

Ulg.

Étude infrarouge
du ferrite dicalcique $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$,
et des solutions solides $2\text{CaO}\cdot(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$,

par

P. TARTE,

Institut de Chimie générale
de l'Université de Liège, Belgique.

Extrait de la *Revue de Chimie minérale*,
t. 1, 1964, p. 425.

Étude infrarouge du ferrite dicalcique $2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ et des solutions solides $2 \text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$

par

P. TARTE (1),

Institut de Chimie générale
de l'Université de Liège, Belgique.

Introduction.

L'auteur a récemment montré que la spectrométrie infrarouge peut être appliquée avec succès à l'étude de problèmes de cristallochimie [1]. Parmi les questions susceptibles d'être abordées figurent : la détermination du nombre de coordination des cations, soit dans une substance pure, soit dans une solution solide; les analogies de structure entre plusieurs composés; l'influence, sur la position, le profil et les intensités relatives des bandes, du remplacement isomorphe d'un cation par un autre, etc. Dans certains cas du moins, la technique infrarouge s'est révélée plus rapide et plus sensible que la radiocristallographie.

Nous exposerons dans ce Mémoire les résultats obtenus lors de l'étude du spectre infrarouge du ferrite dicalcique $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ et des solutions solides $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$. Ces résultats seront comparés à ceux récemment obtenus par radiocristallographie, et nous discuterons leur application possible à la chimie des ciments.

Techniques expérimentales.

Les spectres ont été enregistrés au moyen d'un appareil Unicam SP 100 dans le domaine $1500-375 \text{ cm}^{-1}$ (prismes de NaCl et KBr) et d'un appareil Perkin-Elmer n° 112 dans le domaine $400-300 \text{ cm}^{-1}$ (prisme

(1) Associé du Fonds National Belge de la Recherche Scientifique.

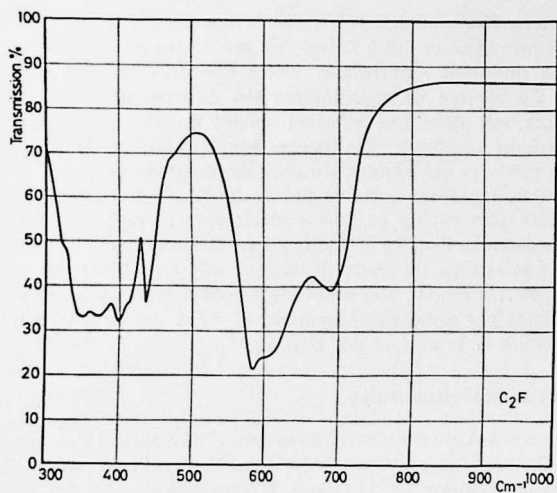
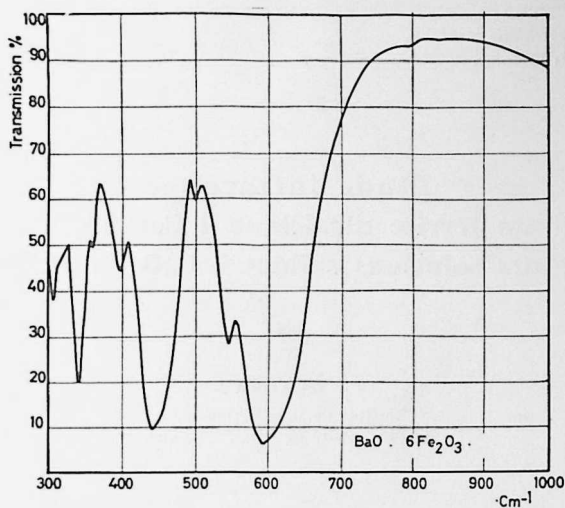


Fig. 1. — Spectres infrarouges de deux ferrites, dans la structure desquels le fer occupe des sites tétraédriques et octaédriques. L'abréviation C_2F correspond au ferrite dicalcique $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

de CsBr). Nous avons utilisé la technique des pastilles de KBr; les quantités de substance nécessaire sont généralement comprises entre 0,5 et 1,5 mg pour une pastille de 16 mm de diamètre.

Les substances ont été synthétisées par réaction en phase solide : les quantités nécessaires de CaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ et Fe_2O_3 sont soigneusement mélangées par broyage et soumises à un traitement thermique approprié d'une durée de 8 h; les températures utilisées sont de l'ordre de 1200° pour le ferrite et les solutions solides pauvres en aluminium, et atteignent 1340° pour les solutions solides riches en aluminium; ces dernières ont d'ailleurs été soumises à deux broyages suivis de nouveaux traitements thermiques destinés à assurer la parfaite homogénéité de la phase obtenue.

Résultats expérimentaux.

1° *Ferrite dicalcique.* — Nous montrerons tout d'abord, à titre d'introduction, les spectres infrarouges de quelques ferrites simples choisis de manière à mettre en évidence les modifications spectrales associées à un changement de coordination du fer. Le ferrite dicalcique $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ et l'hexaferrite de baryum (*fig. 1*) sont représentatifs de composés où le fer occupe à la fois des sites tétraédriques et des sites octaédriques. On note dans les spectres un domaine d'absorption intense centré vers $600\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, caractéristique des vibrations des tétraèdres FeO_4 ; le second domaine d'absorption ($350\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) correspond, au moins en partie, aux vibrations des octaèdres FeO_6 . Par contre, le spectre du ferrite monocalcique $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (*fig. 2*) est typique d'un ferrite dans lequel tout le fer occupe des sites octaédriques : l'absorption principale est centrée dans le domaine $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, et l'absence de bandes intenses vers 600 cm^{-1} indique immédiatement l'absence de tétraèdres FeO_4 dans cette structure.

Cet exemple illustre clairement la règle générale selon laquelle, pour un cation donné A dans un état de valence défini, les fréquences de vibration des groupes coordonnés AO_n sont d'autant plus basses que le nombre de coordination n est plus grand [1].

2° *Solutions solides* $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ [en abrégé : C_2 (A, F)]. — On sait depuis longtemps qu'il est possible de remplacer une proportion importante du fer de $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ par l'aluminium. Toutefois, l'aluminate correspondant $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ n'est pas connu, et l'étude radiocristallographique du système $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ montre qu'on ne peut obtenir des solutions solides que pour x compris entre 1 et $\sim 0,30$. La valeur de x correspondant à la composition limite n'a pas encore été déterminée de manière très précise [2].

L'étude infrarouge d'une série de solutions solides pour lesquelles on a fait varier x de 0,99 à 0,33 a donné les spectres des figures 3, 4 et 5. Nous examinerons successivement l'influence de la composition : I, sur l'allure générale du spectre, et II, sur la position des bandes.

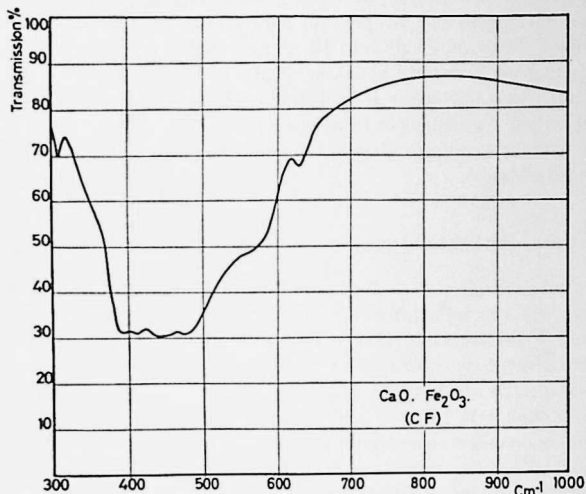


Fig. 2. — Spectre infrarouge d'un ferrite où le fer occupe uniquement des sites octaédriques : noter l'absence de bandes intenses vers 600 cm^{-1} .

I. ALLURE GÉNÉRALE DU SPECTRE.

a. Pour les faibles teneurs en aluminium (x variant de 0,99 à 0,9; *fig. 3*), la modification la plus évidente du spectre est l'apparition d'une bande située vers 785-800 cm^{-1} , bande qui paraît spécifique de la présence de l'aluminium : elle est absente dans le ferrite pur, et son intensité relative croît lorsque la teneur en aluminium augmente. Quant aux bandes du ferrite, elles subissent de légères modifications de position, de profil et d'intensités relatives.

b. Ces modifications s'accroissent pour des teneurs modérées en aluminium (x variant de 0,80 à 0,60; *fig. 4*) : on notera en particulier : 1° l'augmentation rapide de l'intensité des bandes observées vers 700 et 800 cm^{-1} ; 2° le changement de l'allure de la courbe d'absorption dans le domaine des basses fréquences (300-450 cm^{-1}).

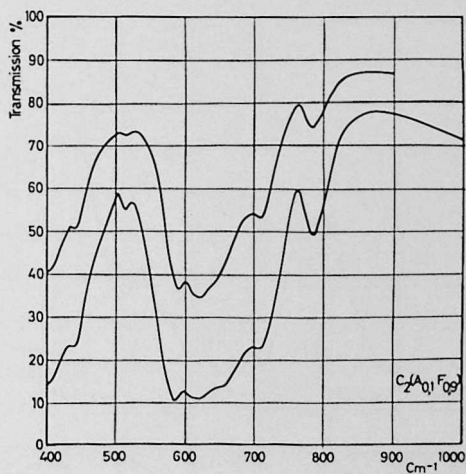
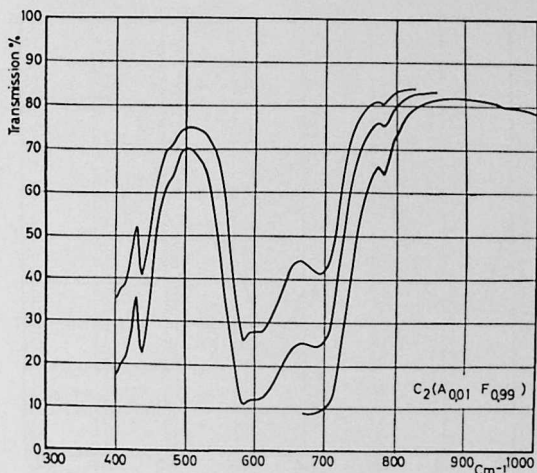
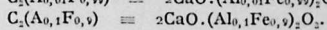
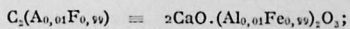


Fig. 3. — Spectres infrarouges de solutions solides à faible teneur en aluminium.



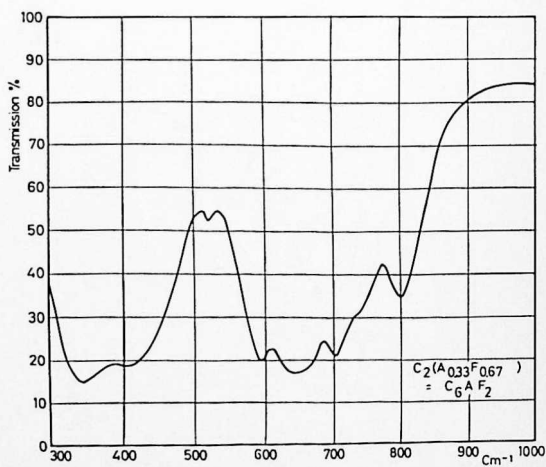
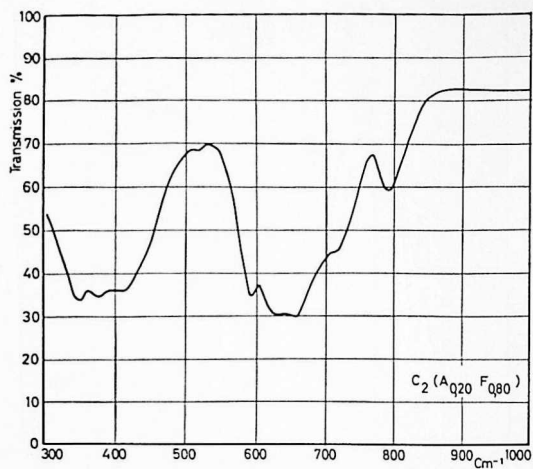
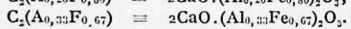
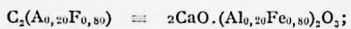


Fig. 4. — Spectres infrarouges de solutions solides à teneur moyenne en aluminium.



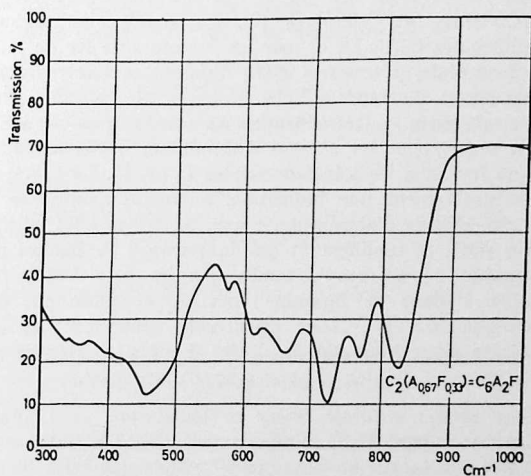
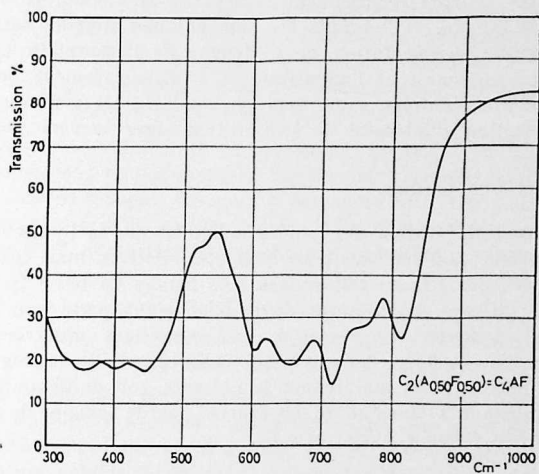
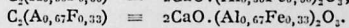
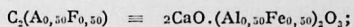


Fig. 5. — Spectres infrarouges de solutions solides à teneur élevée en aluminium.



c. Pour les teneurs relativement élevées en aluminium (x variant de 0,50 à 0,33; *fig. 5*), les faits les plus notables sont les suivants : 1° une nouvelle augmentation de l'intensité de l'absorption dans le domaine 700-800 cm^{-1} ; 2° l'apparition et le développement de deux nouvelles bandes centrées, l'une vers 770 cm^{-1} , l'autre vers 570 cm^{-1} ; 3° l'augmentation d'intensité de l'absorption observée vers 450 cm^{-1} .

II. POSITION DES BANDES.

Les mesures de position des bandes indiquent que la teneur en aluminium modifie, non seulement les intensités relatives, mais également les fréquences des bandes infrarouges. Les bandes de basse fréquence étant assez diffuses, les mesures de position n'ont porté que sur les bandes du domaine 600-800 cm^{-1} . Les variations observées sont rassemblées dans la figure 6. Ces variations sont généralement régulières, mais nous noterons dès maintenant la présence, soit de discontinuités, soit de changements dans l'allure des courbes pour le domaine de compositions compris entre $x = 0,80$ et 0,67.

Discussion et interprétation des résultats.

Les détails de la structure du ferrite dicalcique ont été établis par Bertaut, Blum et Sagnières [3]. La maille, orthorhombique, contient 4 molécules $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et, sur les 8 atomes de fer de la maille, une moitié forme des tétraèdres FeO_4 , tandis que l'autre moitié est présente sous forme d'octaèdres FeO_6 .

Deux types de sites — tétraédriques et octaédriques — sont donc disponibles *a priori* pour les atomes d'aluminium qui se substituent à des atomes de fer dans les solutions solides C_2 (A, F). Le spectre infrarouge donne directement une indication, au moins qualitative, sur la localisation des atomes d'aluminium : nous avons en effet montré que les tétraèdres AlO_4 se manifestent par la présence de bandes intenses dans le domaine 850-650 cm^{-1} , tandis que les octaèdres AlO_6 sont « transparents » dans ce domaine spectral, et absorbent dans le domaine 650-400 cm^{-1} [1]. Nous discuterons séparément le cas des solutions solides pour lesquelles $x \geq 0,80$ d'une part (teneur en aluminium relativement faible), et $x \leq 0,67$ d'autre part.

1° *Solutions solides à faible teneur en aluminium.* — L'apparition, dans les solutions solides, d'une bande nouvelle dont l'intensité augmente rapidement avec la teneur en aluminium indique que cette bande doit être attribuée à des vibrations Al-O; de plus, sa position (780 à 830 cm^{-1} suivant la teneur en aluminium) prouve qu'elle correspond certainement à des tétraèdres AlO_4 . Le spectre infrarouge montre donc immédia-

tement qu'une partie de l'aluminium introduit dans la structure est localisée sur les sites tétraédriques. Par contre, les données spectrales ne permettent pas de prouver d'une manière aussi nette la présence ou l'absence d'aluminium sur les sites octaédriques; on peut cependant à ce propos formuler les remarques suivantes :

a. Dans le domaine de compositions envisagé ici ($x \geq 0,80$), il n'apparaît dans tout le domaine 300-600 cm^{-1} aucune bande nouvelle, ce qui semble indiquer l'absence d'octaèdres AlO_6 . On peut cependant objecter que, si d'éventuelles bandes AlO_6 se trouvaient vers 400 ou vers 600 cm^{-1} , elles seraient masquées par les bandes intenses préexistant dans le ferrite pur.

b. L'augmentation rapide de l'intensité de la bande AlO_6 lorsque la teneur en aluminium augmente, suggère qu'une fraction importante de cet aluminium est localisée sur les sites tétraédriques.

c. La comparaison des spectres de $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}_{0,20}\text{Fe}_{0,80})_2\text{O}_3$ dans le domaine des basses fréquences montre que, sauf la disparition de la bande fine observée à 440 cm^{-1} dans $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, il n'y a pas d'altération notable du profil de l'ensemble des bandes de basse fréquence (300-400 cm^{-1}). Comme nous l'avons indiqué au début de cet article, ces bandes correspondent à des vibrations des octaèdres FeO_6 et l'absence de perturbation de ces bandes suggère qu'il ne s'introduit pas de cation étranger sur les sites octaédriques.

Aucun de ces faits expérimentaux ne nous apporte de preuve définitive de l'absence d'aluminium sur les sites octaédriques, mais tous s'interprètent aisément si l'on admet que la proportion d'aluminium octaédrique est faible ou nulle.

2° *Solutions solides à teneur moyenne ou élevée en aluminium.* — Nous avons montré plus haut les modifications spectrales qui accompagnent l'augmentation de la teneur en aluminium (x passant de 0,67 à 0,33).

Les faits suivants doivent plus particulièrement retenir notre attention :

a. l'accroissement de l'intensité relative des bandes de la région 700-800 cm^{-1} . L'aluminium occupe donc un nombre croissant de sites tétraédriques;

b. l'altération progressive du profil et de l'intensité des bandes dans le domaine des basses fréquences (300-450 cm^{-1}), et surtout l'accroissement de l'intensité de l'absorption vers 450 cm^{-1} .

Ces modifications correspondent manifestement à la présence d'une quantité croissante d'octaèdres AlO_6 .

Dans le domaine des compositions correspondant à $x \leq 0,67$, l'aluminium occupe donc simultanément des sites tétraédriques et octaédriques.

Au point de vue structural, l'ensemble des données infrarouges conduit donc aux conclusions suivantes : le remplacement progressif du fer par l'aluminium comporte deux étapes distinctes. Les premiers atomes d'aluminium introduits dans la structure occupent préférentiellement les sites tétraédriques, et ceci s'applique à toutes les solutions solides de composition comprise entre $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}_{0,20}\text{Fe}_{0,80})_2\text{O}_3$. Toutefois, ce comportement se modifie dans le domaine de compositions comprises entre $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}_{0,20}\text{Fe}_{0,80})_2\text{O}_3$ et $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}_{0,33}\text{Fe}_{0,67})_2\text{O}_3$ les atomes d'aluminium se répartissant alors sur les sites tétraédriques et octaédriques⁽²⁾.

Ces résultats sont en parfait accord avec les conclusions d'une étude radiocristallographique de Smith [2].

Remarquons pour terminer que le caractère régulier et continu de l'évolution des spectres en fonction de la teneur en aluminium suggère que les compositions généralement désignées par les abréviations C_xAF_2 , C_xAF et $\text{C}_x\text{A}_2\text{F}$ [soit $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}_{0,33}\text{Fe}_{0,67})_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}_{0,20}\text{Fe}_{0,80})_2\text{O}_3$ et $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}_{0,67}\text{Fe}_{0,33})_2\text{O}_3$] ne correspondent pas à des composés définis, mais sont simplement des compositions particulières de la série des solutions solides $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$.

Application à la chimie des ciments.

La solution solide $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ est l'une des phases présentes dans les clinkers, et le problème se pose, dans la pratique courante, d'y déterminer rapidement le rapport Al/Fe sans devoir passer par l'analyse chimique classique.

Comme les dimensions de la maille cristalline sont influencées par la teneur en aluminium, cette détermination peut être effectuée par la mesure des distances $d(hkl)$ du radiogramme X de poudre [4]. Pour certaines au moins des raies en cause, la position varie de façon linéaire en fonction de la composition de la solution solide [2].

Or, les résultats que nous venons d'exposer montrent que, sous certains aspects du moins, le spectre infrarouge est plus sensible que le radiogramme X aux variations de composition de la solution solide. En effet, le remplacement progressif du fer par l'aluminium se traduit, dans le spectre infrarouge, par l'apparition de bandes nouvelles (dont les

(²) Si l'on se reporte à la relation donnant la position des bandes en fonction de la composition (fig. 6), on remarque que l'allure de cette relation se modifie (pour certaines bandes du moins) dans le domaine de compositions comprises entre $x = 0,80$ et $0,67$. Il est probable que ces modifications sont en rapport avec le changement de comportement de l'aluminium.

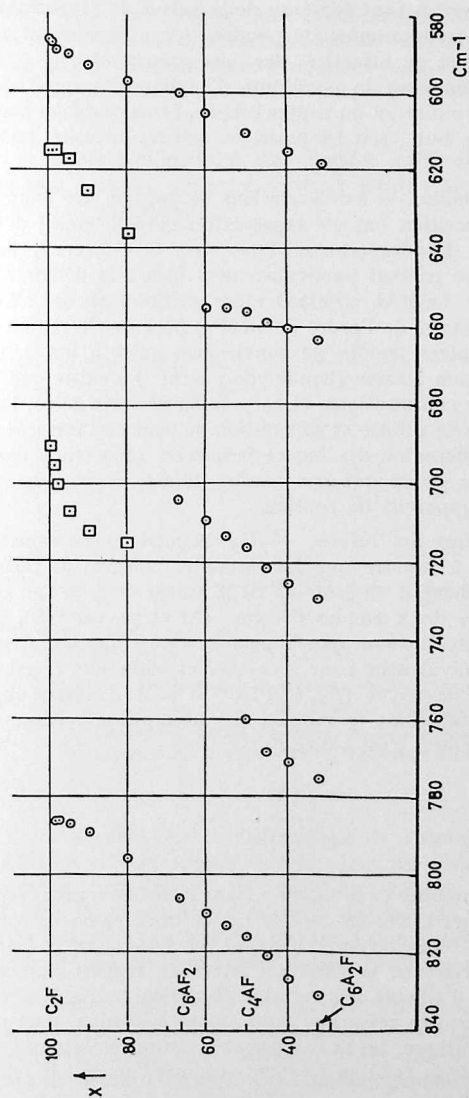
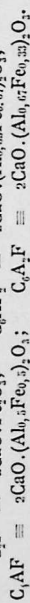
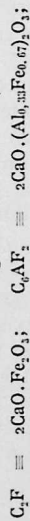


Fig. 6. — Position des bandes des solutions solides $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ en fonction de la valeur de x .

Les abréviations ont la signification habituelle, soit :



positions et les intensités sont fonction de la valeur du rapport Al/Fe), tandis que dans le radiogramme de poudre, il y a simplement modification (en position et en intensité) des raies *préexistantes*.

Ceci suggère évidemment la possibilité d'appliquer la spectrométrie infrarouge à la détermination du rapport Al/Fe. Deux variables peuvent être utilisées dans ce but : soit les positions, soit les intensités relatives des bandes.

a. Position des bandes. — Les variations de position des bandes en fonction de la composition ont été représentées graphiquement dans la figure 6. Les deux bandes situées, l'une vers 800-830 cm^{-1} , l'autre vers 700-730 cm^{-1} , se prêtent particulièrement bien à la détermination de la composition de $2\text{CaO}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$: leur position varie de 3 à 5 cm^{-1} (l'erreur de mesure étant de l'ordre de 1 cm^{-1}) pour une variation de x égale à 0,05. Les autres bandes ne conviennent guère à des déterminations de composition : l'une (bande 760-770 cm^{-1}) n'existe que dans un petit domaine de compositions, et sa position ne varie guère; l'autre (vers 660 cm^{-1}) est très diffuse et sa position ne peut être mesurée avec précision; enfin, le domaine des basses fréquences (non repris dans la figure 6) ne présente guère que des bandes diffuses et en outre n'est pas accessible aux appareils de routine.

b. Intensités relatives des bandes. — Un examen, même superficiel, des figures 3, 4 et 5 montre que les intensités relatives de certaines bandes varient rapidement en fonction de la valeur de x . Si l'on considère par exemple les deux bandes 660 cm^{-1} (A) et 700 cm^{-1} (B), il est évident que A est plus intense que B pour $x = 0,67$, que les intensités de A et B sont équivalentes pour $x = 0,60$, et enfin que B est plus intense que A pour $x = 0,50$ (fig. 4 et 5). On peut d'ailleurs chiffrer cette évolution en calculant le rapport des absorptions relatives aux deux bandes considérées, c'est-à-dire l'expression

$$\frac{\log \frac{I_0}{I}(\text{A})}{\log \frac{I_0}{I}(\text{B})}$$

On obtient le diagramme de la figure 7, dans lequel nous avons reporté les valeurs du rapport ci-dessus dans le cas de deux paires de bandes, à savoir les paires 660-700 cm^{-1} (cercles) et 660-800 cm^{-1} (carrés). Ce diagramme fait ressortir la variation rapide du rapport d'intensités des bandes, et aussi d'ailleurs une certaine dispersion des résultats expérimentaux. Cette dernière remarque nous amène à discuter, d'un point de vue purement pratique, les avantages et les inconvénients respectifs que nous offrent, soit la relation fréquence-composition, soit la relation intensité-composition.

Comme nous venons de le voir, les intensités relatives de certaines bandes sont très sensibles aux variations de composition; mais la dispersion des points expérimentaux doit nous mettre en garde contre la valeur pratique de la méthode. Les causes d'erreur sont ou pourraient être les suivantes :

a. Les mesures d'intensité des bandes infrarouges de substances solides sont toujours malaisées, surtout lorsque les bandes considérées se recouvrent partiellement.

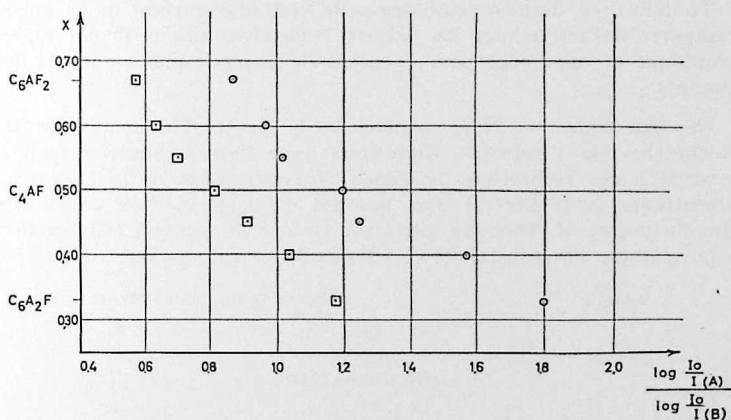


Fig. 7. — Rapport des absorptions de deux bandes A et B en fonction de la valeur de x.

Cercles : A, bande 660 cm^{-1} ; B, bande 700 cm^{-1} ;
Carrés : A, bande 660 cm^{-1} ; B, bande 800 cm^{-1} .

b. Il est possible que la distribution de l'aluminium sur les sites tétraédriques et octaédriques soit fonction de l'histoire thermique de l'échantillon (température de synthèse, trempe ou au contraire recuit, etc.). Or une variation de cette distribution modifierait évidemment les intensités relatives des bandes. Cette possibilité, qui ne paraît pas avoir été étudiée, fera l'objet de nos prochaines recherches.

c. Les mesures ont porté jusqu'à présent sur des compositions synthétiques pures. Lors de l'application pratique à l'analyse des clinkers, éventuellement après enrichissement de la phase aluminoferrite, la présence de phases étrangères peut altérer profondément les intensités apparentes.

Pour toutes ces raisons, il est peu probable que les mesures d'intensités puissent conduire à des applications pratiques dès que ces dernières requièrent une certaine précision.

Restent donc finalement les mesures de position des bandes. Les variations de position des bandes en fonction de la composition sont moins accusées que les variations d'intensité, mais ces mesures de position se prêtent bien à du travail de routine, et il est vraisemblable qu'elles ne sont que peu ou pas affectées par les causes d'erreur *b* et *c* reprises plus haut.

Toutefois, ce dernier point demande vérification avant qu'on puisse comparer définitivement les valeurs respectives des méthodes radiographique et infrarouge pour l'analyse de la phase alumino-ferrite des ciments.

Remerciements. — Nous remercions le Centre National Belge de Recherches de l'Industrie Cimentière pour l'appui financier qu'il a accordé à ces recherches; le Fonds National Belge de la Recherche Scientifique pour l'octroi d'un mandat d'associé et d'un crédit aux chercheurs; et M. Richoux, ingénieur technicien, pour sa collaboration à la synthèse des substances et à l'enregistrement des spectres.

(Manuscrit reçu le 25 février 1964.)

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] P. TARTE, *Silicates industriels*, t. 28, 1963, p. 345.
 - [2] D. K. SMITH, *Acta Cryst.*, t. 15, 1962, p. 1146.
 - [3] E. F. BERTAUT, P. BLUM et A. SAGNIÈRES, *Acta Cryst.*, t. 12, 1959, p. 149.
 - [4] H. G. MIDGLEY, *Proc. 3rd Intern. Symp. Chem. Cement.*, London, 1952, p. 140.
-