

## CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DU SYSTÈME $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaO-CaSO}_4$

SOUAD CHABCHOUB et MAHMOUD DOGGUY

*Institut National de Recherche Scientifique et Technique, Centre de Chimie Appliquée,  
Bordj-Cedria, BP 95, Hammam-Lif (Tunisie)*

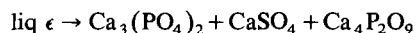
JEAN-CLAUDE HEUGHEBAERT \*

*Laboratoire de Physico-Chimie des Solides, UA CNRS no. 445, E.N.S.C. de Toulouse,  
38 rue des 36 Ponts, 31400 Toulouse (France)*

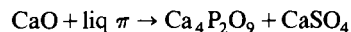
(Reçu le 13 mars 1987)

### RÉSUMÉ

Le diagramme de phases du système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaO-CaSO}_4$  a été étudié principalement par ATG-ATD couplées, radiocristallographie et analyse chimique. En tenant compte de la décomposition de  $\text{CaSO}_4$ , deux invariants ternaires ont été mis en évidence. Le premier est un eutectique ternaire à 1250 °C



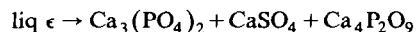
le second correspond à une peritexie transitoire à 1280 °C



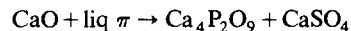
Aucune phase nouvelle n'est observée dans le système ternaire.

### ABSTRACT

Phase diagrams of the ternary system  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaO-CaSO}_4$  were studied by coupled TGA-TDA, X-ray diffraction and chemical analysis. Taking account of  $\text{CaSO}_4$  decomposition, two invariants are evident. The first invariant is a ternary eutectic at 1250 °C



the second invariant is a transient peritexy at 1280 °C



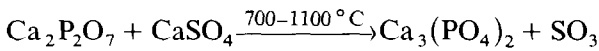
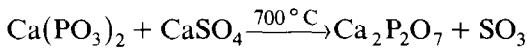
No new phase is observed in this ternary system.

### INTRODUCTION

Les études du système ternaire  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SO}_3$  ont été jusqu'à maintenant peu nombreuses [1]. Récemment Jarcho et al. [2] ont signalé la synthèse

\* L'auteur à qui on peut écrire.

d'une céramique monophasée à base de phosphate tricalcique  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (TCP) obtenue par un procédé nouveau. Ce dernier consiste à ajouter à un phosphate de calcium précipité non séché, de rapport atomique Ca: P compris entre 1,50 et 1,54, de faibles quantités de sulfate d'ammonium, puis de porter l'ensemble à  $1100^\circ\text{C}$ . La solution solide ainsi obtenue de structure TCP présente de bonnes propriétés mécaniques. Enfin Marraha et coll. [3-5] ont repris les travaux de Jarcho et al. dans le but d'interpréter le comportement thermique des mélanges décrits ci-dessus, entre la température ambiante et  $1100^\circ\text{C}$ . Ces auteurs montrent l'existence de très nombreuses réactions solide-solide dans le domaine de température étudié, telles que

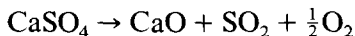


Enfin, dans le but de préciser le mécanisme réactionnel entre TCP et  $\text{CaSO}_4$ , Marraha et al. [4] ont entrepris l'étude du binaire  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{CaSO}_4$  jusqu'à  $1100^\circ\text{C}$ . Ils ont ainsi mis en évidence une solution solide s'appuyant sur la phase TCP. Elle s'étend jusqu'à un rapport molaire  $\text{CaSO}_4:\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  égal à 0,30. Les résultats de la mesure de la masse volumique montrent que le sulfate de calcium s'insère et se substitue simultanément dans le réseau du TCP. La solution solide est instable et se décompose à partir de  $1100^\circ\text{C}$ .

La littérature décrit dans ce ternaire les deux binaires suivants.

(a) *Le système binaire  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  [6,7].* Il comporte trois eutectiques dans la région  $\text{CaO}-\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  et quatre phases:  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ , métaphosphate de calcium dont la température de fusion est  $980^\circ\text{C}$ ;  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , pyrophosphate de calcium qui présente deux formes polymorphiques  $\alpha$  et  $\beta$ , dont la température de transformation polymorphique est  $1140^\circ\text{C}$  et la température de fusion est  $1355^\circ\text{C}$ ;  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , phosphate tricalcique qui possède au moins trois formes polymorphiques  $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\bar{\alpha}$  dont les températures de transformation sont  $1125^\circ\text{C}$  et  $1430^\circ\text{C}$ , et la température de fusion est  $1777^\circ\text{C}$ ;  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ , phosphate tétracalcique, ou  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ , tétracalcium phosphate monoxyde, qui présente une décomposition peritectique à  $1720^\circ\text{C}$ .

(b) *Le système binaire  $\text{CaO}-\text{CaSO}_4$  [8].* En raison de la décomposition au-delà de  $1200^\circ\text{C}$  de  $\text{CaSO}_4$  selon l'équation



le système a été déduit, à haute température, à partir du ternaire  $\text{CaO}-\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4$ .

L'importance de l'étude du système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{CaO}-\text{CaSO}_4$  est liée d'une part à la décomposition du sulfate de calcium en présence de phosphate de calcium (phosphogypse) et d'autre part à la compréhension des mécanismes de préparation de céramiques denses à base de TCP.

## MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Le phosphate tricalcique TCP a été préparé soit par précipitation en milieu aqueux d'un phosphate apatitique puis calcination à  $900^{\circ}\text{C}$  [9], soit par calcination à  $900^{\circ}\text{C}$  d'un mélange  $\text{CaCO}_3$ – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  [10]. Les échantillons obtenus par ces deux méthodes ont conduit à des résultats comparables. Le sulfate de calcium anhydre a été obtenu par deshydratation de gypse commercial. Le phosphate tétracalcique a été préparé par calcination à  $1100^{\circ}\text{C}$  d'un mélange de 2 mol  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  et de 4 mol  $\text{CaCO}_3$ .

L'étude du système a été réalisée en préparant des mélanges  $\text{CaSO}_4$ – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{CaCO}_3$  et  $\text{CaSO}_4$ – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  d'une masse d'environ 1 g, finement broyés dans un mortier en agate pendant 20 min. Les mélanges sont portés directement à la température de recuit de  $1100^{\circ}\text{C}$  pendant une semaine avec des broyages de 10 min chaque 24 h, suivis d'une trempe à l'air.

L'échantillon recuit dans ces conditions est ensuite étudié par diffraction des rayons X (appareil Philips), spectroscopie IR (Perkin–Elmer), ATG–ATD couplées (Netzch) puis analyse chimique. L'analyse thermique d'échantillons de 250 mg, à l'air a été effectuée à une vitesse croissante de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  ont été dosés par complexométrie de l'EDTA en présence de  $\text{Zn}^{2+}$  et de noir-Eriochrome T [11], le phosphore total sous forme d'ions  $\text{PO}_4$  par colorimétrie de complexe jaune phosphovanadomolybdique [12] et les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  par gravimétrie du sulfate de baryum [13].

Compte tenu du départ de  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  qui peut avoir lieu à haute température, le système  $\text{CaO}$ – $\text{P}_2\text{O}_5$ – $\text{SO}_3$  ne peut pas être subdivisé en sous-ternaire selon les techniques généralement utilisées surtout si l'étude porte sur un système non conservatif. Pour notre part, nous avons systématiquement opéré en système ouvert. Dans ce cas on est amené à considérer deux régions

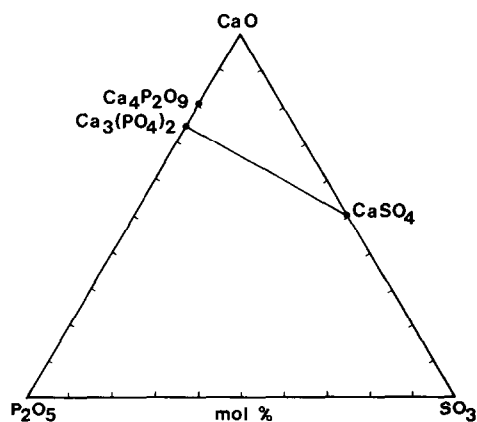


Fig. 1. Diagramme ternaire CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–SO<sub>3</sub>.

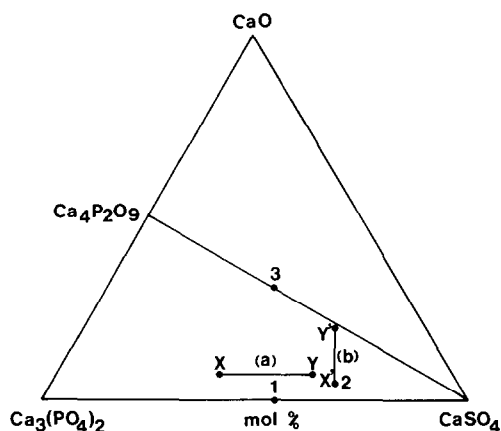


Fig. 2. Diagramme ternaire  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -CaO-CaSO<sub>4</sub>, différentes coupes étudiées.

distinctes dans le ternaire CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SO<sub>3</sub> à savoir: le système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -CaO-CaSO<sub>4</sub> qui est en fait un pseudoternaire; le quadrilatère CaSO<sub>4</sub>- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SO<sub>3</sub> (Fig. 1).

L'étude que nous avons réalisée porte essentiellement sur le système CaO- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -CaSO<sub>4</sub>. Pour cela nous avons préparé quatre séries d'échantillons dont les points représentatifs figurent sur quatre coupes représentées sur la Fig. 2:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -CaSO<sub>4</sub>;

Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-CaSO<sub>4</sub>;

coupe (a), teneur constante en CaO et égale à 7,5% et s'appuyant sur les points X, Y

X—7,5% CaO, 53,75%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , 38,75% CaSO<sub>4</sub>

Y—7,5% CaO, 32,5%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , 60% CaSO<sub>4</sub>;

coupe (b), elle s'appuie sur les points de compositions respectives

X'—3% CaO; 31%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; 66% CaSO<sub>4</sub>

Y'—20% CaO; 22%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; 58% CaSO<sub>4</sub>.

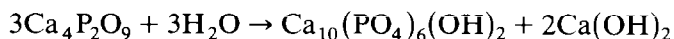
## RESULTATS

### *Diffraction des rayons X et spectroscopie IR*

L'examen des diffractogrammes et des spectres IR de l'ensemble des échantillons préparés et ayant subi un traitement thermique de recuit à 1100°C pendant une semaine puis trempé à l'air, ne présente pas de phase nouvelle autre que la solution solide s'appuyant sur TCP, et déjà signalée par Marraha et al. [4].

Il est cependant à noter que dans le cas de température de recuit inférieure à 1100°C, la diffraction des rayons X montre la présence d'hy-

droxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  en plus des phases initialement présentes, en particulier quand le mélange est riche en phosphate tétracalcique. Cette observation correspond à la réaction chimique



L'apparition de cette phase a été évitée par des recuits systématiques à des températures supérieures à  $1100^\circ\text{C}$ .

### *Analyses thermiques et analyses chimiques*

Les échantillons préalablement recuits à  $1100^\circ\text{C}$  ont été portés progressivement dans le four ATD-ATG jusqu'à une température de  $1400^\circ\text{C}$ , puis refroidis dans le four. L'examen des courbes thermiques ATG et ATD (Fig. 3) montre plusieurs pics endothermiques et une perte de masse continue à partir de  $1200^\circ\text{C}$ .

#### *Analyse chimique*

L'analyse chimique de quelques échantillons de 1 g environ calcinés à  $1250^\circ\text{C}$  à l'air pendant 30 min est rapportée dans le Tableau 1. On remarque que le rapport molaire  $\text{PO}_4 : \text{Ca}$  reste constant mais que le rapport  $\text{SO}_4 : \text{Ca}$  diminue au cours du traitement thermique. Cette diminution correspond à un départ d'oxydes de soufre. Dans ces conditions les compositions des échantillons évoluent sur les droites  $\text{SO}_3$ -composition initiale, en s'éloignant du point représentatif de  $\text{SO}_3$  comme le montre la Fig. 4. Il en résulte que les coupes étudiées se déplacent dans le diagramme ternaire et deviennent des coupes courbes. La Fig. 5 montre l'emplacement des coupes initiales (traits pleins) et des coupes obtenues après traitement thermique ATG à  $1400^\circ\text{C}$  (traits pointillés).

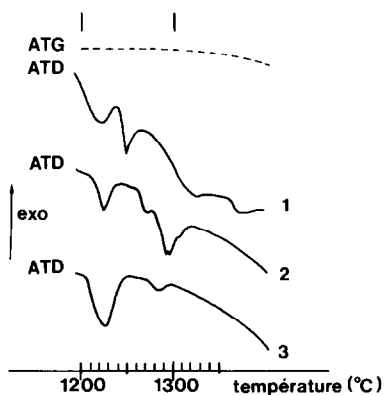


Fig. 3. Thermogrammes caractéristiques réalisés à l'air. Les chiffres 1, 2 et 3 correspondent aux points numérotés du diagramme de la Fig. 2.

TABLEAU 1

Variation de la composition finale par rapport à la composition initiale des mélanges chauffés à 1250 °C pendant 30 min à l'air

Rapport molaire initial		Rapport molaire final ( $\pm 0,003$ )	
$\frac{n_{\text{PO}_4^{3-}}}{n_{\text{Ca}^{2+}}}$	$\frac{n_{\text{SO}_4^{2-}}}{n_{\text{Ca}^{2+}}}$	$\frac{n_{\text{PO}_4^{3-}}}{n_{\text{Ca}^{2+}}}$	$\frac{n_{\text{SO}_4^{2-}}}{n_{\text{Ca}^{2+}}}$
0,166	0,750	0,166	0,700
0,285	0,571	0,284	0,480
0,375	0,437	0,376	0,405
0,444	0,333	0,443	0,293
0,500	0,250	0,502	0,211

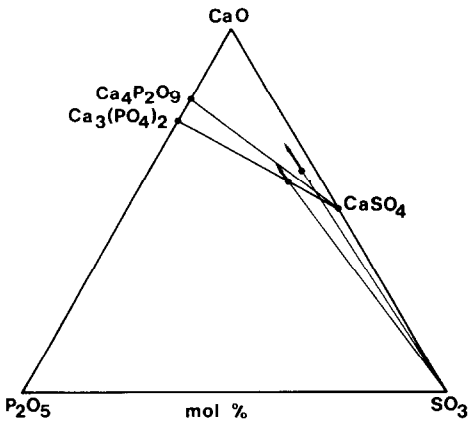


Fig. 4. Sens de l'évolution de la composition des échantillons chauffés.

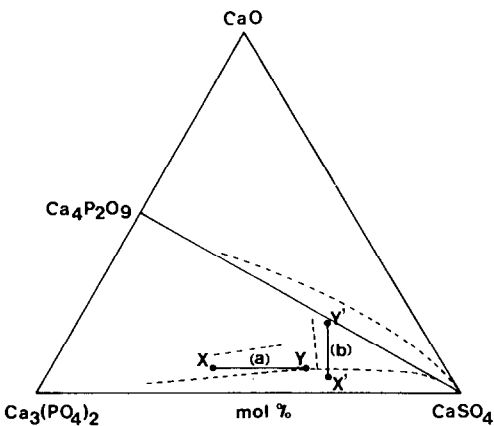


Fig. 5. Disposition des coupes à température ambiante des échantillons recuits (—) et des échantillons chauffés à 1400 °C (- - - - -).

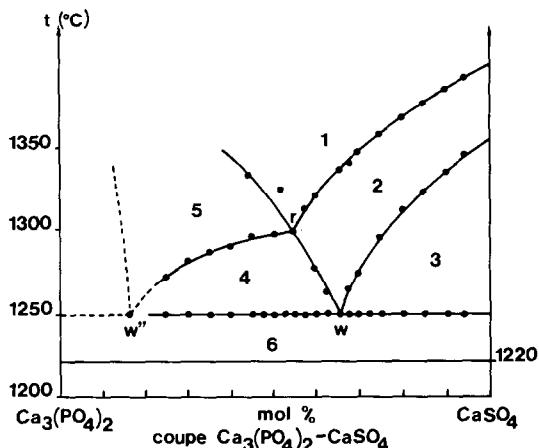


Fig. 6. Thermogrammes de la coupe  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{CaSO}_4$ : 1, liq; 2, liq +  $\text{CaSO}_4$ ; 3, liq +  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  +  $\text{CaSO}_4$ ; 4, liq +  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  +  $\text{CaSO}_4$ ; 5, liq +  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; 6,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  +  $\text{CaSO}_4$  +  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ .

#### Analyse thermique différentielle

Les courbes ATD présentent une dérive importante due probablement au dégagement de  $\text{SO}_3$  au cours de la montée en température. De plus, les températures de début de transformation sont difficiles à déterminer avec précision et seules les températures de sommet de pics sont rapportées dans les Tableaux A à D situés en Annexe I. Ces tableaux donnent la composition initiale des échantillons, les températures auxquelles les transformations sont observées ainsi que la composition des échantillons à la température correspondante, compte tenu de la perte de masse. Le calcul des compositions en fonction des pertes de masse est explicité dans l'Annexe II.

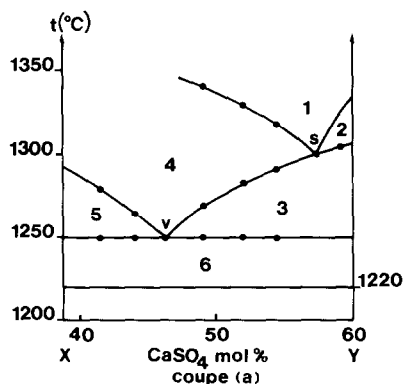


Fig. 7. Thermogrammes de la coupe (a): 1, liq; 2, liq +  $\text{CaSO}_4$ ; 3, liq +  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  +  $\text{CaSO}_4$ ; 4, liq +  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ ; 5, liq +  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  +  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; 6,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  +  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  +  $\text{CaSO}_4$ .

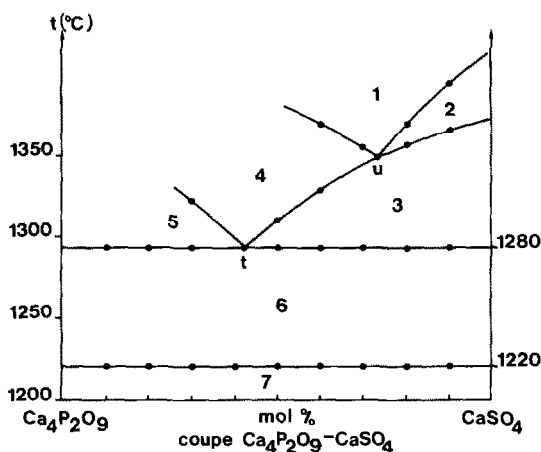


Fig. 8. Thermogrammes de la coupe  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9\text{-CaSO}_4$ : 1, liq; 2, liq +  $\text{CaSO}_4$ ; 3, liq +  $\text{CaO}$  +  $\text{CaSO}_4$ ; 4, liq +  $\text{CaO}$ ; 5, liq +  $\text{CaO}$  +  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ ; 6,  $\text{CaSO}_4$  +  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  +  $\text{CaO}$ ; 7,  $\text{CaSO}_4$  +  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ .

Les Figs. 6, 7, 8 et 9 représentent les températures des phénomènes thermiques en fonction de la composition initiale des coupes étudiées. Compte tenu des pertes de masse, cette schématisation ne doit pas être considérée comme une représentation chimique. Elle renseigne toutefois sur l'étendue des différents domaines, la position des liquides eutectiques et peritectiques éventuels, ainsi que la position des invariants. Les Figs. 6, 7, 8 et 9 font apparaître trois invariants à 1220, 1250 et 1280 °C.

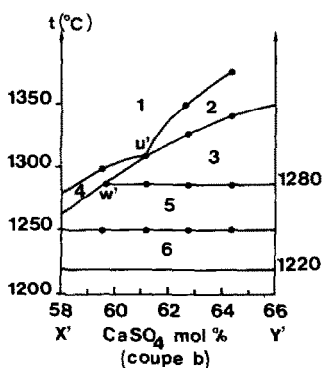


Fig. 9. Thermogrammes de la coupe (b): 1, liq; 2, liq +  $\text{CaSO}_4$ ; 3, liq +  $\text{CaSO}_4$  +  $\text{CaO}$ ; 4, liq +  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ ; 5, liq +  $\text{CaSO}_4$  +  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ ; 6,  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  +  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  +  $\text{CaSO}_4$ .



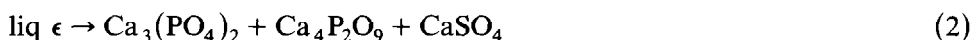
## INTERPRETATION

*Invariant à 1220 °C*

Il est dû à la transformation polymorphique du sulfate de calcium, qui ne s'est pas encore décomposé au cours de l'analyse thermique. Il correspond à  $\beta$ -CaSO<sub>4</sub> (orthorhombique)  $\leftrightarrow$  CaSO<sub>4</sub> (cubique)

*Invariant à 1250 °C*

Cet invariant est décelable sur les courbes ATD des échantillons de la ligne Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub> et des coupes (a) et (b). A priori on peut rendre compte de cet invariant en considérant l'une des deux réactions suivantes



La première réaction correspond à une péritexie transitoire, la seconde réaction à un eutectique ternaire. Dans notre cas, la première réaction ne peut avoir lieu car elle suppose l'existence d'une phase liquide (liq  $\pi$ ) riche en sulfate située dans le quadrilatère Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SO<sub>3</sub>. Or compte tenu des données bibliographiques, toutes les réactions intervenant dans ce quadrilatère font intervenir uniquement des phases solides et gazeuses. Par conséquent on est amené à attribuer l'invariant à 1250 °C à un eutectique ternaire  $\epsilon$  selon l'éqn. (2).

Quant à la composition de cet eutectique, il nous est possible de la déterminer à partir des Figs. 6 et 7. La Fig. 6 montre que le tracé de la surface réglée délimitant le domaine (2) du domaine (3) coupe le plan d'invariance au point w pour lequel l'intensité du pic ATD est maximale pour l'échantillon de composition initiale ( $X_{\text{CaSO}_4} = 0,650$ ) puis elle diminue de part et d'autre de ce point. Le point  $\epsilon$  se trouve donc sur la ligne CaSO<sub>4</sub>-w.

La coupe (a) (Fig. 7) permet de mieux préciser une autre ligne sur laquelle doit se trouver le point  $\epsilon$ . Elle met mieux en évidence les traces des surfaces. Il s'agit de la surface réglée délimitant le domaine (3) du domaine (2) ainsi que la trace de la surface réglée délimitant (4) et (5). Les deux traces observées coupent le plan d'invariance au point v pour lequel l'intensité du pic ATD est maximale pour l'échantillon de composition initiale

$$X_{\text{CaSO}_4} = 41,5\% \quad X_{\text{CaO}} = 12,5\% \quad X_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 46\%$$

puis elle diminue de part et d'autre de ce point. Le point  $\epsilon$  doit se trouver alors sur la ligne Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-v. L'intersection des deux lignes CaSO<sub>4</sub>-w et Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-v donne le point  $\epsilon$ . Le Tableau 6 donne les compositions des points v, w,  $\epsilon$ .

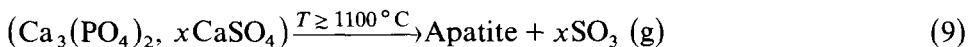
Par ailleurs, sur la Fig. 6, il est à remarquer que le point r est le point d'intersection des traces des deux liquidus correspondant respectivement aux

TABLEAU 2

Composition des points caractéristiques du diagramme ternaire (Fig. 10)

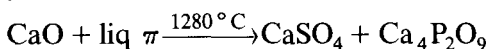
	$X_{\text{CaO}}$ (%)	$X_{\text{CaSO}_4}$ (%)	$X_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}$ (%)
$\epsilon$	5,0	50,0	45,0
$\pi$	15,0	50,0	35,0
s	14,0	48,5	37,5
t	32,5	39,5	28,0
u	20,0	67,5	12,5
u'	17,5	56,0	26,5
v	12,5	41,5	46,0
w	3,3	61,7	35,0
w'	12,5	59,5	28,0

phases  $\text{CaSO}_4$  et  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Le point r appartient à la vallée eutectique descendant vers  $\epsilon$ . Nous n'avons pas pu mettre en évidence l'eutectique binaire de la ligne  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{CaSO}_4$ . De plus, la trace de la surface réglée délimitant (4) et (5) de la même figure descend du point r vers w quand la teneur en  $\text{CaSO}_4$  diminue. On est amené à penser que la solution solide s'appuyant sur le TCP se décompose avant  $1250^\circ\text{C}$  comme l'a signalé Marraha [4] pour des températures supérieures à  $1100^\circ\text{C}$



#### Invariant à $1280^\circ\text{C}$

L'invariant à  $1280^\circ\text{C}$  se manifeste pour tous les échantillons de la ligne  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ - $\text{CaSO}_4$  (Fig. 8), alors qu'il se manifeste sur une partie de la coupe (b) (Fig. 9). Cela indique que cet invariant ne peut être attribué à un eutectique ternaire du système  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ - $\text{CaSO}_4$ - $\text{CaO}$  mais plutôt à une péritexie transitoire selon l'équation



Les deux coupes permettent de localiser le point  $\pi$ . En effet, la ligne  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ - $\text{CaSO}_4$  montre que les traces des surfaces réglées délimitant d'une part les domaines (3) et (4) et d'autre part les domaines (4) et (5) (Fig. 8) coupent le plan d'invariance en t. En ce point l'intensité du pic ATD est maximale pour l'échantillon de composition initiale

$$X_{\text{CaO}} = 32,5\% \quad X_{\text{CaSO}_4} = 39,5\% \quad X_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = 28\%;$$

elle diminue de part et d'autre de ce point. Le point  $\pi$  se trouve aussi sur la ligne  $\text{CaSO}_4$ -w'. L'intersection des lignes  $\text{CaSO}_4$ -w' et  $\text{CaO}$ -t donne le point  $\pi$ . Par ailleurs les nappes liquidus de  $\text{CaSO}_4$  et  $\text{CaO}$  se coupent en u et u'. Ces deux points se trouvent donc sur la vallée eutectique descendant de l'eutectique binaire  $\text{CaO}$ - $\text{CaSO}_4$  située à  $1360^\circ\text{C}$ . Le Tableau 2 donne les compositions des points t, w, u, w'.

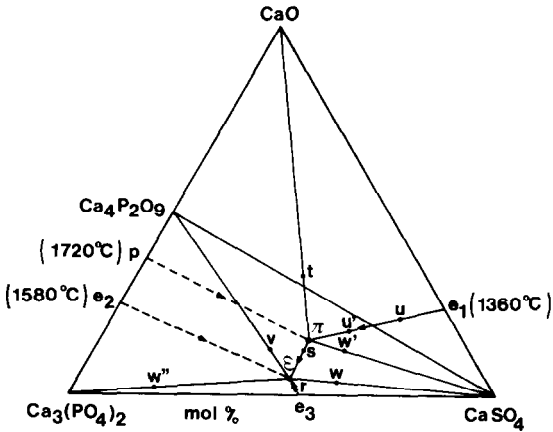


Fig. 10. Projection polythermique du système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -CaO-CaSO<sub>4</sub>.

En conclusion, l'étude de ces quatre coupes a permis d'établir la projection polythermique du ternaire  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -CaSO<sub>4</sub>-CaO (Fig. 10). Nous avons pu déterminer le point eutectique ternaire  $\epsilon$ , le point correspondant au liquide  $\pi$ , la vallée eutectique  $\pi s \epsilon$ , et la vallée  $e_1 \pi$  et  $r \epsilon$ . Cependant, la qualité des enregistrements ATD ne nous a pas permis de voir les vallées descendant respectivement de p et de  $e_2$ . On les a représentées en pointillés.

#### REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier Mme N.K. Ariguib, MM. H.F. Ayedi et A. Sebaoun pour leurs fructueuses discussions, la DRST (Tunisie) et la Direction des Relations Internationales du C.N.R.S. pour les missions accordées dans le cadre de la coopération franco-tunisienne.

## ANNEXE I

## TABLEAU A

Composition initiale des échantillons et composition finale des échantillons correspondant à la température des phénomènes thermiques indiqués, compte tenu de la perte de masse calculée selon la méthode explicitée dans l'Annexe II

Composition initiale $X_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}$ (%)	Composition finale à la température $t$ $X_{\text{CaO}}$ (%)	$t$ ° C ( $\pm 3-5$ ° C)
75	–	1250
	1,0	1275
	2,5	1400
70	–	1250
	1,0	1285
	2,5	1400
65	1,0	1250
	1,5	1290
	3,5	1400
60	1,0	1250
	1,5	1297
	3,5	1400
55	1,0	1250
	1,5	1300
	2,5	1335
	4,0	1400
52,5	1,0	1250
	1,5	1300
	2,0	1325
	4,0	1400
50	1,0	1250
	2,5	1300
	3,0	1325
	4,0	1400
47,5	2,0	1250
	3,0	1307
	4,2	1320
	5,3	1400
45	2,0	1250
	3,0	1300
	5,4	1400
42,5	2,0	1250
	3,0	1285
	4,0	1315
	5,4	1400
40	3,0	1230
	4,0	1290
	5,0	1400
	8,5	1250

Composition initiale $X_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}$ (%)	Composition finale à la température $t$ $X_{\text{CaO}}$ (%)	$t^a$ (°C) ( $\pm 3-5^\circ\text{C}$ )
37,5	2,5	1250
	3,0	1265
	4,0	1310
	5,3	1400
35	2,6	1250
	3,0	1335
	5,5	1400
30	3,0	1275
	4,2	1350
	5,3	1400
	8,2	1250

<sup>a</sup> Dans tous les cas il y a un pic endothermique à 1220 °C.

TABLEAU B

Coupe (a)

Composition initiale $X_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}$ (%)	Composition finale à la température $t$ $X_{\text{CaO}}$ (%)	$t^a$ (°C) ( $\pm 3-5^\circ\text{C}$ )
50	8,1	1250
	9,5	1276
	10,2	1400
47,5	7,0	1250
	9,5	1265
	11,0	1400
45	8,2	1250
	12,1	1400
42,5	7,0	1250
	8,2	1265
	9,1	1330
	12,2	1400
40	8,2	1250
	10,0	1275
	11,5	1325
	12,5	1400
37,5	8,3	1250
	11,0	1300
	12,5	1400
35	8,3	1250
	9,0	1305
	10,2	1325
	13,10	1400
25,5	8,1	1250
	9,3	1280
	10,0	1400

<sup>a</sup> Dans tous les cas il y a un pic endothermique à 1220 °C.

TABLEAU C

 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9\text{-CaSO}_4$ 

Composition initiale (%)			Composition finale à la température $t$ $X_{\text{CaO}}$ (%)	$t^a$ (°C) ( $\pm 3\text{-}5^\circ\text{C}$ )
$X_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}$	$X_{\text{CaO}}$	$X_{\text{CaSO}_4}$		
10	10	80	12,0	1280
			13,1	1350
			15,0	1360
			20,2	1400
15	15	70	19,0	1280
			15,2	1325
			16,0	1360
			27,0	1400
20	20	60	19,3	1280
			21,7	1325
			22,0	1360
			27,0	1400
25	25	50	24,2	1280
			25,0	1312
			32,5	1400
35	35	30	38,2	1280
			40,0	1295

<sup>a</sup> Dans tous les cas il y a un pic endothermique à  $1220^\circ\text{C}$ .

TABLEAU D

Coupe (b)

Composition initiale (%)			Composition finale à la température $t$ $X_{\text{CaO}}$ (%)	$t^a$ (°C) ( $\pm 3-5^\circ\text{C}$ )
$X_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}$	$X_{\text{CaO}}$	$X_{\text{CaSO}_4}$		
31,6	3,0	65,4	3,0	1250
			3,0	1255
			8,1	1275
			10,0	1400
30,0	6,0	64,0	7,0	1250
			9,1	1280
			10,2	1290
			12,5	1400
28,4	9,0	62,6	9,5	1250
			10,5	1280
			14,0	1310
			15,2	1400
26,6	12,0	61,4	15,0	1250
			17,0	1280
			19,2	1327
			22,5	1350
			22,5	1400
25,0	15,0	60,0	16,0	1250
			17,2	1280
			17,5	1335
			19,0	1375
			20,0	1400
23,4	18,0	58,6	18,5	1250
			19,5	1280
			22,0	1350
			25,3	1400

<sup>a</sup> Dans tous les cas il y a un pic endothermique à 1220 °C.

## ANNEXE II

CALCUL DE LA COMPOSITION D'UN ÉCHANTILLON EN FONCTION DE LA PERTE DE MASSE  $\Delta m$ 

Nous avons montré que la perte de masse est due au dégagement du trioxyde de soufre ou bien du mélange ( $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ ). Il s'ensuit que le système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaO-CaSO}_4$  est en fait un sous-ternaire du système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaO-SO}_3$  puisque  $\text{CaSO}_4$  n'est pas un composé indépendant  $\text{CaSO}_4 = \text{CaO} + \text{SO}_3$

Notre calcul comprend trois étapes:

- (a) trouver pour un échantillon de masse  $m$  de composition connue le nombre de mole de chaque espèce du système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaO-CaSO}_4$ ;
- (b) décrire le même échantillon dans le système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaO-SO}_3$  et trouver le nombre de mole de chaque espèce après perte de  $\epsilon$  mole de  $\text{SO}_3$ ;
- (c) recalculer la composition de l'échantillon en chaque espèce dans le système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaO-CaSO}_4$ .

*(1) Relation entre le nombre de mole et la fraction molaire de chaque espèce pour un échantillon donné*

Soit un échantillon de masse  $m$  composé de

- $n_1$ , nombre de moles de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- $n_2$ , nombre de moles de  $\text{CaO}$
- $n_3$ , nombre de moles de  $\text{CaSO}_4$ .

Les fractions molaires de ces composés sont respectivement

$$X_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (1)$$

Par ailleurs, la masse totale de l'échantillon est égale à

$$m = n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3$$

et on peut écrire

$$\frac{m}{n_1 + n_2 + n_3} = X_1 M_1 + X_2 M_2 + X_3 M_3 \quad (2)$$

d'où on calcule

$$n_i = X_i \frac{m}{X_1 M_1 + X_2 M_2 + X_3 M_3}$$

*(2) Composition de l'échantillon exprimée dans le système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaO-SO}_3$*

Le nombre de mole de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  est constant. Le nombre de mole de  $\text{SO}_3$  ( $n'_3$ ) est égal au nombre de mole de  $\text{CaSO}_4$  ( $n_3$ ); par contre le nombre de mole de  $\text{CaO}$  est la somme du nombre de mole de  $\text{CaO}$  libre ( $n_2$ ) et du nombre de mole de  $\text{CaO}$  combiné sous forme de  $\text{CaSO}_4$  ( $n_3$ ). On a donc initialement

$$n'_1 = n_1 \quad n'_2 = n_2 + n_3 \quad n'_3 = n_3$$



Après dégagement de  $\epsilon$  mole de  $\text{SO}_3$  à la température  $T$  la composition du système devient

$$\begin{aligned} n'_1 &= n_1 & X'_1 &= \frac{n_1}{n_1 + n_2 + 2n_3 - \epsilon} \\ n'_2 &= n_2 + n_3 & X'_2 &= \frac{n_2 + n_3}{n_1 + n_2 + 2n_3 - \epsilon} \\ n'_3 &= n_3 - \epsilon & X'_3 &= \frac{n_3 - \epsilon}{n_1 + n_2 + 2n_3 - \epsilon} \end{aligned}$$

(3) Calcul de la composition de l'échantillon après perte de  $\epsilon$  mole de  $\text{SO}_3$  dans le système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaO-CaSO}_4$

Le nombre de moles de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  reste inchangé ( $n''_1 = n_1$ ).

Le nombre de moles de CaO est la différence entre le nombre de moles de CaO total  $n'_2$  et le nombre de moles de CaO combiné sous forme de  $\text{CaSO}_4$  ( $n_3 - \epsilon$ )

$$n''_2 = n_2 + n_3 - (n_3 - \epsilon) = n_2 + \epsilon$$

Le nombre de moles de  $\text{CaSO}_4$  est égal au nombre de moles  $\text{SO}_3$  restant

$$n''_3 = n_3 - \epsilon$$

d'où

$$X''_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3} \quad X''_2 = \frac{n_2 + \epsilon}{n_1 + n_2 + n_3} \quad X''_3 = \frac{n_3 - \epsilon}{n_1 + n_2 + n_3}$$

Or, si  $M_4$  est la masse molaire de  $\text{SO}_3$

$$\epsilon = \frac{\Delta m}{M_4} \tag{3}$$

Et en tenant compte des éqns. (1), (2) et (3)

$$X''_1 = X_1$$

$$X''_2 = X_2 + \frac{\Delta m}{M_4} \left( \frac{X_1 M_1 + X_2 M_2 + X_3 M_3}{m} \right)$$

$$X''_3 = X_3 - \frac{\Delta m}{M_4} \left( \frac{X_1 M_1 + X_2 M_2 + X_3 M_3}{m} \right)$$

#### Remarque

Il faut remarquer que la fraction molaire du système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  varie quand elle est exprimée dans le système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaO-SO}_3$ . Ceci est prévisible puisque la composition d'un échantillon suit la ligne

$\text{SO}_3$  - composition initiale

qui n'est pas évidemment parallèle à la ligne  $\text{CaO-SO}_3$ . Toutefois la fraction molaire de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  reste constante quand elle est exprimée dans le système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaO-CaSO}_4$ . Ceci est dû au fait que le nombre de mole total de toutes les espèces dans le système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaO-SO}_3$  varie, alors qu'il est constant dans le deuxième système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaO-CaSO}_4$ .

## RÉFÉRENCES

- 1 A.G. Bergman et V.P. Goryachiva, Th. Neorgan. Khim., 7 (1962) 628.
- 2 M. Jarcho, R.L. Salsbury, M.B. Thomas et R.H. Doremus, J. Mater. Sci., 14 (1979) 142.
- 3 M. Marraha, J.C. Heughebaert, M. Heughebaert et G. Bonel, in R. Metselaar, H.J.M. Heijligers and J. Schoonman (Eds.), Studies in Inorganic Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 387.
- 4 M. Marraha, J.C. Heughebaert et G. Bonel, Ceram. Intern., 9 (1983) 93.
- 5 M. Marraha, M. Heughebaert, J.C. Heughebaert et G. Bonel, in P. Ducheyne, G. van der Perre and A.E. Aubert (Eds.), Biomaterials and Biomechanics, Elsevier, Amsterdam, 1984, p. 445.
- 6 G. Tromel, Stahl Eisen, 63 (1943) 21.
- 7 J.H. Welch et W. Gutt, J. Chem. Soc., 874 (1961) 4442.
- 8 P. Grieveson et E.T. Turkdogan, Trans. AIME, 224 (1962) 1089.
- 9 J.C. Heughebaert et G. Montel, Bull. Soc. Chim. Fr., 8-9 (1970) 2923.
- 10 P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome IV, Calcium, Masson, 1958, p. 470.
- 11 G. Charlot, Chimie Analytique Quantitative, Tome II, 6ème Édition, Masson, 1974, p. 367.
- 12 A. Gee et V.R. Deitz, Anal. Chem., 25 (1953) 1320.
- 13 A.G.C. Morris et S.J. Bozalek, Anal. Chim. Acta, 21 (1959) 215.