1} 1050 - R_{M_2} 1050$

atteinte, temps de maintien) a pu être obtenue par diffraction de rayons X à température variable programmée.

L'analyse des spectres obtenus dans des conditions analogues à celles adoptées lors de l'étude par ATD a confirmé l'existence, la nature et les conditions d'obtention des phases stables ou métastables (phases A, αC_3P , βC_3P , αR).

Bibliographie

- 1 J. M. Millet, R. Sassoulas et A. Sebaoun, *J. Thermal Anal.*, 28 (1983) 131.
- 2 J. M. Millet et A. Sebaoun, Compte rendu de la 9ème journée d'étude des équilibres entre phases p. 71-6, Barcelone, Avril 1983.
- 3 J. M. Millet et A. Sebaoun, Compte rendu des journées de calorimétrie et d'analyse thermique, La Gaillarde, p. 385-92., Mai 1983.
- 4 J. Ando et S. Matsuno, *Soc. Chim. Jap.*, 41 (1968) 342.
- 5 J. Berak et T. Znamierowska, *Ann. Soc. Chim. polonorum*, 47 (1973) 1137.
- 6 D. Ingrain et G. Thomas, Compte rendu du colloque Rayons X, p. 99, Montpellier, Mai 1981.
- 7 Powder diffraction file compiled by the joint committee on powder, Diffraction Standards, fiches 9-169, 9-169A et 9-348.
- 8 J. M. Millet, Thèse de spécialité, Lyon I, 1983, N° 1299.

Zusammenfassung — Das Phasendiagramm von fest-fest Gleichgewichten im System $Ca_3(PO_4)_2$ – $CaNaPO_4$ wurde thermoanalytisch untersucht. Die Ergebnisse wurden durch bei verschiedenen Temperaturen ausgeführte Röntgendiffraktometrie bestätigt. Die Untersuchung ist auf Gemische in einem auf Grund von Resultaten früherer Versuche gewählten Temperaturbereich beschränkt. In der vorliegenden Arbeit wird die Existenz von zwei dem stabilen Diagramm überlagerten metastabilen Diagrammen bestätigt. Die zur Ausbildung der metastabilen Phasen beim Abkühlen führenden experimentellen Bedingungen (Abkühlungsgeschwindigkeit und vor dem Kühlvorgang erreichte höchste Temperatur) und die verschiedenen Typen der Metastabilität wurden durch differentielle Röntgendiffraktionsspektren bestimmt.

Резюме — С помощью термического анализа изучена в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaNaPO_4 фазовая диаграмма равновесия типа твердое тело-твердое тело. Результаты исследования подтверждены рентгено-дифракционными измерениями, проведенными при различных температурах. Проведенное исследование органичено смесями в температурной области, определенной предыдущими результатами. Подтверждено существование двух метастабильных диаграмм, накладывающихся на устойчивую диаграмму. Экспериментальные условия (скорость охлаждения и наивысшая температура, достигнутая перед охлаждением) привели к получению при охлаждении метастабильных фаз, тип которых был определен рентгеновскими спектрами.