

Structure et Mecanisme de Cristallisation des Produits Obtenus par Hyper-Trempe dans les Systemes BaO · Fe₂O₃ et SrO · Fe₂O₃

J. B. MONTEIL, L. PADEL, ET J. C. BERNIER

Département Science des Matériaux—ERA 679 du CNRS. Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg, B.P. 296/R8—67008 Strasbourg Cedex, France

Received September 12, 1977

Splat cooling applications to the BaO·Fe₂O₃ and SrO·Fe₂O₃ systems are described. The complete study of structural and crystallographic properties is given for several compositions in these systems. The mechanism of the new cristallization after vitrification is explained for these phases. New compounds are formed, so the interest of the method is proved for the study of binary diagrams. Application of these compounds may be possible on the basis of their magnetic properties.

Introduction

Les techniques d'hyper-trempe initiées par Duwez (1) sont de plus en plus appliquées: elles permettent en effet d'obtenir des structures nouvelles, des alliages sursaturés, des phases non cristallisées.

Des essais systématiques ont été entrepris sur les métaux et alliages métalliques (2, 3), mais aussi sur les oxydes ou mélanges d'oxydes (4-6).

Certains composés ont déjà reçu une utilisation: V₂O₅ amorphe comme adjuvant dans les films photographiques (7), les alliages Fe-P-C, Gd-Fe, Co-Gd pour les bulles magnétiques (8). Nos premiers résultats sur les produits hyper-trempés dans le système BaO·Fe₂O₃ ayant été concluants (9), nous avons essayé d'améliorer nos méthodes de préparation et d'approfondir les renseignements obtenus sur ces produits, tout en étendant ces méthodes au système SrO · Fe₂O₃.

Produits de Depart

1. Préparation

Les mélanges sont préparés par réaction à l'état solide des carbonates de baryum ou de

strontium et de l'oxalate de fer. Après un premier traitement thermique à 950°C, qui décompose totalement les carbonates et l'oxalate, les échantillons sont agglomérés sous forme de barreau par compression isostatique et frittés à la température de 1200°C.

2. Données sur les systèmes binaires

(a) BaO·Fe₂O₃

Dans ce système, les compositions préparées figurent au Tableau I.

BaFe₁₂O₁₉ a une structure hexagonale de paramètres $a = 5.888 \text{ \AA}$ et $c = 23.22 \text{ \AA}$ (11); c'est un composé ferrimagnétique, dont les propriétés sont bien connues: l'aimantation σ

TABLE I

COMPOSITIONS TESTED^a

%BaO	45	40 ^b	35	30
%Fe ₂ O ₃	55	60 ^b	65	70

^a Seuls existent dans ce domaine de composition le monoferrite BaFe₂O₄ et l'hexaferrite de baryum BaFe₁₂O₁₉.

^b L'eutectique correspond à la composition 40-60, sa température est 1370°C et il comporte à l'état solide cristallisé 28% d'hexaferrite et 72% de monoferrite (10).

est de 68 uemcgs/g à l'ambiante et la température de Curie est de 450°C.

BaFe₂O₄ lui, est orthorhombique avec $a = 19.05$, $b = 5.390$, et $c = 8.448$ Å, d'après Mitsuda *et al.* (12). Il est signalé antiferromagnétique et il existe plusieurs formes structurales de ce composé: hexagonale ou orthorhombique (13).

(b) SrO·Fe₂O₃

Pour ce système, les compositions molaires suivantes ont été préparées: 45–55 (eutectique) et 35–65. Dans ce domaine de composition existent 2 phases: l'hexaferrite SrFe₁₂O₁₉ et 7SrO·5Fe₂O₃. L'eutectique 45SrO–55Fe₂O₃ à la température 1210°C contient 67% de 7SrO·5Fe₂O₃ et 33% de SrFe₁₂O₁₉ (14). L'hexaferrite de strontium est isomorphe de BaFe₁₂O₁₉, avec $a = 5.568$ Å et $c = 21.99$ Å (11); il est ferrimagnétique. Le composé 7SrO·5Fe₂O₃ est encore de structure inconnue, seuls Brisi et Rolando (15) ont donné les distances interréticulaires d_{hkl} mesurées sur un diagramme de diffraction X correspondant à cette composition, et ses propriétés magnétiques sont inconnues.

3. Contrôle des produits cristallisés de départ

Deux types de contrôle de pureté ont été faits: tout d'abord des diagrammes de diffraction X, puis des mesures d'aimantation en fonction du champ.

(a) BaO·Fe₂O₃

Par diffraction X, nous pouvons constater la présence de BaFe₁₂O₁₉ et de BaFe₂O₄. BaFe₂O₄ est sous forme γ orthorhombique (12), stable à température ambiante mêlée à une seconde forme β' également orthorhombique (13) stabilisée par trempe à l'air après frittage à 1200°C. Il faut également signaler que les paramètres de la phase γ du monoferrite diffèrent légèrement des valeurs relevées dans la bibliographie (12), suivant les compositions dans le diagramme binaire, ce qui peut s'expliquer par des variations de stoechiométrie.

Les mesures d'aimantation en fonction du champ, des échantillons frittés, permettent de constater que les concentrations d'hexaferrite BaFe₁₂O₁₉, dans les mélanges obtenus correspondent bien aux concentrations attendues. Le monoferrite BaFe₂O₄, du fait de sa faible susceptibilité molaire comparée à celle de l'hexaferrite, influe peu sur la valeur de l'aimantation à saturation des mélanges, qui peut être avec une bonne approximation attribuée à BaFe₁₂O₁₉.

(b) SrO·Fe₂O₃

L'étude aux rayons X nous a permis de constater la présence de deux phases seules: SrFe₁₂O₁₉ et 7SrO·5Fe₂O₃.

Les mesures d'aimantation confirment les proportions d'hexaferrite dans ces mélanges.

Produits Hyper-Trempe

1. Préparation

(a) Appareillage

Deux techniques d'hyper-trempe, que nous avons déjà décrites (9), ont été utilisées. Elles consistent à projeter par une onde de choc un échantillon d'oxyde fondu sur un substrat de cuivre froid.

La première utilise l'expulsion des oxydes fondus hors d'un creuset de platine–rhodium chauffé par induction dans un four haute fréquence et percé d'un orifice à sa base. C'est la méthode dite du "canon" ("gun").

Dans la seconde, l'échantillon (barreau fritté) est fondu sous le dard d'un plasma d'Argon et la goutte obtenue est soufflée par une onde de choc, sur le substrat de cuivre refroidi par circulation d'eau.

(b) Triages

Les quantités d'oxydes, obtenus sous forme de fines écailles, sont faibles. Néanmoins, un triage s'impose pour obtenir un échantillon aussi amorphe que possible. Le premier choix est effectué sous binoculaire afin

d'éliminer les particules massives qui vraisemblablement n'ont pas subi une trempe parfaite. Après cette élimination, les écailles sélectionnées sont décollées de la plaque de cuivre et un triage magnétique est effectué à l'aide d'un aimant permanent qui permet la séparation des parties peu ou non magnétiques de celles qui présentent une aimantation.

L'efficacité de ce tri est démontrée par les mesures d'aimantation en fonction du champ, qui comme nous l'avons déjà montré (9),

permettent de distinguer les contributions paramagnétiques et ferrimagnétiques à l'aimantation. Pour les particules non triées de $\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 40-60 il existe entre 1 et 2% de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ "cristallisé" alors que sur les produits triés le pourcentage n'est plus que de 0.3 à 0.4. Dans les deux cas, l'hexaferrite est indécélable aux rayons X. La méthode pourrait être améliorée par un broyage intermédiaire des écailles obtenues qui permettrait un triage plus rigoureux encore.

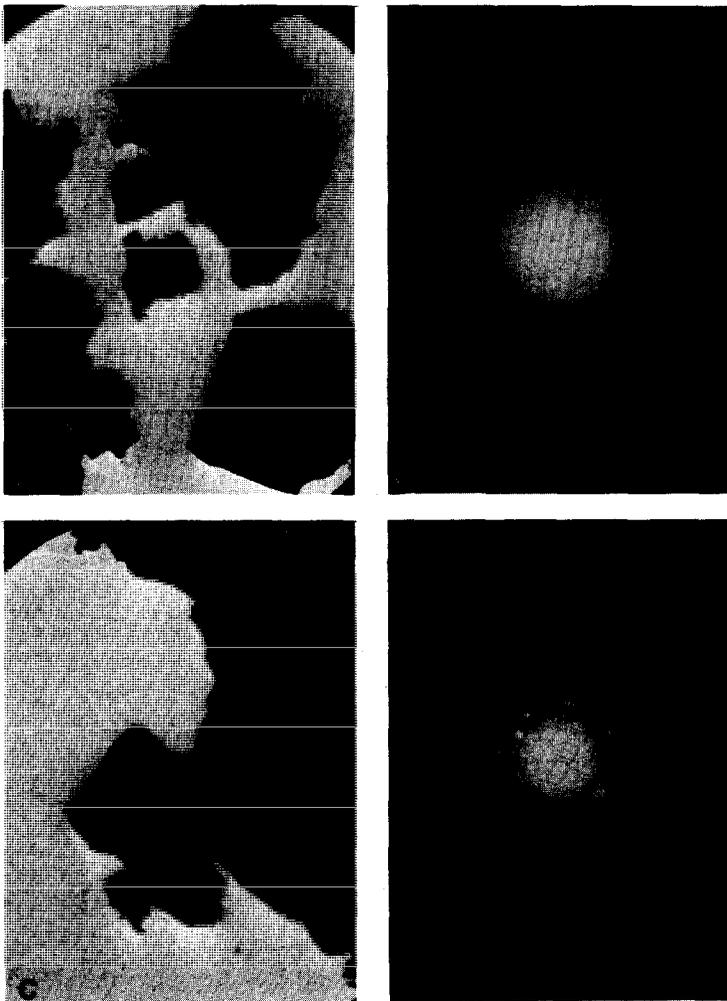


FIG. 1. Electronic microscopy appearance of the splat cooling scales for the eutectic composition (40 BaO, 60 Fe_2O_3) ($\times 20\,000$): (a, b), amorphous phase with its microdiffraction pattern for the central scale; (c, d), small crystals of BaFe_2O_4 in vitreous phase with its microdiffraction pattern.

(c) *Critiques*

Les techniques d'hyper-trempe utilisées ici ne permettent d'obtenir que de faibles quantités de produit et sont difficiles à maîtriser dans notre cas. En effet, nous sommes dans des conditions limites de la méthode car la température de fusion de nos produits est relativement élevée (1400°C). Il faut de plus se placer nettement au-dessus de cette température de fusion, à environ 1600°C, pour améliorer la fluidité des bains fondus et les risques de décomposition sont réels. Pour avoir des quantités plus importantes, il faudrait fixer tous les paramètres et améliorer la vitesse de trempe, qui ne saurait excéder néanmoins 10^{10} K/sec.

2. *Structure des produits hyper-trempés obtenus*

(a) *Microscopie électronique et rayons X*

— $BaO \cdot Fe_2O_3$. Le contrôle systématique des produits aux rayons X après hyper-trempe a montré, quelle que soit la méthode de trempe, l'apparition de raies larges de diffraction caractéristiques de phases mal cristallisées (en travaillant bien sûr dans des conditions permettant d'avoir des quantités de produit

supérieures à 100 mg). L'étude au microscope électronique à transmission 100 keV nous a confirmé qu'outre une phase amorphe majoritaire, on trouvait bien localement une phase cristallisée (photos 1a-d) et ceci pour toutes les compositions.

— $SrO \cdot Fe_2O_3$. Là aussi dans les produits hyper-trempés, il reste toujours une phase mal cristallisée, mais différente des produits de départ. Pour la composition 35-65, $SrFe_{12}O_{19}$ reste présente après hyper-trempe. Les photos 2a et 2b prises au microscope électronique à transmission (grossissement 20.000) sur la composition 45-55 montrent l'aspect des particules et les différentes phases.

(b) *Structure de la phase cristalline obtenue*

— $BaO \cdot Fe_2O_3$. Cette phase présente des raies de diffraction mal formées mais semblent correspondre à une phase de haute température de $BaFe_2O_4$: $\alpha BaFe_2O_4$. Nous avons essayé d'indexer son diagramme aux rayons X et de calculer ses paramètres. Notons cependant que si cette phase est mise en évidence seule ou presque pour l'eutectique, les raies de $BaFe_{12}O_{19}$ commencent à apparaître pour le 35-65 et sont nettes pour le 30-70, ce qui est logique si l'on se rappelle que pour cette composition il existe 60% d'hexaferrite dans le

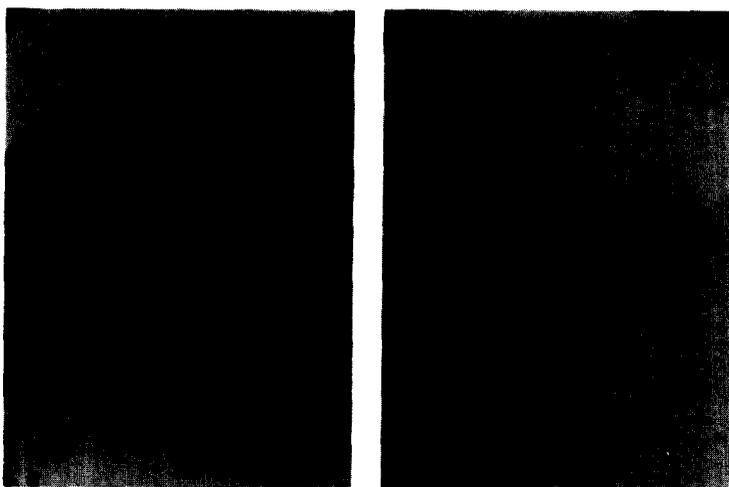


FIG. 2. Electronic microscopy aspect of the scales obtained by splat cooling on the mixture 45 SrO-55 Fe_2O_3 ($\times 20\,000$): (a), amorphous phase; (b), vitreous scales with small crystals of ferrites.

produit cristallisé de départ. La phase restante après l'hyper-trempe que nous avons appelée α' cristallise dans le système hexagonal et d'après nos calculs elle est bien isomorphe de BaFe₂O₄ avec les paramètres: $a = 5.409 \text{ \AA}$ et $c = 8.795 \text{ \AA}$. Le mauvais état de cristallisation du produit ne permet pas de déterminer le groupe spatial. Le tableau II donne les d_{hkl} de la phase cristallisée.

—SrO·Fe₂O₃ 45–55. Comme pour les mélanges BaO·Fe₂O₃, les raies faibles et floues d'une ou plusieurs phases cristallisées apparaissent aux rayons X. Etant donnée la complexité du diagramme obtenu, il ne nous a pas été possible de déterminer de manière certaine la structure de cette ou ces phases. Le tableau III donne cependant à titre de comparaison les raies le plus intenses du diagramme en regard des raies correspondantes de γ -BaFe₂O₄. Les diagrammes présentent certaines analogies et il n'est pas interdit de penser qu'une forme SrFe₂O₄ métastable

ait pu être mise en évidence, seule ou faisant partie d'un mélange grâce à l'hyper-trempe. Les paramètres calculés: $a = 19.3$, $b = 5.3$, et $c = 8.15 \text{ \AA}$ sont en effet en bonne concordance avec ceux de BaFe₂O₄.

Mécanisme de Cristallisation

1. Eutectiques

Pour les eutectiques, nous obtenons donc après hyper-trempe: une matrice amorphe, des traces de composés sous forme de microcristaux (moins de 5%) dont quelques traces de composés magnétiques (les mesures au magnétomètre conduisent à une teneur de 0.5 à 1% pour ces derniers). Il était alors important de vérifier si l'on obtenait à nouveau les phases de départ après chauffage car la perte de faibles quantités de Ba, Sr ou O₂ au cours de la fusion, ou la réduction de Fe³⁺ en Fe²⁺ à haute température auraient pu modifier la composition de nos produits. Ceci bien que des dosages semi-quantitatifs à la micro-sonde électronique par rayons X caractéristiques montrent que la composition reste sensiblement la même avant et après hyper-trempe.

(a) BaO·Fe₂O₃ 40–60

L'étude thermique aux rayons X et par ATD permettent de proposer le mécanisme de cristallisation suivant:

—20°C: A température ambiante, l'échantillon est composé d'un mélange de α' -BaFe₂O₄, de traces de BaFe₁₂O₁₉, et d'un d'oxyde amorphe en grande majorité.

—230°C: la forme α' de BaFe₂O₄ se transforme en α'' . Ceci est décelé aux rayons X par le dédoublement de la raie principale $d_{102} = 3.21 \text{ \AA}$.

—230 à 610°C: la forme α'' de BaFe₂O₄ se transforme en une autre forme α'' par décalage des raies secondaires et disparition du doublet de la raie principale.

—610°C: la forme α'' de BaFe₂O₄ cristallise. Un pic de cristallisation explosive et caractéristique d'une vitrocéramique est observé à l'ATD.

TABLE II

VALUES OF d_{hkl} AND RELATIVE INTENSITIES FOR THE CRYSTALLINE PHASE α' -BaFe₂O₄^a

d_{obs}	I	hkl	$\frac{1}{d^2}$ (exp)	$\frac{1}{d^2}$ (calc)
4.70 ₆	<i>M</i>	1 0 0	0.0451	0.0455
4.15 ₂	<i>f</i>	1 0 1	0.0580	0.0585
3.20 ₈	<i>FF</i>	1 0 2	0.0972	0.0973
2.70 ₄	<i>F</i>	1 1 0	0.1368	0.1367
2.58 ₅	<i>f</i>	1 1 1	0.1497	0.1497
2.34 ₀	<i>f</i>	2 0 0	0.1826	0.1823
2.30 ₀	<i>f</i>	1 1 2	0.1890	0.1885
2.20 ₀	<i>ff</i>	0 0 4	0.2068	0.2072
2.06 ₇	<i>M</i>	2 0 2	0.2340	0.2340
		1 1 3		0.2528
1.99 ₂	<i>f</i>		0.2521	
		1 0 4		0.2533
1.70 ₇	<i>f</i>	1 1 4	0.3431	0.3440
		2 1 2		0.3694
1.64 ₂	<i>M</i>		0.3709	
		1 0 5		0.3707
1.56 ₂	<i>f</i>	3 0 0	0.4098	0.4100

^a The experimental values of d^{-2} are compared with the calculated corresponding values for $a = 5.409$ and $c = 8.785 \text{ \AA}$.

TABLE III
COMPARISON BETWEEN γ -BaFe₂O₄ AND A SUPPOSED ISOMORPHOUS FORM SrFe₂O₄^a

γ -BaFe ₂ O ₄			SrFe ₂ O ₄			
<i>h k l</i>	<i>d</i> _{réf}	<i>I</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i>	$\frac{1}{d^2}$ (exp)	$\frac{1}{d^2}$ (calc)
2 1 0	4.69 ₁	<i>M</i>	4.65 ₆	<i>ff</i>	0.0461	0.0462
4 0 2	3.15 ₅	<i>FF</i>	3.08 ₁	<i>MF</i>	0.1053	0.1031
2 1 2	3.13 ₄	<i>FFF</i>	3.04 ₂	<i>F</i>	0.1081	0.1079
6 1 0	2.73 ₆	<i>FF</i>	2.72 ₈	<i>MF</i>	0.1344	0.1322
0 2 0	2.68 ₈	<i>F</i>	2.65 ₃	<i>F</i>	0.1421	0.1424
6 1 2	2.29 ₆	<i>M</i>	—	—	—	—
0 0 4	2.11 ₁	<i>M</i>	2.03 ₂	<i>ff</i>	0.2422	0.2409
8 0 2	2.07 ₄	<i>M</i>	2.08 ₂	<i>MF</i>	0.2307	0.2320
4 2 2	2.04 ₇	<i>MF</i>	2.00 ₈	<i>f</i>	0.2480	0.2455
4 0 4	—	—	—	—	—	—
	1.92 ₆	<i>M</i>	—	—	—	—
2 1 4	—	—	—	—	—	—
6 1 4	1.671	<i>MF</i>	—	—	—	—
1 0, 1 2	1.65 ₂	<i>M</i>	1.62 ₃	<i>f</i>	0.3796	0.3745
8 2 2	1.64 ₂	<i>M</i>	—	—	—	—
2 3 2	1.62 ₉	<i>MF</i>	—	—	—	—
1 2, 0 0	1.58 ₇	<i>M</i>	—	—	—	—
6 3 0	1.56 ₂	<i>MF</i>	1.55 ₆	<i>f</i>	0.4130	0.4170

^a The values of experimental d^{-2} and calculated d^{-2} with $a = 19.3$, $b = 5.30$, $c = 8.15$ Å are given.

—770°C: BaFe₁₂O₁₉ cristallise, tandis que BaFe₂O₄ est toujours sous la forme α'' .

—A 800–900°C existent donc α' -BaFe₂O₄ et BaFe₁₂O₁₉.

La fig. 3 donne un enregistrement d'ATD. Nous n'avons pas calculé les d_{hkl} pour les différentes formes intermédiaires car les raies sont faibles et mal formées.

(b) SrO·Fe₂O₃ 45–55

Le mécanisme semble être le suivant:

—20°C: A la température ambiante exis-

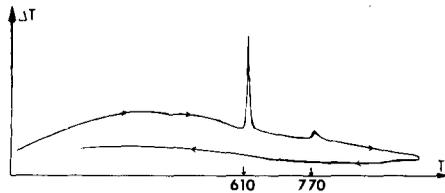


FIG. 3. Differential thermal analysis of BaO·Fe₂O₃ 40–60 splat cooled.

tent une phase inconnue (vraisemblablement SrFe₂O₄), des traces de SrFe₁₂O₁₉ et la plus grande partie du composé est constitué d'une matrice vitreuse.

—610°C: A cette température cristallise SrFe₂O₄ (forme supposée) avec un pic très net observable à l'ATD, les rayons X haute température montrent qu'il y a apparition de faibles raies de SrFe₁₂O₁₉.

—720°C: SrFe₂O₄ est alors détruit et apparaissent les produits finaux: 7SrO·Fe₂O₃ et SrFe₁₂O₁₉.

L'ATD est donnée à la fig. 4.

2. Autres compositions

(a) BaO·Fe₂O₃

Grâce aux rayons X haute température et à l'ATD, nous avons pu trouver les mécanismes pour les mélanges 45–55, 35–65 et 30–70. Pour le mélange 45–55 les faibles

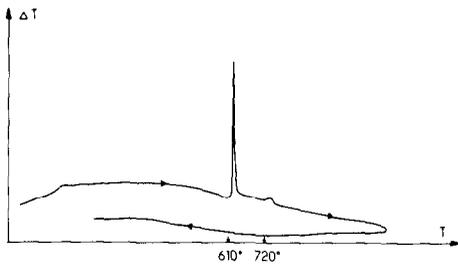


FIG. 4. Differential thermal analysis of $\text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, 45–55 splat cooled.

quantités de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ne permettent pas de distinguer deux pics de cristallisation: seul apparaît le premier à 610°C (BaFe_2O_4).

Pour les autres compositions, nous avons noté grâce aux méthodes ci-dessus:

— 20°C : suivant les compositions les raies caractéristiques de $\alpha'\text{BaFe}_2\text{O}_4$ sont plus ou moins fortes, cependant les raies de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ n'apparaissent que faiblement même pour la composition 30–70 où pourtant à l'état cristallisé on trouve 60% d'hexaferrite.

— $\alpha'\text{BaFe}_2\text{O}_4$ évolue comme précédemment. La raie principale (102) à 210°C se dédouble puis il se produit un décalage des raies secondaires et la disparition d'une des raies du doublet.

—La cristallisation se fait cette fois de manière plus progressive. Pour le composé $35\text{BaO}-65\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha''\text{BaFe}_2\text{O}_4$ cristallise à $560-700^\circ\text{C}$ et $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ à $760-800^\circ\text{C}$, tandis que pour le $30\text{BaO}-70\text{Fe}_2\text{O}_3$, le phénomène de cristallisation est unique et très lent de 460 à 710°C .

(b) $\text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

Pour ce système, nous avons étudié la cristallisation pour la composition 35–65 par ATD. Elle se fait de façon plus progressive que pour l'eutectique.

— $630-680^\circ\text{C}$: la cristallisation de SrFe_2O_4 s'effectue et de faibles quantités de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ apparaissent.

— $730-780^\circ\text{C}$: la décomposition de SrFe_2O_4 entraîne la formation de composés stables $7\text{SrO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

3. Produits obtenus après cristallisation

(a) $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

Si le produit eutectique hyper-trempe est chauffé à $900-1000^\circ\text{C}$, les raies d'une phase nouvelle apparaissent par cristallisation continue. Sur un produit bien trempé après traitement à 1200°C durant 48 hr, cette phase est bien cristallisée et majoritaire (avec quelques traces de BaFe_2O_4 et de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). Pour les autres compositions (sauf 45–55) dans les mêmes conditions cette phase n'est pas seule mais coexiste avec $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Ce nouveau composé a été identifié comme étant $2\text{BaO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$ mis en évidence par Sloccari (16) par recuits de 1000 à 1200°C , de durée de 1 à 2 mois, sur $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 40–60. Il n'a pas été possible d'indexer les raies de ce composé non isomorphe de ferrites de type $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (où $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{etc.}$).

Notons enfin que cette phase est transitoire car après chauffage de 72 hr à 1250°C , on obtient à nouveau BaFe_2O_4 et $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Elle existe néanmoins dans un assez grand domaine de stabilité et ses propriétés physiques (notamment magnétiques) sont différentes de celles de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ et de BaFe_2O_4 .

(b) $\text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

Dans ce cas même après recuit à 1200°C , les produits cristallisés sont les produits de départ: $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ et $7\text{SrO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes intéressants touchant aux mécanismes de cristallisation de nouvelles phases de type verres d'oxygènes hyper-trempe.

Pour les compositions eutectiques, le mécanisme de cristallisation s'opère en deux temps. Le premier est caractérisé par une cristallisation "explosive" de phases instables de type monoferrite. Le second est marqué par la germination et réaction au sein de la matrice amorphe qui conduisent à la formation de l'hexaferrite. Ce mécanisme n'est plus aussi net

pour les compositions s'écartant de la composition eutectique où les cristallisations sont plus progressives et plus étalées dans le domaine de température.

Si dans le diagramme $\text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ comme dans $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, une cristallisation complète conduit à reformer les produits cristallisés de départ avant hyper-trempe, on est amené à identifier plusieurs phases métastables qui n'ont été que signalées et dont la préparation à l'état solide est extrêmement difficile et délicate, nous voulons parler de SrFe_2O_4 et de $2\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Il convient donc de signaler que l'hyper-trempe pourrait apporter de nouveaux éléments à l'étude des diagrammes de phases $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ comme elle l'a d'ailleurs fait pour les phases métalliques.

Enfin, nous avons la preuve que la fusion à haute température suivie d'hyper-trempe ne modifie pas la composition des produits.

L'étude des propriétés magnétiques nous a confirmé que les produits obtenus étaient en fait des mélanges d'une matrice vitreuse paramagnétique, d'une phase cristallisée (en faible proportion) anti-ferromagnétique, (α - BaFe_2O_4 ou SrFe_2O_4) et de traces de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ou de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, décelables par leur forte aimantation. Néanmoins, en perfectionnant les méthodes de préparation et de triage, il serait sans doute possible d'obtenir la matrice vitreuse seule. Dans ce cas, ces

produits pourraient être utilisés, grâce à la technique de cristallisation par points (sous faisceau laser), comme mémoires pour le stockage des informations.

Bibliographie

1. P. DUWEZ, *J. Appl. Phys.* **31**, 1136 (1960).
2. H. JONES ET C. SURYANARAYANA, *J. Mater. Sci.* **8**, 705 (1973).
3. G. U. GOKULARATHNAM, *J. Mater. Sci.* **9**, 673 (1974).
4. P. T. SARJEANT ET R. ROY, *J. Amer. Ceram. Soc.* **50**, 500 (1967).
5. P. KANTOR, A. REVCOLEVSCHI, ET R. COLLONGUES, *J. Mater. Sci.* **8**, 1359 (1973).
6. T. SUZUKI ET A. M. ANTHONY, *Mater. Res. Bull.* **9**, 745 (1974).
7. BREVET KODAK-PATHE.
8. *IBM J. Res. Develop.* **1** (1973).
9. J. B. MONTEIL, J. C. BERNIER, ET A. REVCOLEVSCHI, *Mater. Res. Bull.* **12**, 235-240 (1977).
10. Y. GOTO ET T. TAKADA, *J. Amer. Ceram. Soc.* **43**, 15 (1960).
11. V. ADELSKÖLD, *Arkiv. Kemi Mineral. Geol. A* **12**, 19 (1938).
12. H. MITSUDA, S. MORI ET C. OKAZAKI, *Acta Crystallogr. Sect. B* **27**, 1263 (1971).
13. S. MERIANI, *Acta Crystallogr. Sect. B* **28**, 1241 (1972).
14. P. BATTI, *Ann. Chim. (Roma)* **52** (8), 941 (1962).
15. G. BRISI ET A. ROLANDO, *Ann. Chim. (Roma)* **59**, 385 (1969).
16. G. SLOCCARI, *J. Amer. Ceram. Soc.* **56**, 489 (1973).