

50376  
1973  
3



50376  
1973  
3

Ce travail fait partie d'une étude plus générale entreprise au Laboratoire sur les systèmes binaires  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - MO.

Le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - SrO n'a été que très peu étudié jusqu'à présent. A notre connaissance, seule la partie riche en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a fait l'objet de recherches dont le but n'était d'ailleurs pas l'établissement du diagramme mais l'étude de l'influence des oxydes métalliques sur les transformations allotropiques de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Notre propos n'est d'ailleurs par l'établissement de la totalité du diagramme, liquidus compris, en raison des difficultés expérimentales rencontrées lors du maintien à haute température d'oxydes fondus (volatilisation de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , attaque des récipients) mais essentiellement l'établissement du diagramme des phases solides dans la perspective de l'isolement des composés mis en évidence, de l'étude de leurs propriétés structurales et éventuellement électriques qui intéressent plus particulièrement le laboratoire.

Pour réaliser ce travail, les techniques courantes d'investigation de l'état solide ont été utilisées :

- le chauffage prolongé à température constante des mélanges et analyse radiocristallographique des produits obtenus après trempe à l'air pour identifier les différentes phases.
- l'analyse thermique différentielle qui rend compte de certaines transformations subies par ces phases. Afin d'identifier les phénomènes observés, les clichés de diffraction X des produits trempés selon différentes méthodes sont effectués.
- la diffractométrie X à haute température qui permet d'approcher les conditions d'équilibre et l'identification des phases de haute température, donc d'interpréter les résultats obtenus au cours des études par analyse thermique différentielle et par trempe.

Ces techniques ont permis la mise en évidence de plusieurs composés définis et solutions solides. Enfin dans la mesure où des monocristaux ont pu être obtenus, leur étude cristallographique a été effectuée et l'étude structurale amorcée.

Ce travail est exposé d'après le plan suivant :

CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES.

- I. Méthodes cristallographiques
- II. Mesure de densités
- III. Analyse Thermique Différentielle
- IV. Méthodes analytiques

CHAPITRE II : LE SYSTEME  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$

- I. Mise au point bibliographique
- II. Généralités
- III. Etude du domaine riche en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  allant de  $x = 0$  à  $x = 0,42$ .
  1. Mise en évidence des différentes phases
  2. Etude par Analyse Thermique Différentielle
  3. Etude par trempe
  4. La diffractométrie X à haute température.
  5. Etude cristallographique des différentes phases mises en évidence.
    - 5.1. Etude cristallographique de la solution solide
    - 5.2. Etude cristallographique de la solution solide
    - 5.3. Etude cristallographique des solutions solides  $\beta_1$  et  $\beta_2$
- IV. Etude du domaine allant de  $x = 0,42$  à  $x = 0,666$ 
  1. Mise en évidence des différentes phases
  2. Etude par Analyse Thermique Différentielle
  3. Etude par trempe
  4. La diffractométrie X à haute température
  5. Etude cristallographique de la solution solide
  6. Etude cristallographique du composé défini  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ .
- V. Etude du domaine allant de  $x = 0,666$  à  $x = 1$ .
  1. Mise en évidence des différentes phases
  2. Etude par Analyse Thermique Différentielle
  3. Etude par trempe
  4. La diffractométrie X à haute température.

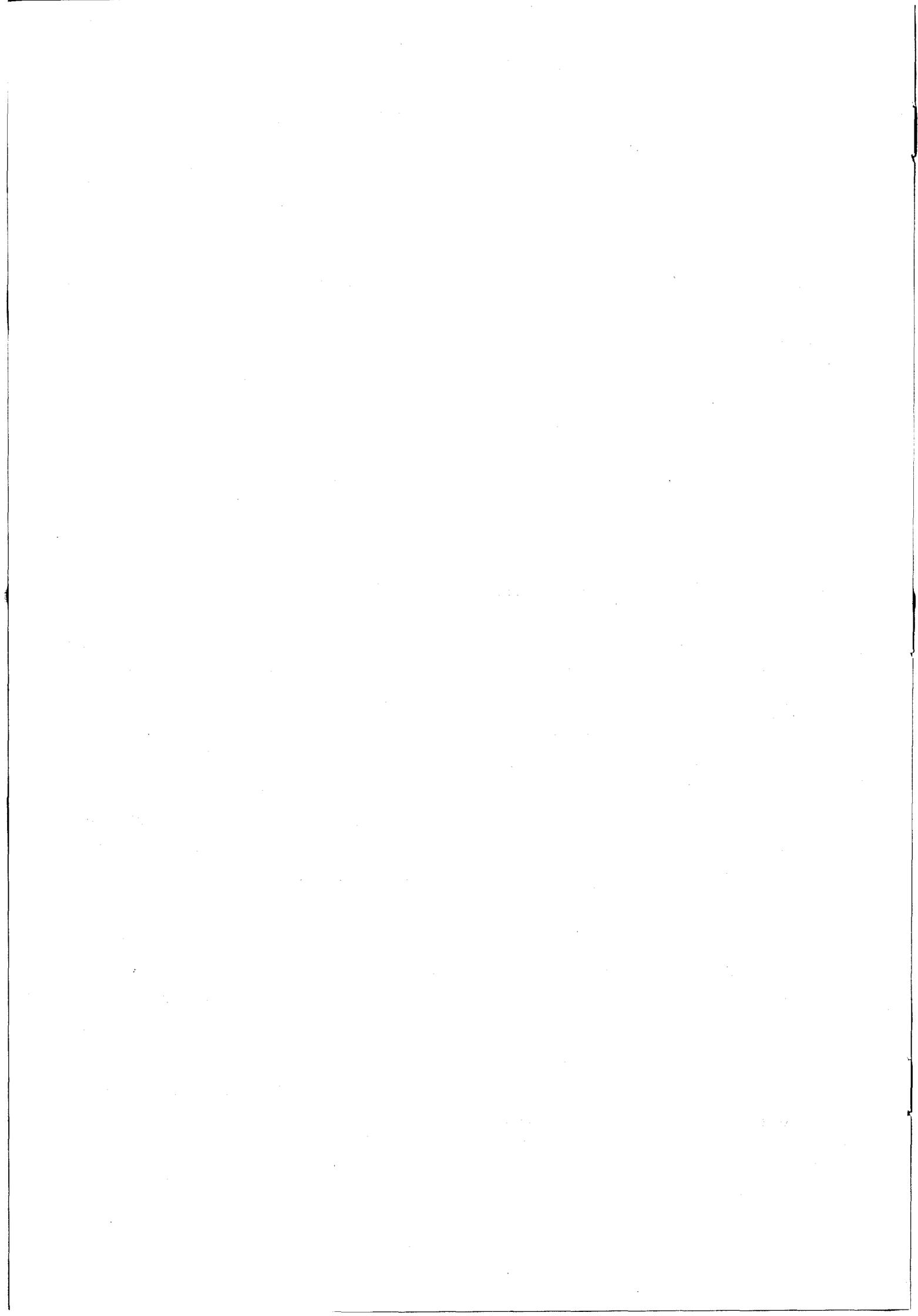
RESUME ET CONCLUSIONS.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

METHODES ANALYTIQUES



## I - METHODES CRISTALLOGRAPHIQUES

### 1 - METHODE DES POUDRES

Elle est employée pour l'identification des phases. L'appareil utilisé est une chambre à focalisation "NONIUS". Son principal avantage réside dans le fait qu'il est possible de réaliser quatre clichés à la fois, ce qui est particulièrement intéressant pour suivre l'évolution d'une solution solide.

L'inconvénient majeur de ce type de chambre est l'imprécision sur les mesures qui résulte de celle due à la position du film. C'est pourquoi elle n'a pas été utilisée pour la détermination de paramètres lorsqu'il était possible d'utiliser la méthode goniométrique. Il faut essentiellement noter que la couche de produit diffractant doit être très mince lorsque l'échantillon est, comme dans notre cas, fort absorbant.

### 2 - LA DIFFRACTOMETRIE X A HAUTE TEMPERATURE (D.X.H.T.)

Cette technique est mise en oeuvre à l'aide d'une chambre à focalisation "NONIUS" utilisée avec la radiation  $K_{\alpha}$  du cuivre de longueur d'onde

$$\lambda_{K_{\alpha}} = 1,54177 \text{ \AA}.$$

La préparation est disposée à l'intérieur d'un four muni de deux fenêtres en béryllium : l'une permettant le passage du faisceau primaire de rayons X, l'autre d'une hauteur de 1,3 ou 5 mm, celui des rayonnements diffractés par l'échantillon. Ces derniers impressionnent un film dont le déplacement dans une direction parallèle au foyer du tube est une fonction linéaire du temps. C'est également le cas de la vitesse de chauffage ou de refroidissement de l'échantillon.

La température est suivie pendant toute la durée de l'expérience au moyen d'un couple thermoélectrique relié à un millivoltmètre enregistreur. Le choix des paramètres (vitesse de déplacement du film et de chauffage) doit satisfaire aux exigences suivantes :

- déplacement suffisamment lent pour permettre une impression convenable du film radiographique. Cette impression dépend également de la largeur de l'écran limitant les faisceaux diffractés.

- déplacement suffisamment rapide, accompagné d'une variation de température assez faible, pour éviter un chevauchement des transformations éventuelles qui nuirait à l'estimation des températures de réaction et éloignerait l'échantillon des conditions d'équilibre. La largeur d'écran est également un paramètre important lors de l'estimation des températures de transformation : la précision est de l'ordre de  $\pm 5^\circ\text{C}$  dans les conditions opératoires retenues.

- le support d'échantillon généralement utilisé dans ce type de chambre est une grille de platine rhodié. Dans la mesure où le platine est très souvent utilisé pour la fusion d'oxydes en raison de sa résistance chimique, c'est ce métal qui a été retenu dans un premier temps. Les résultats des premiers essais ont été comparés à ceux obtenus sur des produits portés dans les mêmes conditions, en creuset d'or, puis trempés brutalement. Cette comparaison aboutit aux conclusions suivantes :

. dans la zone riche en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  : attaque légère du porte-échantillon sans qu'il en résulte une perturbation notable de la nature et du domaine d'existence des phases.

. dans la zone médiane : attaque nulle

. dans le domaine riche en  $\text{SrO}$  : (au-delà de 70 % de  $\text{SrO}$ ) le support subit une attaque assez importante. Aux températures supérieures à  $700^\circ\text{C}$ , de nombreuses raies, ne correspondant à aucune phase connue, apparaissent sur les clichés. Le métal de la grille est alors recouvert d'un produit noir très adhérent, il est vraisemblable que la présence des oxydes de bismuth et de strontium favorise l'oxydation du platine à l'état de  $\text{PtO}_2$ . Cet oxyde très acide réagit ensuite aisément sur  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{SrO}$ , tous deux nettement basiques.

Le platine se révélant inadapté à notre étude, les expériences ont été répétées sur grille d'or : l'analyse radiocristallographique montre la passivité du porte-échantillon, quelles que soient la température et la composition. Une couche de produit finement broyé est déposée sur une grille d'or d'environ 0,05 mm d'épaisseur : cette couche doit être suffisamment fine pour diminuer au mieux l'absorption sans trop amoindrir la puissance des rayonnements diffractés.

### 3 - LA METHODE DE LAÛE

Elle est utilisée pour la mise en évidence des axes et plans de symétrie. Le problème du positionnement du cristal au départ est certainement le plus délicat, seule sa forme extérieure permet d'avoir un repère. En général une face

bien développée est placée perpendiculairement au faisceau de rayons X émis par un tube à anticathode de cuivre non filtré. Les monocristaux étudiés possèdent au moins un axe de symétrie dans le plan de leur face principale. Les autres axes sont ensuite recherchés systématiquement. Lorsqu'un axe fondamental de la maille a été mis en évidence, il est amené sensiblement vertical grâce aux mouvements de rotation de la tête goniométrique.

#### 4 - LA METHODE DU CRISTAL TOURNANT

L'axe repéré précédemment est utilisé comme axe de rotation. Préalablement, le réglage est affiné au moyen de clichés de cristal oscillant autour d'une position moyenne pour laquelle l'un des berceaux de la tête goniométrique est parallèle au faisceau. Les corrections à apporter sur chacun des berceaux sont ainsi mises en évidence. Le réglage est terminé lorsque les réflexions de la strate zéro se répartissent sur une droite. L'utilisation d'un rayonnement non filtré permet une meilleure matérialisation de la strate zéro grâce aux traînées de diffusion dues aux courtes longueurs d'onde. La précision obtenue est de 20 minutes d'angle.

Un cliché de cristal tournant (plus exactement oscillant de  $200^\circ$ ) est alors effectué. Il permet de mesurer, à plusieurs centièmes d'angström près, le paramètre de la maille selon l'axe de rotation. Des tables donneront à partir de la distance entre la strate zéro et les strates supérieures la valeur de l'angle d'équi-inclinaison et des positions de l'écran pour la méthode de Weissenberg. La chambre utilisée est d'ailleurs celle de Weissenberg dont les caractéristiques sont les suivantes : diamètre : 57,3 mm ; angle maximum d'oscillation du cristal  $220^\circ$  ; angle d'équi-inclinaison maximum :  $40^\circ$  ; déplacement du film : 1 mm pour  $2^\circ$  de rotation.

#### 5 - LA METHODE DE WEISSENBERG

La méthode du cristal tournant ne permet généralement pas de définir l'allure du réseau réciproque car si elle permet d'obtenir deux des coordonnées cylindriques d'un point de l'espace réciproque, la troisième, l'azimut autour de l'axe de rotation, reste indéterminée. L'utilisation de la méthode de Weissenberg permet de résoudre ce problème. Rappelons-en brièvement le principe :

Un écran percé d'une fente ne laisse parvenir au film que les réflexions dues aux points réciproques d'une section perpendiculaire à l'axe de rotation. Le film est animé d'un mouvement de translation parallèle à l'axe, couplé à la rotation du cristal.

Soient  $\zeta$ ,  $\xi$  et  $\varphi$  les coordonnées cylindriques d'un point réciproque.

-  $\zeta$  est constant pour chaque strate, il est déterminé à partir de la distance entre la strate équatoriale et la strate considérée, mesurée précédemment sur le cliché de cristal tournant.

-  $\xi$  est déterminé à partir de la distance d'une tâche au centre du film.

-  $\varphi$ , l'angle entre  $OP_1$  et  $OP_2$  (O étant l'origine,  $P_1$  et  $P_2$  les deux points du réseau réciproque) est égal au double de la distance en millimètres entre les deux tâches dues à ces noeuds, car un déplacement d'un millimètre du film correspond à deux degrés de rotation du cristal.

La section du réseau réciproque donnant naissance à chacune des strates est reconstruite à l'aide de la technique de BUERGER (1). Après le choix de la maille, en accord avec le résultat de l'étude en rayonnement polychromatique, les noeuds de l'espace réciproque sont indexés.

La comparaison des sections 1 et 2 permet de définir le type de réseau, celle des sections 0 et 2 de conclure quant à l'existence éventuelle d'éléments de symétrie avec glissement.

## 6 - LA METHODE DE PRECESSION

Cette méthode permet d'obtenir une image non déformée des plans du réseau réciproque perpendiculaires à ceux examinés par la méthode de Weissenberg. Le cristal étant immobile, la section zéro du réseau réciproque considérée est perpendiculaire au faisceau de rayons X filtré par du nickel et tangente à la sphère de réflexion. Un mouvement de précession autour du rayonnement incident est appliqué au cristal afin que les noeuds de cette section du réseau réciproque viennent au contact de la sphère. Le film subit le même mouvement de sorte qu'il soit constamment parallèle au plan réciproque examiné. Les valeurs des différentes variables sont tirées de BUERGER (2).

La partie la plus délicate de la mise en oeuvre de la méthode est le réglage précis, à quelques minutes d'arc près, de la coïncidence du faisceau X et de l'axe du réseau direct choisi comme axe de précession. La position de cet axe, repéré sur le cliché de Weissenberg, est déterminée par une série de diagrammes de LAUE en direct puis affinée à l'aide de clichés de précession de faible amplitude.

## 7 - LA METHODE DU DIFFRACTOMETRE DE POUVRE

Cette méthode permet d'obtenir les angles  $\theta$  de diffraction par une poudre avec une précision nettement supérieure aux valeurs mesurées sur film, aussi est-elle utilisée pour la détermination des paramètres de maille.

### - Préparation de l'échantillon

Le mélange réduit à l'état de poudre très fine est déposé sur une plaque de verre de 5 cm de côté, dépolie par frottement sur de la limaille de fer afin d'augmenter l'adhérence (la plaquette est déposée verticalement au centre du goniomètre). La surface de l'échantillon doit, de plus, être suffisamment plane pour éviter les erreurs d'excentricité qui se répercuteraient sur les mesures.

### - Les mesures

Les raies les plus intenses aux valeurs de  $2\theta$  supérieures à  $30^\circ$  sont seules retenues car le doublet  $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$  est alors résolu : l'angle  $\theta$  est alors déterminé sur la réflexion due à  $K_{\alpha_1}$ . Le temps de comptage par pas de  $0,005^\circ$  est choisi de sorte que la différence entre le nombre de coups au maximum de la raie et celui correspondant au fond continu soit d'environ 1000, afin d'éliminer l'influence de l'erreur statistique.

La courbe : nombre de coups en fonction de  $2\theta$  peut être tracée pour chaque réflexion, la position du maximum ou du milieu de la largeur à mi-hauteur donne la valeur de  $2\theta$ . La construction de cette courbe est fastidieuse dans le cas d'explorations aussi fines que celles choisies. Une telle précision est surtout nécessaire pour les phases dont les indices de certaines raies ne sont pas connues avec certitude. Ces courbes ne seront pas tracées dans le cas de phases ne comportant que peu de raies, bien séparées, dont l'indexation ne souffre aucune ambiguïté. La valeur de  $2\theta$  correspondant au nombre de coups maximum est alors retenue.

## II - MESURE DE DENSITES

Ces mesures sont effectuées par la méthode du picnomètre, le liquide utilisé est le phtalate de diéthyl dont la densité mesurée à 20°C est de 1,1176. Le produit est finement broyé, la poudre recouverte de phtalate et dégazée plusieurs heures sous vide. La mesure est ensuite effectuée à 20°C dans un thermostat. La précision en est médiocre, ce qui peut être très gênant dans le cas de solutions solides non stoechiométriques.

## III - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (A.T.D.)

Il est bien connu que l'analyse thermique différentielle qui sera notée A.T.D. par la suite, peut dans certains cas apporter des renseignements sur les températures des transformations donc sur l'emplacement des lignes de phase. Son principe est trop connu pour qu'il soit nécessaire d'y revenir. L'observation des phénomènes nécessite une vitesse de chauffage élevée (300°C/h), vitesse qui ne permet pas d'atteindre de bonnes conditions d'équilibre. Il en résulte en particulier une erreur de l'ordre d'une dizaine de degrés sur l'appréciation des températures de transformation. Toutes les transformations ne sont d'ailleurs pas accessibles par cette technique : c'est le cas pour le passage d'un domaine biphasé A + B à un domaine monophasé A, donc lors du franchissement d'une ligne de phase courbe. Lors du chauffage des 2 phases A + B il y a transformation continue et progressive de B en A, aussi l'entrée dans le domaine de A est accompagnée d'un effet thermique trop faible pour être visible à l'A.T.D. Néanmoins, vue la valeur élevée de la vitesse de chauffage, l'on peut se demander si une telle transformation se fait effectivement d'une façon continue. Les A.T.D. effectuées au cours de cette étude n'ont jamais permis la mise en évidence de telles lignes de phases.

## IV - METHODES ANALYTIQUES

Ces méthodes seront utilisées en vue d'une vérification de la teneur en strontium et en bismuth de nos mélanges.

### - Dosage du bismuth

Le mélange est dissous dans HNO<sub>3</sub> concentré, le pH ajusté ensuite à environ 1 par NaOH et titré par une solution de sel disodique de l'acide éthylène-diaminetétra-acétique (EDTA III) en présence de xylénol jusqu'à virage très net du rouge au jaune vif.

- Dosage du strontium

Le titrage par l'EDTA (III) se fait en solution nettement basique en présence de pourpre de phtaléine. Aux  $\text{pH} > 2$ , il y a précipitation de l'hydroxyde de bismuth, il est éliminé par filtration. La solution doit d'autre part contenir 50 % d'alcool environ afin d'inhiber la dissociation du colorant et permettre le titrage jusqu'à virage du violet à l'incolore ou à une nuance faiblement violette.



CHAPITRE I I

LE SYSTEME  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - SrO.



I - MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

1 - POLYMORPHISME DE  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

Afin de mieux comprendre certains résultats obtenus au cours de cette étude, une mise au point sur le polymorphisme de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  est nécessaire. Elle s'inspire largement de l'excellente contribution de FRIT, JAYMES, PEREZ et HAGENMULLER (3) sur le sujet. Il apparaît que l'on peut, aujourd'hui, conclure sans ambiguïté à l'existence :

- d'une forme  $\alpha$ , de symétrie monoclinique, dont la structure cristalline a été établie par SILLEN (4) puis récemment affinée par MALMROS (5). Elle se transforme à 730°C en une variété  $\delta$ .

- d'une forme  $\delta$ , de symétrie cubique. SILLEN (6) propose un réseau de Bravais primitif tandis que GATTOW et SCHRODER (7) lors d'une étude sur poudre à haute température aboutissent à un modèle cubique à faces centrées du type  $\text{CaF}_2$  déficitaire en anions. Récemment ZAV'YALOVA et IMAMOV (8) tranchent à l'aide de la diffraction d'électrons en faveur du modèle de SILLEN (6). Il est clair que, si l'existence de  $\delta$  ne fait aucun doute, sa structure reste à élucider, par le recours, par exemple, à la diffraction des neutrons. Elle sera néanmoins, dans l'attente de nouveaux résultats, désignée dans la suite de ce travail par l'expression "cubique à faces centrées".

- d'une forme  $\beta$ , métastable de  $\delta$ , de symétrie quadratique, obtenue selon GATTOW et SCHUTZE (9) par trempe de l'oxyde de bismuth fondu en creuset de platine et selon LEVIN et ROTH (10) d'une part, C.N.R. RAO, G.V. SUBBA RAO et S. RAMDAS (11) d'autre part, par refroidissement, à une vitesse non précisée, de la variété  $\delta$  de haute température. GATTOW et SCHUTZE (9) en ont établi la structure, qui dériverait de  $\delta$  par l'établissement d'un ordre parmi les lacunes anioniques.

- D'autres variétés ont été mises en évidence  $\delta^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$  ainsi notées par GATTOW et SCHRODER (7), mais elles semblent correspondre en fait à des solutions solides d'oxydes étrangers dans  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Il n'en reste pas moins que, pour les variétés  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ , dont l'existence semble indépendante de la présence d'impuretés, de nouvelles recherches structurales seraient nécessaires pour lever les doutes existants.

## 2 - LE SYSTEME $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - SrO.

L'étude la plus ancienne est due à SILLEN et AURIVILLIUS (12) : en raison de la technique utilisée (trempe de mélanges portés à la fusion en creusets d'argent ou de magnésie), il semble que leur propos soit moins l'établissement du diagramme d'équilibre que la mise en évidence de phases nouvelles. Leurs investigations, complétées par AURIVILLIUS (13), sont limitées à la partie riche en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ; ils mettent ainsi en évidence une phase de composition variable, de symétrie rhomboédrique. La structure proposée, réalisée sur un monocristal et appuyée sur des mesures de densités, révèle un réseau cationique totalement occupé et un réseau anionique présentant un nombre variable de sites vacants.

En 1964, LEVIN et ROTH (14) étudient par diffractométrie X à haute température un mélange contenant 9 % d'oxyde de strontium. En plus de la phase rhomboédrique précédente, ils identifient une solution solide de haute température, cubique à faces centrées. Ils proposent à partir de ce résultat, un diagramme pour la partie riche en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (fig. 1).

L'étude du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - SrO est donc très partielle : c'est la raison qui nous a incité à la reprendre et à la compléter.

### II - GENERALITES

Les produits de départ utilisés sont dans une première phase, l'oxyde de bismuth commercial (R.P. MERCK ou spec. pur JOHNSON MATTHEY) et l'oxyde de strontium préparé au Laboratoire. Dans une seconde phase, ce dernier est préparé extemporanément.

SrO peut être obtenu :

- à partir du carbonate de strontium :

$\text{SrCO}_3$  est porté à  $1100^\circ\text{C}$  sous vide pendant trois heures en nacelle de platine. Le réacteur est alors isolé de l'atmosphère et porté à l'intérieur de la boîte à gants : la qualité de la préparation est vérifiée par analyse radiocristallographique d'un échantillon préparé en boîte à gants. Le cliché montre que l'on a bien SrO pur.

- à partir de strontiane  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  rigoureusement pur MERCK.

La strontiane portée dans les mêmes conditions que précédemment donne également SrO pur.

T°C

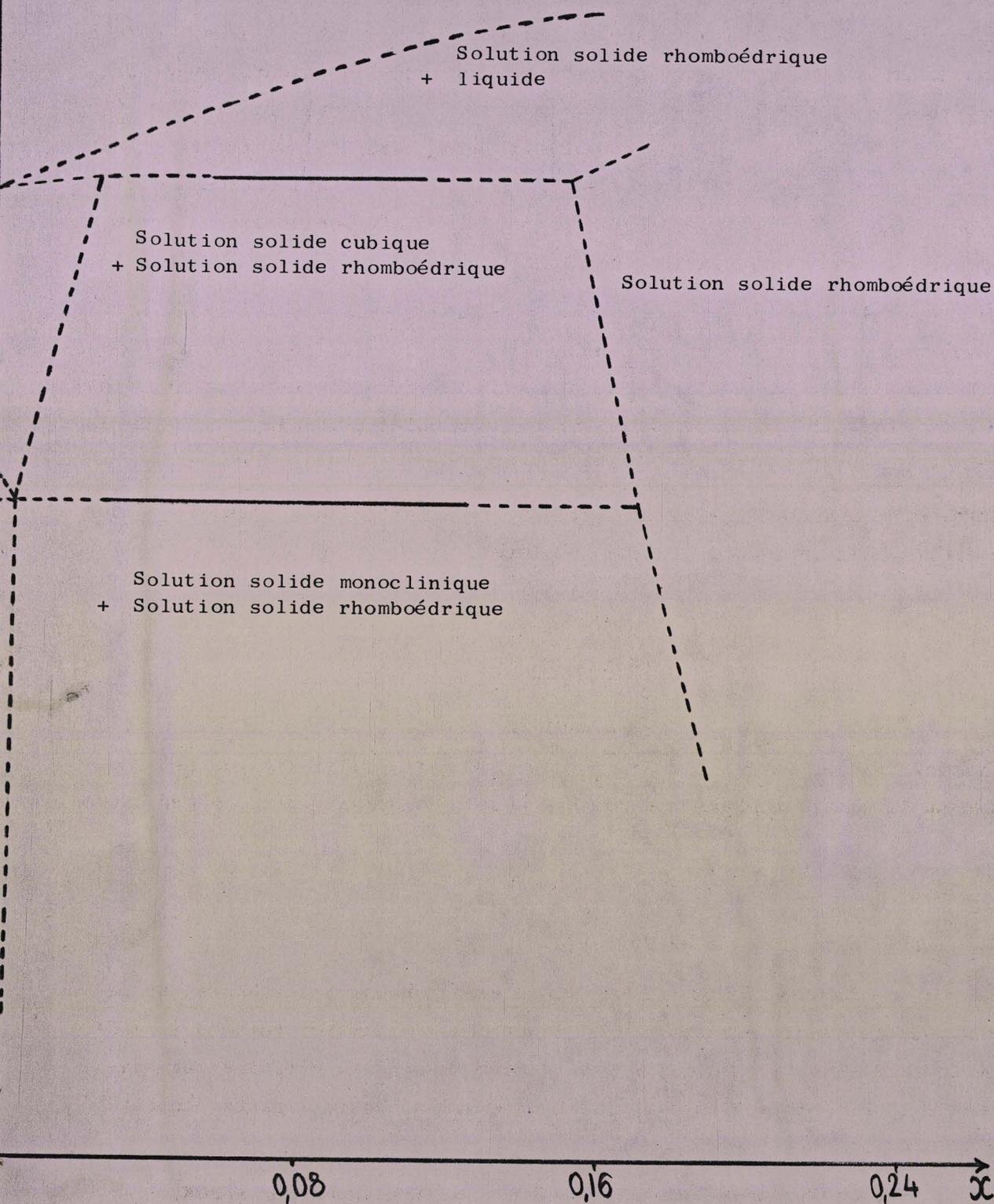


FIGURE N° 1

Diagramme  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - SrO selon LEVIN et ROTH (14)

- Il est indispensable de s'entourer de toutes précautions tendant à éviter l'action de l'humidité et du gaz carbonique de l'atmosphère. En effet abandonnons à l'air l'oxyde de strontium ainsi obtenu :

au bout d'une heure, un cliché de poudre est réalisé. On constate une très nette diminution de l'intensité des raies de SrO alors qu'apparaissent des raies nouvelles, qui ne sont pas celles de SrCO<sub>3</sub>.

après plusieurs heures, SrO est entièrement transformé.

Cette réaction ayant lieu à l'air, il est logique de penser que le produit obtenu est l'hydroxyde Sr(OH)<sub>2</sub>. Pour le démontrer, une analyse thermogravimétrique est effectuée sur la strontiane Sr(OH)<sub>2</sub>, 8 H<sub>2</sub>O. Le thermogramme montre une première perte de poids entre 45 et 50°, correspondant au départ de sept molécules d'eau, on a donc là le monohydrate d'hydroxyde qui est complètement déshydraté à 160°. L'expérience est alors arrêtée, un cliché de poudre de l'hydroxyde Sr(OH)<sub>2</sub> ainsi obtenu est effectué. Il est absolument identique à celui de l'oxyde abandonné plusieurs heures à l'air.

Conclusion, SrO abandonné à l'air se transforme très vite en Sr(OH)<sub>2</sub>. Ceci entraîne l'absolue nécessité d'effectuer les mélanges Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SrO à l'intérieur de la boîte à gants. Pour la même raison, les réactions entre ces deux oxydes seront faites sous courant d'oxygène.

#### Préparation des mélanges

- Au cours d'une première série d'expériences, une étude systématique à température constante est effectuée sur des mélanges dont la composition varie de 1 en 1 % entre 0 et 100 % de SrO. Pour cela, les produits sont portés à différentes températures entre 20 et 1000°C durant des temps inversement proportionnels à la température dans des creusets en alumine frittée. L'analyse radiocristallographique des produits refroidis à l'air (refroidissement assez lent en raison de la faible conductivité thermique de l'alumine) permet, d'une part de constater que la température de début de réaction entre les deux oxydes est de l'ordre de 600°C, la vitesse de réaction aux températures inférieures étant trop faible, et d'autre part de mettre en évidence les différentes phases thermodynamiquement stables à température ordinaire.

- Choix du creuset : l'alumine frittée a d'abord été retenue en raison de ses qualités mécaniques et de son inertie chimique de principe. Les résultats montrent effectivement que l'attaque des produits par le creuset est inexistante

surtout à des températures de l'ordre de 700°C. A fin de vérification, des expériences ont été effectuées en creusets de spinelle, de zircon, d'argent, de platine et d'or. Seul le platine subit une attaque importante dans la zone riche en SrO, comme le montrent d'ailleurs les diagrammes de DXHT obtenus avec le platine utilisé comme support-échantillon.

- Confirmation des concentrations par dosage :

Le but de cette étude est moins la détermination très précise de la concentration en strontium et en bismuth de nos mélanges qu'une vérification supplémentaire de l'absence d'attaque du creuset d'alumine par SrO ou  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Les résultats obtenus par titrage du bismuth contenu dans les mélanges  $x = 0,17$  ;  $0,22$  et  $0,58$  portés à 700°C pendant plusieurs jours en creusets d'alumine et refroidis à l'air sont respectivement  $x = 0,17$  ;  $0,21$  et  $0,59$ . Le titrage du strontium contenu dans les mélanges  $x = 0,22$  ;  $0,55$  et  $0,58$  ayant subi le même traitement sont  $x = 0,23$  ;  $0,55$  et  $0,58$ .

La précision est faible mais néanmoins suffisante pour conclure que l'attaque éventuelle du creuset n'affecte pas la composition des mélanges.

- Mélanges effectués à partir de SrO ou de  $\text{SrCO}_3$

Il était prévisible que le diagramme  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - SrO pouvait également être établi à partir de mélanges de carbonate de strontium et de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , mais afin de vérifier que la température de début de réaction en particulier ne variait pas de façon notable, notre première étude à température constante a été effectuée avec des mélanges  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - SrO.

Les mêmes expériences réalisées ensuite avec  $\text{SrCO}_3$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  donnent les mêmes résultats tant en ce qui concerne la température de début de réaction que les différentes phases mises en évidence.

Aussi les mélanges utilisés par la suite pour les études par DXHT et par A.T.D. seront effectués avec  $\text{SrCO}_3$ , ce qui permet d'éliminer les manipulations pénibles en boîte à gants.

- Les réactions entre  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{SrCO}_3$  devant être effectuées sous atmosphère ambiante, il est logique de penser à une action possible de l'oxygène de l'air, auquel cas ce serait le système ternaire Sr - Bi - O qui serait à étudier et non le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - SrO.

Dans le but de conclure sur ce problème important, des expériences sont effectuées à l'abri de l'atmosphère, les produits étant disposés à l'intérieur de tubes d'or scellés. L'analyse radiocristallographique des mélanges portés à différentes températures et trempés montre l'existence des mêmes phases que celles obtenues lors des mêmes expériences effectuées sous atmosphère ambiante. Ceci permet donc d'éliminer l'hypothèse d'une action quelconque de l'oxygène de l'air.

- La composition de chaque mélange  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$  ou  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrCO}_3$  sera définie par  $x$  = fraction molaire de  $\text{SrO}$  ou de  $\text{SrCO}_3$  dans le mélange.



### III - ETUDE DU DOMAINE COMPRIS ENTRE $x = 0$ ET $x = 0,42$ .

#### 1 - MISE EN EVIDENCE DES DIFFERENTES PHASES

Les mélanges dont la composition varie entre  $x = 0$  et  $x = 0,42$  sont portés à différentes températures entre 600 et 1000°C. L'analyse radiocristallographique des produits refroidis à l'air permet de mettre en évidence dans cette partie du diagramme :

- Un domaine monophasé : il s'agit là de la phase rhomboédrique qui sera notée s.s  $\beta_2$  ou  $\beta_2$  déjà mise en évidence par SILLEN et AURIVILLIUS (12). A 600°C, son domaine d'existence est limité par les compositions  $x = 0,17$  et  $x = 0,42$ . Ces limites varient en fonction de la température, elles seront précisées plus loin. Cette première étude montre que cette solution solide est stable jusqu'à la fusion, soit aux environs de 900°C. Il convient néanmoins d'être prudent quant aux résultats obtenus de cette façon car les refroidissements lents peuvent permettre aux phases de haute température de se décomposer en leur forme de basse température, nous reviendrons plus loin sur ce problème important.

- Un domaine biphasé limité par les compositions  $x = 0$  d'une part et  $x = 0,17$  à  $0,12$  suivant la température entre 600 et 720°C, d'autre part. Il s'agit du mélange des phases  $\beta_2$  et  $\alpha \text{ Bi}_2\text{O}_3$  de symétrie monoclinique. Dès la composition  $x = 0,01$ , les raies caractéristiques de  $\beta_2$  accompagnent sur le diagramme de poudre celles de  $\alpha \text{ Bi}_2\text{O}_3$  : s'il existe une solution solide de symétrie monoclinique, de SrO dans  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , son domaine est vraisemblablement très inférieur à  $0,01$ .

Aux températures supérieures à 720°C, pour  $0 < x < 0,17$ , les résultats varient d'une expérience à l'autre suivant la façon dont les produits sont refroidis.

Ces premiers résultats permettent de définir une méthode de préparation des échantillons qui seront utilisés par la suite dans les études par diffraction X à haute température ou par analyse thermique différentielle. Dans la mesure où les phases présentes à température inférieure à 720°C paraissent stables à la température ordinaire (leur obtention étant indépendante de la vitesse de refroidissement), les produits étudiés sont préparés par chauffage à 700°C, pendant une quinzaine de jours, des mélanges de  $\alpha$  Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SrO ou SrCO<sub>3</sub>, broyés à fin d'homogénéisation, portés à la même température pendant huit jours et enfin refroidis à l'air. Cette technique permet d'éliminer l'influence de la vitesse de décomposition du carbonate de strontium et de la cinétique de réaction des oxydes, l'intervention de ces facteurs ne peut, en effet, que nuire à l'approche des conditions d'équilibre dans les méthodes citées plus haut.

## 2 - ETUDE PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Cette technique permet, dans les limites qui ont été précisées plus haut, de déterminer certains aspects du diagramme d'équilibre. Les diagrammes d'A.T.D. font apparaître dans cette zone de composition :

- un pic endothermique commençant à 620°C pour  $0,00 < x \leq 0,15$  dont l'intensité croît avec  $x$ . Il s'agit là d'une transformation probable de  $\beta_2$  car  $\alpha$  Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne subit aucune transformation à cette température.

- un pic endothermique dans le domaine d'existence de  $\beta_2$ . Ce phénomène ne se produit pas à température constante mais à 650°C pour  $x = 0,18$ , à 695°C pour  $0,22 \leq x \leq 0,30$  enfin à 650°C pour  $x = 0,37$ .

- enfin un pic endothermique à 720°C immédiatement suivi et en partie masqué par un second pic vers 730°C dont l'intensité décroît quand  $x$  croît pour disparaître totalement pour  $x = 0,13$ .

Il eût été intéressant de suivre par A.T.D. le refroidissement de mélanges portés dans le domaine  $\alpha_1$  de manière à confirmer les résultats précédents. Malheureusement, les phénomènes se produisent avec un retard considérable qui peut atteindre et parfois dépasser la centaine de degrés, comme c'est le cas pour Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur. Aussi a-t-il été plutôt envisagé, pour apprécier la réversibilité des réactions correspondant au franchissement des lignes de phases, des expériences de trempe ainsi que la D.X.H.T.

### 3 - ETUDE PAR TREMPE

Afin de tenter d'expliquer la nature des différentes transformations ainsi mises en évidence, des trempes sont d'abord effectuées sur les mélanges étudiés par A.T.D. depuis des températures correspondant au début et à la fin de chaque pic. L'analyse radiocristallographique des produits obtenus montre :

- à 600°C, les phases stables à température ordinaire mises en évidence par l'étude préliminaire, c'est-à-dire  $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3 + \beta_2$  pour  $x \leq 0,16$  et  $\beta_2$  pour  $0,16 < x \leq 0,42$ .

- à 640°C, un retour aux phases stables à température ordinaire  $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3 + \beta_2$  pour  $x \leq 0,16$

- à 700°C, la phase  $\beta_2$  de basse température pour  $x > 0,16$ . Ces expériences ne permettent donc pas de déterminer la nature des phases issues de la transformation de  $\beta_2$ , des trempes plus énergiques s'avèrent indispensables pour tenter de conclure.

- L'analyse radiocristallographique des mélanges  $x < 0,05$  trempés depuis 760°C montre l'existence d'une solution solide de symétrie monoclinique isotype de la variété  $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Aux températures supérieures à 730°C,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  existe sous une forme  $\delta$  cubique à faces centrées, aussi l'existence d'une solution solide de haute température isotype de  $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$  pour  $0,00 < x < 0,05$  apparaît comme peu probable. Il s'agit certainement d'une phase métastable, la D.X.H.T. le confirmera.

- Les diagrammes de poudre des mélanges  $0,05 < x < 0,12$  trempés depuis 730°C et 760°C révèlent l'apparition d'une nouvelle phase notée Q, mélangée à  $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\beta_2$ . Son spectre X est, comme nous le verrons, aisément indexé dans le système quadratique, elle est isotype de la variété  $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

La courbe représentée figure 2 (a) donne l'aspect caractéristique des phénomènes observés lors du chauffage de ces mélanges.

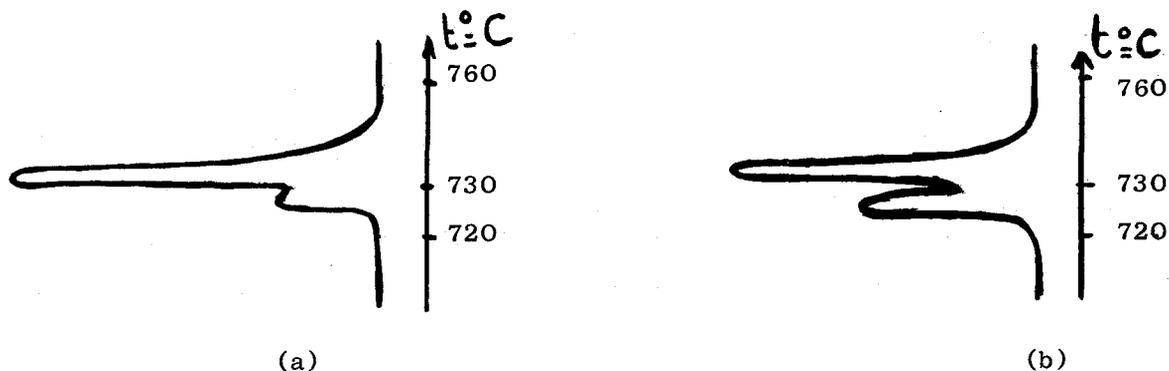


Figure 2

Si après avoir atteint 760°C, le mélange refroidi rapidement est de nouveau étudié par A.T.D., le premier pic s'accroît au détriment du second (fig. 2, b). La présence de germes de Q, subsistant grâce à la trempe, favorise la formation en quantité plus importante de cette phase. La vitesse de chauffage, importante pour observer les phénomènes, ne permet donc pas la formation de la phase Q par réaction dans l'état solide.

Conclusion : La présence de mélanges triphasés traduisant l'inefficacité partielle des trempes, il nous a paru intéressant de les perfectionner de manière à favoriser l'isolement de Q et par là, de déterminer s'il s'agit d'un composé défini ou d'une solution solide, mais d'ores et déjà il est possible d'émettre une hypothèse quant à la nature de cette phase. En effet, 730°C est, rappelons-le, la température de transformation de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  qui passe d'une forme  $\alpha$  de symétrie monoclinique à une forme  $\delta$  cubique à faces centrées, stable à haute température qui elle même se transforme en la variété  $\beta$  quadratique, métastable, lors de son refroidissement. Il apparaît donc comme vraisemblable que la phase Q isotype de  $\beta \text{Bi}_2\text{O}_3$  soit une phase métastable. Cette hypothèse sera confirmée par la diffractométrie X à haute température et l'étude par trempe dans l'azote liquide.

Pour cela les mélanges sont disposés à l'intérieur de petits tubes d'or suspendus par un fil d'acier inoxydable à l'intérieur d'un four vertical. Pour effectuer la trempe à la température désirée, il suffit de couper le fil et d'ouvrir simultanément l'extrémité inférieure du four. Une petite masse d'acier, accrochée au fil au côté des tubes, permet d'augmenter leur vitesse de chute dans un bécher rempli d'azote liquide. L'eau ne peut être utilisée à cet usage en raison du caractère hygroscopique de nos produits.

Les résultats obtenus sont assez différents de ceux obtenus par trempe des produits à l'A.T.D. en ce sens qu'il apparaît sur les clichés de poudre des mélanges portés aux températures supérieures à 760°C, des raies assez floues encore jamais observées, il s'agit vraisemblablement d'une forme métastable de la phase de haute température et sera notée X. Pour ces raisons, il s'avère difficile et sans grand intérêt d'étudier cette nouvelle phase.

Les résultats obtenus au cours de ces trempes ne sont pas toujours reproductibles, notamment en ce qui concerne la proportion relative des différentes phases présentes, en raison de l'impossibilité de reproduire exactement la vitesse de chute des tubes dans l'azote liquide. Néanmoins, il est possible de conclure que les trempes effectuées depuis 800°C font apparaître X pur ou accompagné de la phase Q suivant les expériences pour les compositions  $x = 0,05$  ;  $0,06$  et  $0,07$ .

Cette méthode de trempe permet également la mise en évidence à 800°C d'une nouvelle phase dont les raies peuvent s'indexer dans le système cubique, réseau de Bravais à faces centrées (CFC). Cette phase n'a pu être isolée pure de cette façon, elle est accompagnée de X en  $x = 0,08$  et  $x = 0,09$  et de  $\beta_2$  pour  $0,10 \leq x \leq 0,14$ . Encore une fois, cette expérience montre combien il est difficile d'obtenir la phase existant à haute température par trempe.

En vue d'essayer d'améliorer encore l'efficacité des trempes, un autre système a été utilisé : une fine couche de produit est déposée sur une petite plaque d'or, l'alcool étant utilisé comme liant. Cette plaquette est suspendue comme précédemment à l'intérieur d'un four vertical, la trempe effectuée dans les mêmes conditions. Il est logique de penser que le refroidissement du produit sera plus brutal car alors toute sa surface entre en contact avec l'azote liquide.

Il a ainsi été possible pour la première fois d'obtenir la phase quadratique pure à partir des mélanges  $x = 0,05$  ;  $x = 0,06$  et  $x = 0,07$  trempés depuis 760 et 800°C. Il s'agit donc d'une solution solide.

Pour  $x < 0,05$ , les clichés de poudre des produits trempés aux mêmes températures montrent la présence du mélange des phases  $\alpha$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et Q. Enfin la phase cubique à faces centrées a également pu être isolée de cette façon dans un domaine assez restreint de 2 %, pour  $x = 0,08$  et  $x = 0,09$  vers 800°C. Cette phase coexiste avec  $\beta_2$  pour  $0,10 \leq x \leq 0,14$  à cette température. Existante pure pour deux compositions cette phase C.F.C. est donc une solution solide et sera notée ss  $\alpha_1$  ou  $\alpha_1$ , ses paramètres et l'indexation de son diagramme de poudre seront donnés plus loin.

Remarque :

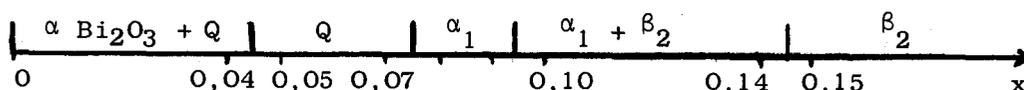
Il faut noter que les phases Q et  $\alpha_1$  ne sont isolées pures que difficilement. En effet, si la couche de produit étalée sur la plaque d'or n'est pas suffisamment fine, Q et  $\alpha_1$  sont accompagnées de X lors de trempes depuis 800°C.

Résumé et conclusion :

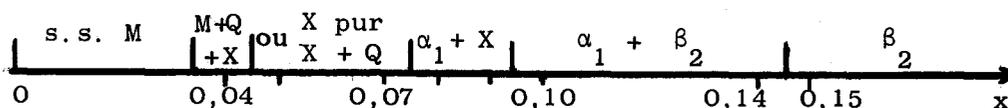
Résumons sur les schémas suivants les résultats obtenus au moyen des différentes trempes :

à 800°C :

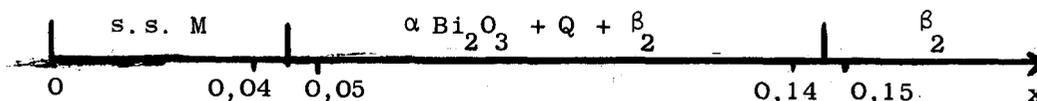
1. trempe très brutale (produits déposés sur plaques d'or et trempés dans l'azote liquide)



2. trempe moins brutale (produits disposés en creusets d'or et trempés dans l'azote liquide)



3. trempe la moins brutale (trempe à l'air des produits examinés par A.T.D.)



Il apparaît donc que la seule façon d'obtenir Q et  $\alpha_1$  pures est d'effectuer la trempe des produits disposés en fine couche sur plaques d'or dans l'azote liquide.

Ces expériences permettent de conclure sans ambiguïté à l'existence d'une solution solide Q cristallisant dans le système quadratique, et d'une solution solide  $\alpha_1$  cubique à faces centrées. Ces deux phases ne sont jamais observées simultanément sur les clichés, ce qui penche en faveur de l'hypothèse émise plus haut à savoir que Q est une phase métastable.

Seule la diffractométrie X à haute température permettra de conclure sans ambiguïté sur ce sujet et de déterminer la nature de la transformation mise en évidence par A.T.D. dans le domaine de la solution solide  $\beta_2$ .

Remarque :

Toutes les expériences ayant été jusque là effectuées à l'air, il convenait de vérifier que les degrés d'oxydation du strontium et du bismuth restent bien égaux respectivement à + II et + III à haute température. Pour cela, des tubes en or contenant les mélanges  $x = 0,28$  et  $x = 0,34$  sont scellés, portés à  $850^\circ\text{C}$  pendant trois jours et trempés dans l'eau. L'analyse radiocristallographique des produits obtenus montre, comme dans le cas des expériences effectuées à l'air, la présence de la solution solide  $\beta_2$ . La formation de cette phase est donc indépendante de la présence de l'oxygène de l'air et ne s'accompagne d'aucun dégagement d'oxygène (ce qui se serait traduit par un gonflement du tube), c'est la preuve de la stabilité des degrés d'oxydation 2 du strontium et 3 du bismuth à haute température. Enfin la trempe dans l'eau des produits disposés à l'intérieur de tubes scellés ne semble pas plus efficace que les trempes dans l'azote liquide.

4 - LA DIFFRACTOMETRIE X A HAUTE TEMPERATURE (D.X.H.T.)

4.1. Domaine  $0,00 < x \leq 0,12$

- Le cliché de D.X.H.T. du mélange  $x = 0,09$  effectué entre  $590$  et  $820^\circ\text{C}$  avec un programme de chauffage de  $3,5^\circ\text{C}$  par heure, montre à température inférieure à  $620^\circ\text{C}$  un mélange  $\alpha \text{Bi}_2\text{O}_3 + \beta_2$ . A cette température se produit un brusque déplacement de toutes les raies de  $\beta_2$ . Au-delà de  $620^\circ\text{C}$ , il s'agit donc d'un nouveau domaine biphasé contenant  $\alpha \text{Bi}_2\text{O}_3$  et cette nouvelle solution solide qui sera notée s.s.  $\beta_1$  ou  $\beta_1$ . Les raies du spectre de cette phase ont pu être indexées dans le système rhomboédrique : il s'agit vraisemblablement de la forme haute température de  $\beta_2$ , les clichés de D.X.H.T. effectués sur  $\beta_2$  pure le confirmeront.

A  $720^\circ\text{C}$  apparaissent les raies de la solution solide  $\alpha_1$ . Entre  $720$  et  $800^\circ\text{C}$ , existe un domaine biphasé  $\alpha \text{Bi}_2\text{O}_3 + \alpha_1$ , enfin au delà de  $800^\circ\text{C}$ , s'étend le domaine monophasé de cette phase cubique.

- Le cliché du mélange  $x = 0,04$  effectué entre  $700$  et  $800^\circ\text{C}$  montre à température inférieure à  $720^\circ\text{C}$  un mélange  $\alpha \text{Bi}_2\text{O}_3 + \beta_1$ . A cette température

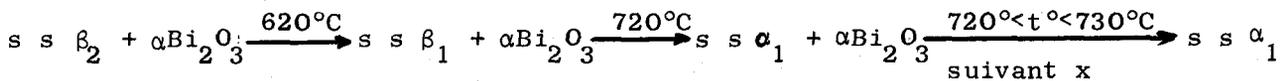
apparaît la phase cubique  $\alpha_1$  mise en évidence précédemment, elle coexiste avec  $\alpha \text{ Bi}_2\text{O}_3$  jusque  $725^\circ\text{C}$ . Enfin entre  $725$  et  $800^\circ\text{C}$  (température limite atteinte dans cette expérience) s'étend le domaine monophasé de  $\alpha_1$ .

- Pour  $x = 0,06$ , l'expérience est effectuée entre  $700$  et  $780^\circ\text{C}$ . Le cliché montre l'existence d'un domaine biphasé ( $\alpha \text{ Bi}_2\text{O}_3 + s s \beta_1$ ) à température inférieure à  $720^\circ\text{C}$ , température à laquelle apparaît  $\alpha_1$  qui coexiste avec  $\beta_1$  jusqu'à  $740^\circ\text{C}$ . Entre  $740$  et  $780^\circ\text{C}$ , seule demeure  $\alpha_1$ .

- Enfin pour  $x = 0,11$ , le même processus que pour  $x = 0,09$  est observé. s.s.  $\beta_1$  et  $\alpha_1$  coexistent de  $720$  à  $820^\circ\text{C}$ .

En résumé :

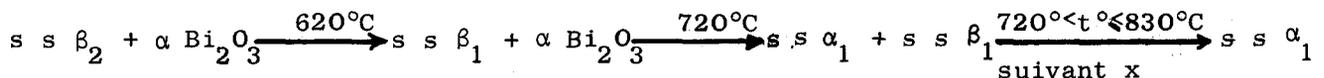
- pour  $0 < x < 0,05$



La composition  $x = 0,05$  est remarquable car pour  $x = 0,04$  et  $x = 0,06$  nous l'avons vu, les résultats sont différents à partir de  $720^\circ\text{C}$ . Ce point correspond à un mélange eutectoïde.

$\alpha \text{ Bi}_2\text{O}_3$  monoclinique se transforme en  $\delta \text{ Bi}_2\text{O}_3$  cubique à faces centrées à  $730^\circ\text{C}$ , aussi il est logique que la limite supérieure du domaine biphasé  $\alpha \text{ Bi}_2\text{O}_3 + s s \alpha_1$  atteigne au maximum  $730^\circ\text{C}$  lorsque  $x$  tend vers zéro.

- pour  $0,05 < x \leq 0,12$



- Refroidissement lent de la solution solide  $\alpha_1$ .

Il était intéressant d'effectuer le cliché de D.X.H.T. de  $\alpha_1$  refroidie lentement car, jusque là, cette phase n'a fait l'objet que de trempes plus ou moins brutales. Pour cela le mélange  $x = 0,05$  porté à  $780^\circ\text{C}$  est refroidi jusque  $20^\circ\text{C}$  en 30 heures. Le cliché de D.X.H.T. obtenu montre que  $\alpha_1$  se décompose à  $650^\circ\text{C}$  en  $\beta_1$  et une nouvelle phase dont les raies sont facilement indexées dans le système cubique, réseau de Bravais centré. Puis  $\beta_1 \rightarrow \beta_2$  à  $540^\circ\text{C}$  enfin  $\beta_2$  et cette phase cubique coexistent jusqu'à la température ordinaire.

La même expérience réalisée sur le mélange  $x = 0,01$  confirme la présence de cette phase qui semble alors être pure.

Il s'agit là d'une solution solide métastable de SrO dans  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , dont les limites du domaine d'existence sont  $0 < x < 0,01$  d'une part et  $0,01 < x < 0,05$  d'autre part. Il faut noter qu'il suffit que le mélange contienne 1 % de SrO pour que cette phase se forme, mais il ne s'agit pas d'une variété métastable de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  notée  $\gamma^*$  par GATTOW et SCHRODER (7).

Le paramètre de la maille déterminé pour le mélange  $x = 0,05$  à  $20^\circ\text{C}$  à partir du cliché de D.X.H.T. étalonné par NaCl, est de  $10,92 \text{ \AA}$ .

- Chauffage de la solution solide Q.

Une expérience effectuée par D.X.H.T. à partir de la solution solide Q préparée par trempe du mélange  $x = 0,06$  porté dans le domaine d'existence de  $\alpha_1$ , montre que cette phase se redécompose en  $\alpha \text{ Bi}_2\text{O}_3 + \beta_2$  à  $490^\circ\text{C}$ .

#### 4.2. Domaine de la solution solide rhomboédrique

De la même façon est exploré par D.X.H.T. le domaine de s.s. $\beta_2$  mis en évidence par l'étude préliminaire à température constante entre  $x = 0,17$  et  $x = 0,42$  (limite à  $600^\circ\text{C}$ ).

- Pour  $x = 0,20$ , à température inférieure à  $680^\circ\text{C}$ , existe le domaine monophasé de s.s. $\beta_2$ , puis à cette température cette solution solide subit la variation des paramètres de sa maille déjà signalée, ce qui se traduit par un déplacement très net des raies sur le film. Elle se transforme en s.s. $\beta_1$  stable jusqu'à la fusion du produit ( $850^\circ\text{C}$  environ). Il n'est pas possible de mettre en évidence la phase solide accompagnant le liquide avant la fusion complète.

- Pour  $x = 0,26$ , l'expérience est effectuée entre  $630$  et  $740^\circ\text{C}$ . La transformation  $\beta_2 \rightarrow \beta_1$  se produit à  $695^\circ\text{C}$ . Le cliché réalisé pour cette composition est reporté sur la figure 20.

- Pour  $x = 0,36$ , le phénomène se produit à  $660^\circ\text{C}$  provoquant l'apparition de  $\beta_1$  stable jusqu'à une température proche de la fusion.

#### 4.3. Conclusions

L'étude radiocristallographique à haute température permet de conclure sur la nature de la transformation mise en évidence par A.T.D. à l'intérieur du domaine de  $\beta_2$ . L'identité des symétries cristallines des deux phases, déduite

de la similitude des diagrammes de poudre, indique qu'il s'agit d'une transformation polymorphique. Nos résultats antérieurs s'interprètent facilement dans la mesure où la forme  $\beta_1$  ne peut être conservée à température ordinaire, quelle que soit la sévérité de la trempe utilisée. A l'intérieur du "domaine rhomboédrique", la température de transformation n'est pas constante, les températures limites sont respectivement 630°C pour  $x = 0,16$  ; 694°C pour  $x = 0,26$  et 660°C pour  $x = 0,36$ .

Elle l'est, évidemment, à l'extérieur du domaine, le mélange binaire contenant la solution solide limite de composition comprise, entre  $x = 0,15$  et  $x = 0,16$  d'une part subit la transformation  $\beta_2 \rightarrow \beta_1$  à 620°C, alors que, d'autre part, le mélange binaire contenant la solution solide limite de composition comprise entre  $x = 0,42$  et  $x = 0,43$  la subit à 615°C.

En résumé, cette étude a permis la mise en évidence de trois phases dans ce domaine  $0 \leq x \leq 0,42$ .

- une phase  $\alpha_1$  C.F.C. qui apparaît dès 720°C pour exister jusqu'à 820°C environ pour les valeurs de  $x$  comprises entre 0 d'une part et  $x = 0,05$  (point eutectoïde) à  $x = 0,10$  suivant la température d'autre part.

- une phase  $\beta_2$ , de symétrie rhomboédrique dont le domaine s'étend entre  $x = 0,17$  et  $x = 0,42$  à 600°C.

- une phase  $\beta_1$ , également rhomboédrique, forme de haute température de  $\beta_2$ , elle existe à 720°C entre  $x = 0,13$  et  $x = 0,43$ .

- Ces résultats permettent d'interpréter facilement ceux obtenus lors des études par A.T.D. et par trempe. En effet pour  $x < 0,10$ , la phase stable à haute température est la solution solide  $\alpha_1$  cubique à faces centrées que les trempes brutales ne permettent d'isoler pure qu'en  $x = 0,08$  et  $x = 0,09$  à 800°C. La solution solide Q isotype de la variété  $\beta \text{Bi}_2\text{O}_3$  est donc bien une forme métastable de  $\alpha_1$  de même que la phase notée X et la solution solide M monoclinique qui n'apparaît que lors de refroidissements relativement lents des mélanges  $x < 0,05$  portés dans le domaine d'existence de  $\alpha_1$ . Enfin une autre phase métastable cubique centrée apparaît lors du refroidissement très lent de  $\alpha_1$ .

L'entrée dans le domaine de  $\alpha_1$  ne peut être matérialisée par A.T.D. pour les raisons évoquées plus haut (chapitre I, paragraphe III).

- Enfin les trempes ont permis, outre la mise en évidence des phases métastables, la détermination des limites du domaine d'existence de la solution solide rhomboédrique.

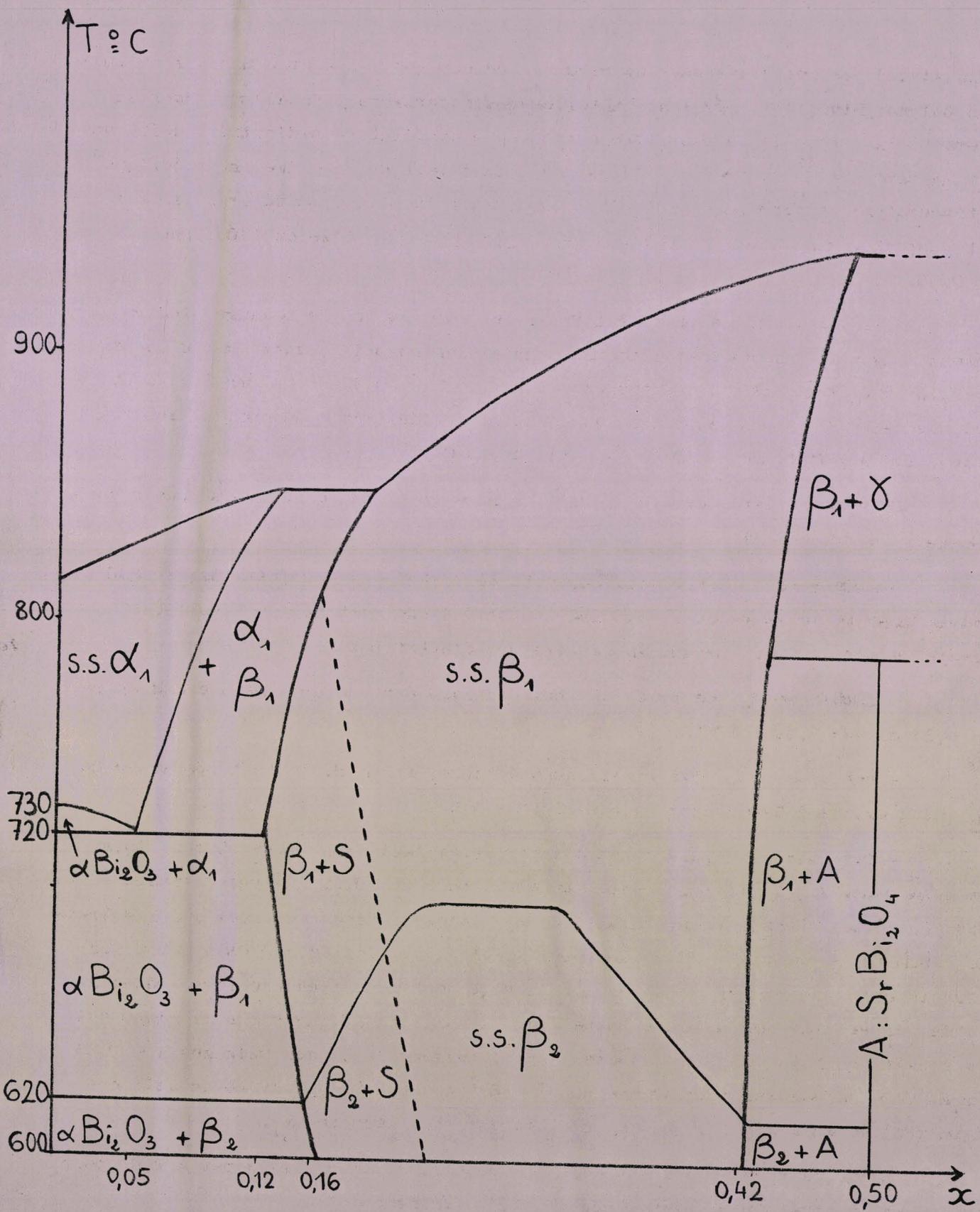


FIGURE N° 3

Diagramme  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$  pour  $0 < x \leq 0,42$

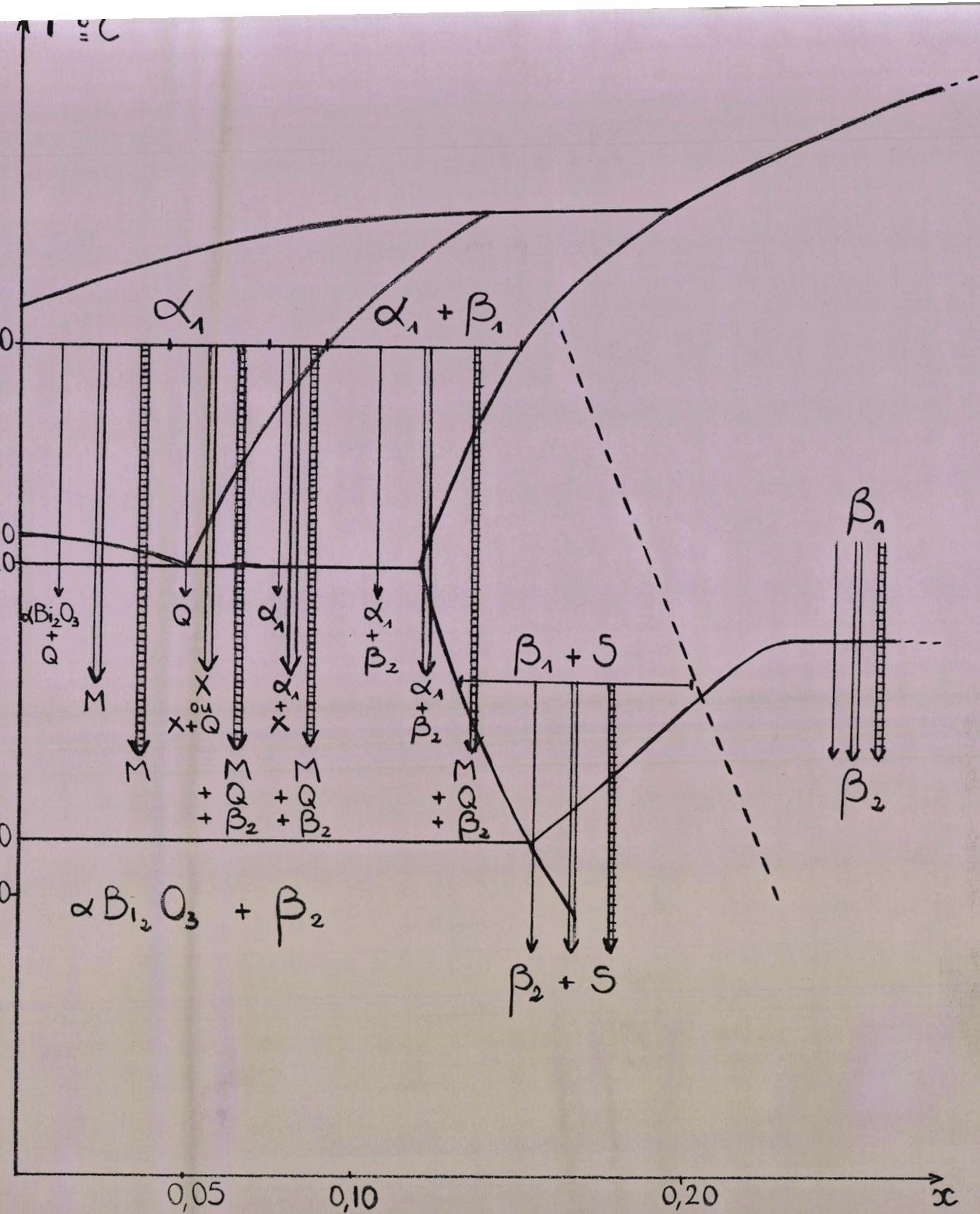


FIGURE N° 4

Résultats de l'étude par trempe des mélanges  $0 \leq x \leq 0,42$

- ↓ trempe très brutale
- ⋮ trempe moins brutale
- ⋮ trempe la moins brutale

- Cette étude permet d'établir le diagramme  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$  (figure 3) pour l'intervalle de composition  $0,00 \leq x \leq 0,42$ , les résultats obtenus lors des différentes trempes étant rassemblés figure 4. Les diagrammes de poudre des phases mises en évidence sont reproduits sur la figure 20. Il est intéressant de comparer le diagramme établi grâce à ce travail (fig. 3), à celui qu'ont établi LEVIN et ROTH (14) (fig. 1). Nos résultats font apparaître un domaine de solution solide cubique plus important que ne l'avaient supposé ces auteurs, le point eutectoïde figurant en  $x = 0,05$  alors que sur leur diagramme il est porté en  $x \approx 0,01$ . Enfin, ils ne mentionnent pas la transformation  $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ .

## 5 - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES DIFFERENTES PHASES MISES EN EVIDENCE

### 5.1. Etude cristallographique de la solution solide $\alpha_1$

Nous avons déjà signalé que cette phase est de symétrie cubique, réseau de Bravais à faces centrées. C'est du moins ce qu'il est possible de conclure de l'indexation du diagramme de poudre et des extinctions relevées. Dans la mesure où il est possible de l'obtenir à température ambiante grâce à une trempe énergétique (du moins dans la zone  $x = 0,08 - x = 0,09$ , voir paragraphe III.3.), les mesures d'angles de Bragg ont été effectuées sur diffractomètre. Le mélange  $x = 0,08$  disposé sur plaques d'or est porté dans le domaine d'existence de  $\alpha_1$  (795°C) et trempé dans l'azote liquide. Un diagramme préliminaire réalisé sur la chambre à focalisation confirme la seule présence de  $\alpha_1$ .

Les raies du diagramme de poudre peuvent être indexées sans ambiguïté. Pour chaque réflexion la valeur  $2\theta$  retenue est celle de la position du maximum de la courbe  $I = f(2\theta)$ .

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant

$2\theta$ mm	$I/I_0$	$\frac{10^4}{d^2}$ exp cor	$\frac{10^4}{d^2}$ calc	h k l
27,75	100	969,3	969,05	1 1 1
32,14	30	1291,5	1292,07	2 0 0
46,10	23	2583,9	2584,14	2 2 0
54,68	17	3555,3	3553,19	3 1 1
57,32	9	3875,9	3876,2	2 2 2
67,23	4	5165,9	5168,28	4 0 0
74,25	6	6140	6137,3	3 3 1
76,52	5	6463,1	6460,35	2 0 4

Tableau I : Diagramme de poudre de la solution solide  $\alpha_1$  pour  $x = 0,08$

Le paramètre moyen obtenu à partir des angles  $2\theta$  ainsi mesurés est :

$$a^* = 5,56 \text{ \AA}$$

A l'aide de cette valeur et de celles de  $2\theta$  pour les raies les plus fortes, un programme d'affinement de maille mis au point au laboratoire (publication en cours) a permis d'obtenir la valeur suivante :

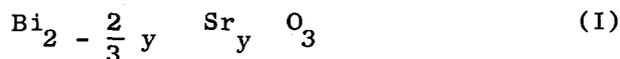
$$x = 0,08 \quad a = 5,564 \pm 0,009 \text{ \AA}$$

Cette phase semble identique à la forme  $\delta$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$  C.F.C. dont GATTOW et SCHRODER (7) ont mesuré le paramètre :

$$a = 5,66 \pm 0,008 \text{ \AA} \text{ à } 750^\circ\text{C.}$$

Il est vraisemblable que les structures sont identiques : structure du type  $\text{CaF}_2$  déficitaire en anions  $\text{O}^{2-}$ . Deux possibilités peuvent être envisagées pour interpréter l'existence d'une solution solide de  $\text{SrO}$  dans  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  : la substitution du bismuth par le strontium se produit de sorte que, soit le nombre d'anions par maille reste constant, soit le nombre de cations reste constant.

Dans le premier cas, le motif élémentaire a pour formule :



Dans le second :



Pour distinguer entre les deux possibilités, il est nécessaire de mesurer les densités des solutions solides en fonction du taux de substitution et de les comparer aux densités théoriques obtenues dans le cadre des hypothèses ci-dessus. Ceci n'a pu être réalisé car il n'est pas possible de tremper des quantités de phase C.F.C. suffisantes pour effectuer une mesure de densité. Néanmoins par analogie avec d'autres résultats obtenus au laboratoire, il est vraisemblable que la substitution s'effectue à nombre de cations constants : c'est donc la formule du type II qui semble la plus probable, c'est-à-dire une solution solide déficitaire en anions.

## 5.2. Etude cristallographique de Q

Rappelons que c'est à partir de l'indexation du diagramme de poudre qu'il a été possible de déterminer la symétrie de cette solution solide qui apparaît lors du refroidissement brutal de  $\alpha_1$  depuis  $760$  à  $800^\circ\text{C}$  pour les compositions  $x = 0,05$  à  $0,07$ .

Les mesures d'angles de Bragg pour le mélange  $x = 0,06$  porté à  $795^{\circ}\text{C}$  sur plaque d'or et trempé dans l'azote liquide, sont effectuées par la méthode du diffractomètre de poudre. Pour chaque réflexion, la valeur  $2\theta$  retenue est celle de la position du maximum de la courbe  $I = f(2\theta)$  Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2.

$2\theta_{\text{mm}}$	$I/I_0$	$\frac{10^4}{d^2}$ exp. corr.	$\frac{10^4}{d^2}$ calc.	h k l
27,76	100	970	972	2 2 1
31,52	8	1243,4	1242,9	0 0 2
32,53	18	1322,2	1322,5	4 0 0
45,93	18	2565,9	2565,4	4 0 2
46,70	8	2647,8	2645,11	4 4 0
53,86	6	3457,4	3457,8	2 2 3
55,22	15	3619,1	3617,1	6 2 1
57,40	9	3887,1	3888	4 4 2
74,06	6	6113,2	6116,8	7 5 0

Tableau 2 : diagramme de poudre de la solution solide Q pour  $x = 0,06$

Les paramètres moyens calculés à partir de ces mesures sont :

$$a^* = 10,97 \text{ \AA} \quad c^* = 5,65 \text{ \AA}$$

A l'aide de ces valeurs et de celles des angles de Bragg pour les raies les plus fortes, le programme d'affinement de maille a permis d'obtenir les résultats suivants :

$$a = 10,999 \pm 0,012 \text{ \AA}$$

$$c = 5,673 \pm 0,004 \text{ \AA}$$

Cette phase dérive vraisemblablement de la variété  $\beta \text{Bi}_2\text{O}_3$  quadratique dont GATTOW et SCHUTZE (9) déterminent les paramètres :  $a = 10,95 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,63 \text{ \AA}$ . Ces auteurs ont montré que la variété  $\beta \text{Bi}_2\text{O}_3$  dérive de la forme  $\delta$  par l'établissement d'un ordre entre les lacunes anioniques. FRIT, JAYMES, PEREZ et HAGENMULLER (3) mettent également en évidence une solution solide de symétrie

quadratique lors de leur étude du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2$  à  $750^\circ\text{C}$ . Leurs mesures de densités font apparaître qu'il s'agit bien d'une solution solide lacunaire en anions dérivant de  $\beta \text{Bi}_2\text{O}_3$ .

En ce qui concerne notre travail, des monocristaux ont pu être préparés, une étude plus complète de cette phase Q est en cours.

### 5.3. Etude cristallographique des solutions solides $\beta_1$ et $\beta_2$

SILLEN et AURIVILLIUS (12) ont déterminé sur monocristal les caractéristiques cristallographiques de la forme de basse température. L'hypothèse d'une symétrie rhomboédrique permet en effet l'indexation du diagramme de poudre. La structure de cette phase peut également être décrite au moyen d'une maille hexagonale, les paramètres seront déterminés en considérant cette maille.

Comme il a été signalé plus haut, la transformation  $\beta_2 \rightarrow \beta_1$  ne se traduit pas par l'apparition de nouvelles raies mais par un déplacement affectant celles de  $\beta_2$ . Il est donc logique d'envisager une conservation de la symétrie. Cette hypothèse est confirmée par les résultats de l'indexation du spectre de poudre de la forme de haute température (Tableau 5).

Il est à noter que le déplacement de ces raies est de plus en plus important à mesure que x croît.

#### 5.3.1. Variation des paramètres en fonction de la composition

L'étude est menée simultanément sur  $\beta_1$  et  $\beta_2$ . En raison de l'impossibilité de préserver  $\beta_1$  à température ambiante, la mesure des angles de Bragg est effectuée sur les diagrammes de D.X.H.T. : cela permet une comparaison des résultats obtenus pour les deux formes dans les mêmes conditions, mais la méthode est moins précise que celle utilisant le diffractomètre. Il est en effet impossible d'utiliser la technique de l'étalon interne en raison du chauffage des produits et de plus cette méthode ne permet pas d'atteindre les valeurs de  $\theta$  supérieures à la trentaine de degrés.

Les spectres relatifs aux différentes compositions étudiées sont enregistrés sur un même film, les produits étant successivement portés à  $580^\circ\text{C}$  et  $780^\circ\text{C}$ . En fin d'expérience, un spectre de chlorure de sodium effectué à  $20^\circ\text{C}$  permet l'étalonnage du film. L'erreur essentielle tient vraisemblablement à une position différente des échantillons.

Dans un premier temps, des paramètres approximatifs sont calculés à l'aide de quelques réflexions du spectre, dont l'indexation ne souffre aucune ambiguïté. Les valeurs obtenues permettent la détermination des indices de la totalité des réflexions observées. Cette indexation est utilisée dans le raffinement des paramètres. Après trois cycles, les corrections sont inférieures à la déviation standard. Les résultats des mesures d'angles  $2\theta$  corrigées dans le cas du mélange  $x = 0,20$  sont portés dans les tableaux 4 et 5. Les paramètres obtenus pour les deux formes sont d'une part rassemblés dans le tableau 3 et d'autre part portés en fonction de la composition sur les figures 5, 6 et 7. Il est intéressant de les comparer à ceux obtenus par SILLEN et AURIVILLIUS (12) (tableau 3) : la concordance est bonne, tant en ce qui concerne les limites du domaine (SILLEN et AURIVILLIUS (12) :  $x = 0,20 - 0,437$ , température indéterminée ; présent travail  $x = 0,17 - 0,42$ ,  $t = 600^\circ\text{C}$ ) que pour les paramètres.

Compte tenu des erreurs commises et de la faible variation, il apparaît un accroissement des paramètres, donc du volume en fonction du taux de substitution de  $\text{Bi}^{3+}$  par  $\text{Sr}^{2+}$  plus volumineux pour les deux variétés.

Solution solide $\beta_2$ - 580°C					Solution solide $\beta_1$ - 780°C					Résultats obtenus par SILLEN & AURIVILLIUS (12)					
x	$a_A$	$C_A$	$V_A^3$	x	$a_A$	$C_A$	$V_A^3$	x	$a_A$	$C_A$	$V_A^3$	x	$a_A$	$C_A$	$V_A^3$
0,20	3,973±0,006	28,14±0,04	384,7±2,8	0,20	4,001±0,002	28,52±0,01	395,4±0,5	0,245	3,97	28,06	383	0,245	3,97	28,06	383
0,28	3,984±0,002	28,32±0,02	389,3±0,5	0,28	4,006±0,002	28,63±0,01	397,9±0,6	0,32	3,97	28,35	387	0,32	3,97	28,35	387
0,36	3,989±0,004	28,52±0,02	392,9±0,9	0,36	4,006±0,006	28,74±0,04	399,4±1,8	0,40	3,97	28,51	389	0,40	3,97	28,51	389

TABLEAU 3

Paramètres de  $\beta_2$  et  $\beta_1$  pour différentes valeurs de x

$2 \theta_{\text{mm}}$ mesuré	h k l	$10^4/d^2$ exp. cor.	$10^4/d^2$ calc.
9,355	0 0 3	112	113,6
18,91	0 0 6	454,9	454,5
26,07	1 0 1	857,4	857,2
26,67	0 1 2	896,6	895,1
28,54	0 0 9	1024,1	1022,6
28,89	1 0 4	1048,8	1046,6
30,45	0 1 5	1162,4	1160,2
34,29	1 0 7	1464,8	1463,2
36,52	0 1 8	1654,8	1652,6
41,33	1 0 10	2099,2	2107
44,10	0 1 11	2375,5	2372,13
45,63	1 1 0	2534,3	2533,8
46,68	1 1 3	2645,7	2647,4
49,73	1 0 13	2980,1	2978,1
52,70	0 1 14	3320,6	3318,95
53,31	0 2 1	3392,3	3391
53,63	2 0 2	3430,1	3428,9
54,68	1 1 9	3555,3	3556,4
54,93	0 2 4	3585,3	3580,4
55,83	2 0 5	3694,3	3694

TABLEAU 4

Diagramme de poudre de la solution solide  $\beta_2$  pour  $x = 0,20$  à  $580^\circ\text{C}$ .

$2\theta$ mm mesuré	h k l	$10^4/d^2$ exp. cor.	$10^4/d^2$ calc.
9,13	0 0 3	106,8	110,6
18,62	0 0 6	441,1	442,6
25,90	1 0 1	846,5	845,2
26,46	0 1 2	882,8	882,1
28,15	0 0 9	996,9	995,8
28,65	1 0 4	1031,8	1029,6
30,18	0 1 5	1142,4	1140,3
33,95	1 0 7	1436,7	1435,3
36,13	0 1 8	1620,8	1619,8
40,95	1 0 10	2062,4	2062,4
43,55	0 1 11	2319,5	2320,5
45,30	1 1 0	2499,7	2498,7
46,24	1 1 3	2598,8	2609,3
49,12	1 0 13	2911,9	2910,7
52,05	0 1 14	3244,9	3242,6
52,95	0 2 1	3349,9	3343,9
53,24	2 0 2	3384	3380,8
54,20	1 1 9	3497,8	3494,6
54,49	0 2 4	3532,5	3528,3
55,42	2 0 5	3644	3638,9

TABLEAU 5

Diagramme de poudre de la solution solide  $\beta_1$  pour  $x = 0,20$  à  $780^\circ\text{C}$ .

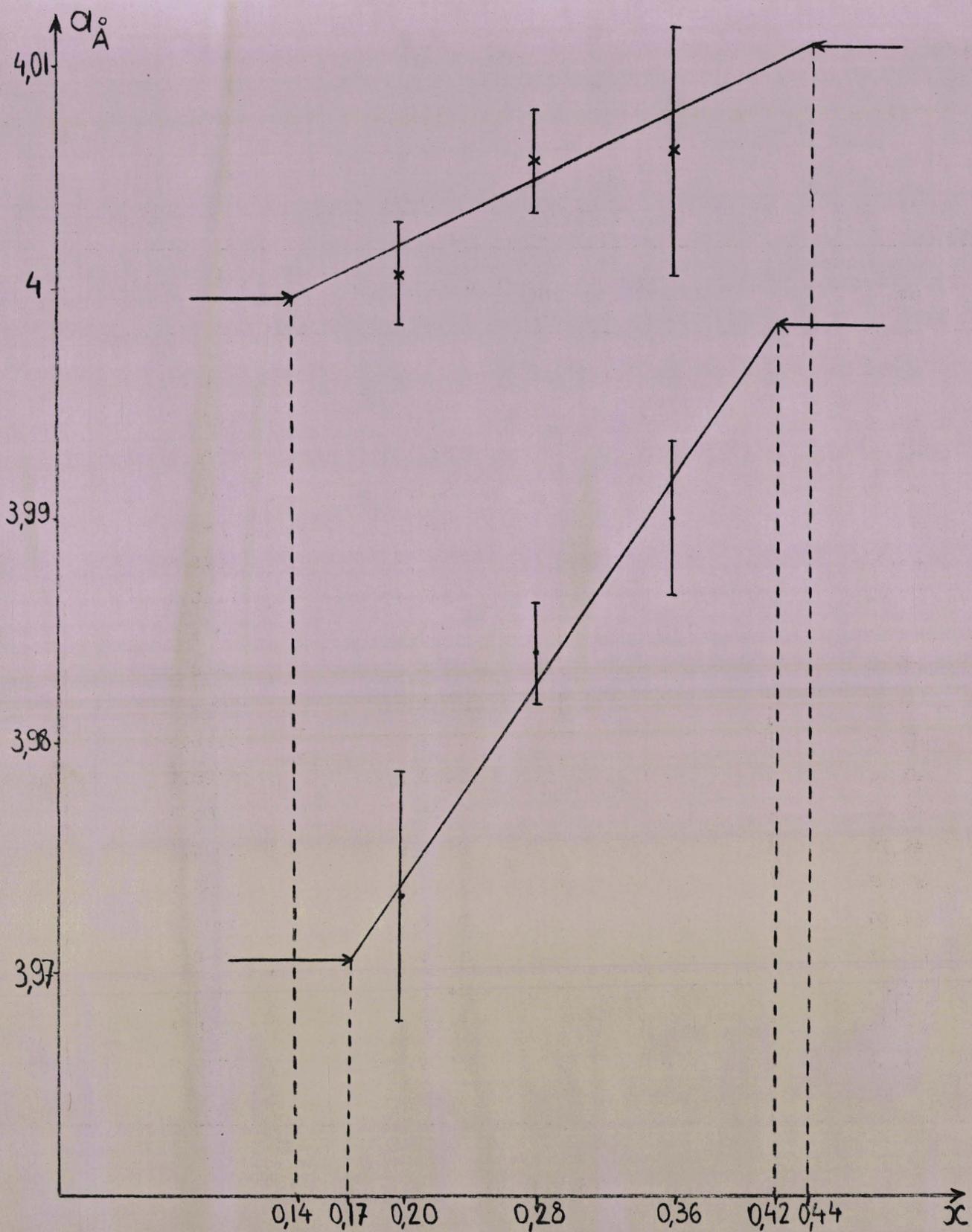


FIGURE N° 5

Evolution du paramètre  $a$  en fonction de  $x$  :

- solution solide  $\beta_2$
- x solution solide  $\beta_1$
- limites des domaines déterminés par trempe

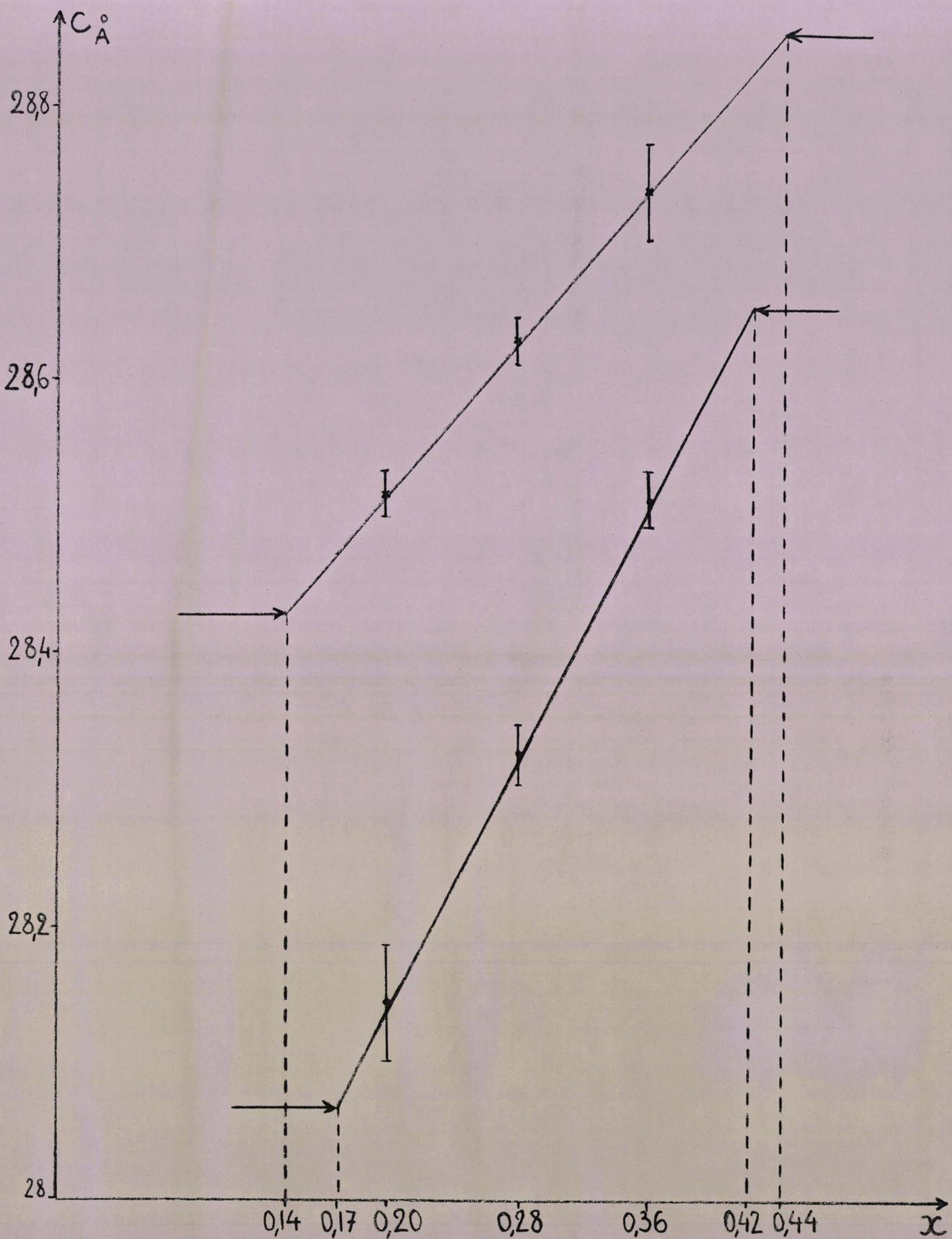


FIGURE N° 6

Evolution du paramètre  $c$  en fonction de  $x$  :

- solution solide  $\beta_2$
- × solution solide  $\beta_1$
- limites des domaines déterminées par trempe

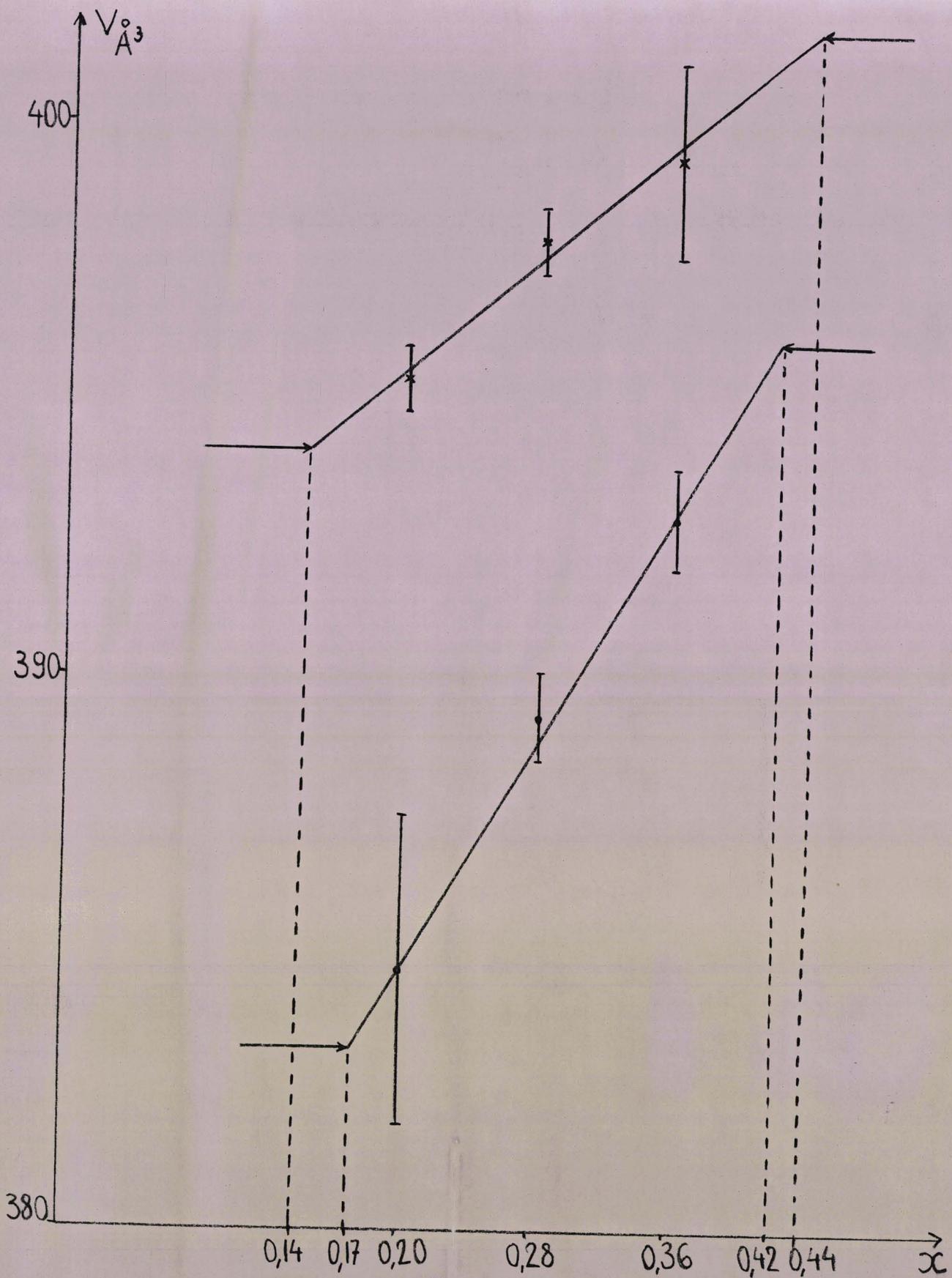


FIGURE N° 7

Evolution du volume de la maille en fonction de  $x$  :

- solution solide  $\beta_2$
- x solution solide  $\beta_1$
- limites des domaines déterminées par trempe

### 5.3.2. Variation des paramètres lors de la transition $\beta_2 \rightarrow \beta_1$

La dilatation des grandeurs caractéristiques de la maille est de l'ordre de 1 %, quelle que soit la composition. Cette constatation n'apporte malheureusement pas de lumière sur la nature de la transformation. L'identité, au déplacement des raies près, des diagrammes incline à penser que les atomes lourds, bismuth et strontium, n'interviennent pas ou peu dans le phénomène. Il est donc possible que la transition résulte d'un réarrangement affectant le réseau anionique et ses lacunes, réarrangement qui ne se traduit pas sur le spectre X en raison du faible pouvoir diffractant de l'oxygène. Cette hypothèse comme toutes celles qui seront soulevées au cours de ce travail, pourrait trouver confirmation à la suite d'une étude cristallographique au moyen des neutrons.

### 5.3.3. Etude de la surstructure du domaine rhomboédrique

SILLEN ET AURIVILLIUS (12) mentionnent n'avoir mis en évidence aucune surstructure à cette solution solide. Or les diagrammes de poudre effectués sur les mélanges de compositions comprises entre  $x = 0,17$  et  $x = 0,22$  disposés sur plaques d'or ou à l'intérieur de creusets d'or portés à  $600^\circ\text{C}$  puis trempés dans l'azote liquide, montrent la présence de raies faibles accompagnant celles de  $\beta_2$ .

Il s'agit vraisemblablement de raies dues à une surstructure de la solution solide puisqu'elles n'apparaissent qu'accompagnées de celles de  $\beta_2$ .

Leur présence sur les préparations effectuées à  $600^\circ\text{C}$  indique que la surstructure (qui sera notée S) est liée à la forme de basse température  $\beta_2$ . Les produits trempés depuis  $720^\circ\text{C}$  dans le domaine de  $\beta_1$ , donnent lieu au même phénomène : la surstructure existe donc également dans le cas de la forme de haute température. Il convient néanmoins d'être prudents dans ce cas. En effet, la trempe ne permet pas de maintenir la structure fondamentale ; on peut se demander si elle est suffisamment efficace pour maintenir à basse température un ordre existant dans le domaine de  $\beta_1$ . Un diagramme de diffraction X est donc effectué, au moyen de la chambre de haute température, sur un échantillon de composition  $x = 0,16$ , entre  $600$  et  $740^\circ\text{C}$ . Les raies supplémentaires subsistent après la transition  $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ . Elles ne subissent apparemment aucune altération lors de cette transformation. Il est néanmoins difficile de l'affirmer car, pour cette composition, les raies de  $\beta_2$  ne sont que légèrement affectées au passage dans le domaine de  $\beta_1$ , par rapport à ce qui est observé pour les mélanges plus riches en SrO ( $x = 0,26$  par exemple). Il n'est d'ailleurs pas logique que les

angles  $2\theta$  pour les raies accompagnant celles de  $\beta_2$  ne varient pas au franchissement de la ligne de phase séparant les domaines de  $\beta_1$  et  $\beta_2$  car la structure résultant d'un ordre apparu au sein du réseau cristallin, ou surstructure, est un multiple de la structure fondamentale.

De ce fait, le réseau peut, soit conserver la même symétrie, soit évoluer en un système plus ou moins symétrique. Pour notre cas, il est possible d'attribuer des indices à chacune des raies supplémentaires, mais vu leur nombre peu élevé, seule une étude sur monocristal permettrait de conclure sans ambiguïté que le système reste ou non hexagonal.

Les angles  $2\theta$  de diffraction pour ces raies, mesurés sur le diagramme de poudre du mélange  $x = 0,18$  trempé depuis  $800^\circ\text{C}$  sont :

$$2\theta_{\text{mm}} = 24,94 ; 27,95 ; 33,2 ; 37,82 ; 42.$$

#### Conclusion

Les clichés de poudre des produits trempés dans l'azote liquide et la D.X.H.T. ont permis la mise en évidence d'une surstructure de  $\beta_1$  et  $\beta_2$  dans des domaines de composition et de température assez restreints, en effet :

- à  $620^\circ\text{C}$  ; elle existe entre  $x = 0,16$  et  $x = 0,22$
- à  $710^\circ\text{C}$  ; elle existe entre  $x = 0,13$  et  $x = 0,19$ .
- à  $790^\circ\text{C}$ , ce domaine est réduit aux compositions  $x = 0,15$  et  $x = 0,16$ .

Les trempes effectuées sur les mélanges portés à des températures supérieures à  $790^\circ\text{C}$  montrent que cet ordre est détruit à haute température, ce qui est conforme à la logique.

Cette constatation permet en outre de comprendre pourquoi SILLEN et AURIVILLIUS (12) n'ont pas mis en évidence cette surstructure puisque, rappelons-le, leur étude a été menée à partir de produits trempés depuis  $900^\circ\text{C}$ .

IV - ETUDE DU DOMAINE  $0,42 < x \leq 0,666$ 1 - MISE EN EVIDENCE DES DIFFERENTES PHASES

Comme pour la première partie du diagramme, une étude préliminaire à température constante est effectuée. Elle permet la mise en évidence dans ce domaine de composition de deux composés définis :

- un composé qui sera noté A pour  $x = 0,50$ , de formule  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$  qui existe dès  $600^\circ\text{C}$  et semble être stable jusqu'à la fusion du produit soit aux environs de  $940^\circ\text{C}$ .

- un composé noté B pour  $x = 0,666$ , de formule  $2 \text{SrO}, \text{Bi}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Sr}_2 \text{Bi}_2\text{O}_5$  qui apparaît également dès  $600^\circ\text{C}$ . La décomposition qui se produit vers  $940^\circ\text{C}$  sera précisée plus loin.

L'analyse radiocristallographique des mélanges portés à différentes températures et refroidis à l'air montre également l'existence d'une phase de haute température (elle n'apparaît sur les clichés qu'aux températures supérieures à  $770^\circ\text{C}$ ) qui semble être une solution solide en raison de l'évolution des raies de son spectre lorsque  $x$  varie de part et d'autre de la composition  $0,60$ , mais elle n'a pu être isolée pure de cette façon. Encore une fois, des trempes énergiques s'avèrent indispensables pour préciser la nature et la composition de cette phase qui sera notée  $\gamma$ .

Ces résultats permettent donc d'établir avec certitude la composition de A et B, composés définis, stables à température ordinaire. Leur domaine de stabilité sera déterminé par A.T.D. et D.X.H.T. Pour ce faire, A et B sont préparés par chauffage à  $700^\circ\text{C}$  pendant une quinzaine de jours des mélanges  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$  ou  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrCO}_3$ , broyés, portés à la même température pendant huit jours et enfin refroidis à l'air.

2 - ETUDE PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Les diagrammes d'A.T.D. effectués dans cette zone de composition font apparaître :

- un pic endothermique, commençant à  $615^\circ\text{C}$  dont l'intensité va diminuant lorsque  $x$  croît pour disparaître en  $x = 0,50$ . Ce phénomène rend probablement compte de la transformation  $\beta_2 \rightarrow \beta_1$  déjà observée puisqu'il est lié à la présence de  $\beta_2$ .

- un second pic apparaît ensuite dès la composition  $x = 0,51$  à  $770^{\circ}\text{C}$ , il passe par un maximum d'intensité pour  $x = 0,60$  puis disparaît lorsque  $x = 0,666$ . La composition  $x = 0,60$  est donc remarquable, les trempes effectuées au-delà de cette température permettront de préciser la nature de cette transformation.

- un pic endothermique à  $790^{\circ}\text{C}$  dont l'intensité passe par un maximum en  $x = 0,50$  et qui disparaît totalement lorsque  $x = 0,62$ . Il est vraisemblable qu'il s'agit là d'une transformation du composé A que l'étude préliminaire n'a pas permis de mettre en évidence en raison, certainement, du refroidissement lent des produits.

Remarque : Au cours d'une première expérience effectuée sur le mélange  $x = 0,60$ , le diagramme d'A.T.D. montre à la fois les phénomènes observés précédemment à  $770^{\circ}$  et  $790^{\circ}\text{C}$ . Afin d'éliminer l'influence de la cinétique de réaction entre A et B, la température est stabilisée pendant plusieurs heures immédiatement au-dessus de  $770^{\circ}\text{C}$ , la reprise du chauffage montre la disparition totale de A qui se traduit par l'absence du pic à  $790^{\circ}\text{C}$ .

- en fin un pic à  $940^{\circ}\text{C}$ , pour les compositions  $x = 0,65$  et  $x = 0,666$  rendant compte de la transformation de B.

### 3 - ETUDE PAR TREMPE

Ces trempes sont d'abord effectuées à l'air sur les mélanges examinés par A.T.D. L'analyse radiocristallographique des produits obtenus montre :

- à  $600^{\circ}\text{C}$  : les mélanges  $\beta_2 + A$  pour  $0,43 < x < 0,50$  et  $A + B$   
 $0,50 < x < 0,666$

- à  $640^{\circ}\text{C}$  : un retour aux composés stables à température ordinaire c'est-à-dire  $\beta_2$  et A pour  $x < 0,50$ . Ce résultat était prévisible dans la mesure où le pic à  $615^{\circ}\text{C}$  rend compte de la transformation de  $\beta_2$  en sa forme de haute température  $\beta_1$  qui n'a jamais pu être isolée par trempe.

- à  $785^{\circ}\text{C}$  : le mélange  $A + \gamma$  lorsque  $0,51 \leq x \leq 0,60$  ; les trois phases A, B et  $\gamma$  pour  $x > 0,60$ . Il apparaît donc que le pic à  $770^{\circ}\text{C}$  rend compte de la formation de la phase  $\gamma$ , et que les trempes ne sont pas suffisamment énergiques pour l'isoler pure.

- à 810°C, un retour aux phases de basse température A et  $\beta_2$  pour  $x < 0,50$ , les phases A +  $\gamma$  pour  $0,50 < x \leq 0,60$ , enfin le mélange triphasé A + B +  $\gamma$  lorsque  $x > 0,60$ .

Ces expériences montrent la stabilité du composé défini  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$  aux températures inférieures à 790°C et confirment la remarque précédente au sujet de la persistance du pic de décomposition de A pour  $x = 0,60$  ; il apparaît que ce phénomène est plus redevable à la stabilité de ce composé qu'à la cinétique de réaction entre A et B.

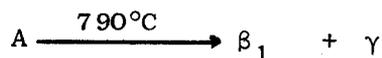
Si les expériences effectuées sur plaques d'or trempées dans l'azote liquide ne permettent pas d'isoler les phases issues de la décomposition de  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$ , elles permettent par contre l'obtention de la phase  $\gamma$  pure, donc de préciser les limites de son domaine d'existence. Il apparaît que  $\gamma$  est assimilable à un composé défini de composition  $x = 0,60$  entre 770 et 830°C. Elle existe à 850°C pour  $x = 0,59$ ,  $x = 0,60$  et  $x = 0,61$ , puis le domaine s'élargit lorsque la température croît pour s'étendre entre  $x = 0,54$  et  $x = 0,64$  à 940°C.

L'entrée dans le domaine de cette solution solide ne se manifeste pas par un pic à l'A.T.D. pour les raisons évoquées plus haut (chapitre I, § III).

L'analyse radiocristallographique à haute température permettra seule de connaître les phases issues de la décomposition du composé A et de confirmer les résultats obtenus par A.T.D. et par l'étude par trempe.

#### 4 - LA DIFFRACTOMETRIE X A HAUTE TEMPERATURE

- Domaine de stabilité de A ( $\text{SrBi}_2\text{O}_4$ ). A se décompose à 790°C en  $\beta_1 + \gamma$ ; soit :



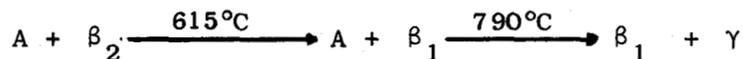
- Domaine de stabilité de B ( $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ ) : stable jusque 940°C, il se décompose ensuite en un mélange de deux phases :  $\gamma$  et un composé C :  $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$  existant à haute température et sur lequel nous reviendrons plus loin.

- L'étude par D.X.H.T. de quelques mélanges caractéristiques permet de confirmer les résultats des précédentes études.

- Pour  $x = 0,46$ , à basse température existe le mélange  $\beta_2 + A$ , puis  $\beta_2$  subit la transformation déjà observée à 615°C :  $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ , enfin au delà

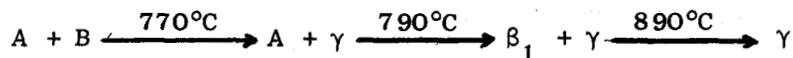
de 790°C, le composé A n'est plus stable,  $\beta_1$  coexiste alors avec  $\gamma$ .

En résumé :



- Le cliché du mélange  $x = 0,57$  montre jusqu'à 770°C les raies de A et B puis à cette température, l'apparition des raies de la phase  $\gamma$  alors que celles de B disparaissent, A et  $\gamma$  coexistent jusqu'à 790°C, température à laquelle A se décompose en  $\beta_1 + \gamma$ . Au delà de 890°C, seule la phase  $\gamma$  subsiste.

En résumé :



- Ces résultats sont confirmés par l'analyse du mélange  $x = 0,63$  : A disparaît à 770°C, puis B à 900°C : la limite du domaine de  $\gamma$  est alors franchie.

En résumé :



### Conclusion :

L'analyse radiocristallographique à haute température permet de mettre en évidence la décomposition du composé défini A :  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$  à 790°C, celle de B :  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  à 940°C et de confirmer la température de formation de la solution solide  $\gamma$  : à 770°C ; solution solide qui, rappelons le, peut être assimilée à un composé défini ou une solution solide de domaine d'existence inférieur à  $\Delta x = 0,02$  jusqu'à 830°C.

Ces résultats permettent d'établir le diagramme des phases solides du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$  pour cet intervalle de composition 0,42 - 0,666 figure 8. Les résultats obtenus par trempe des phases de haute température sont portés figure 9. Les spectres de poudre des composés A et B ainsi que ceux de la solution solide  $\gamma$  pour différentes compositions sont reproduits sur les figures 19 et 20.

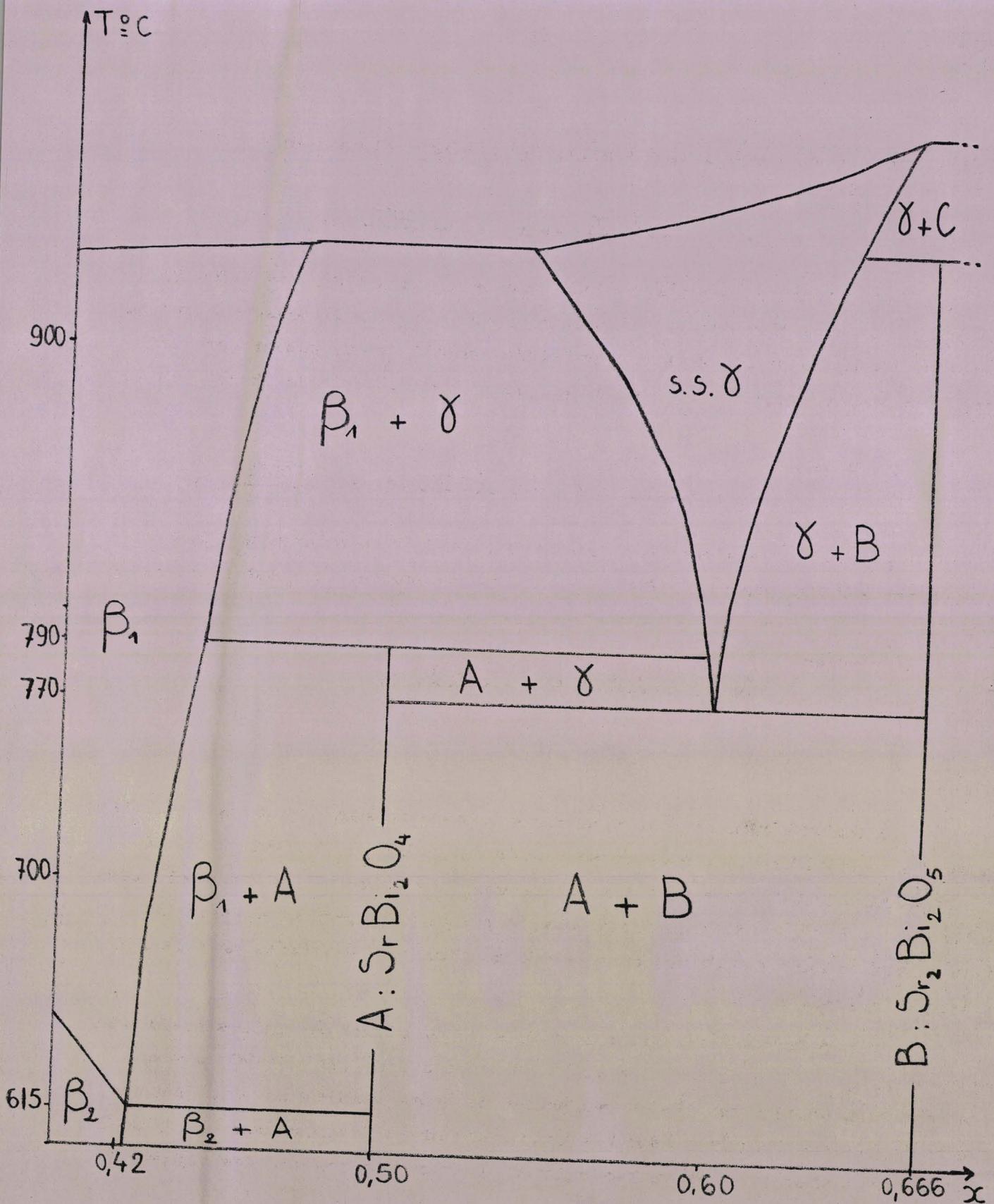


FIGURE N° 8

Diagramme  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$  pour  $0,42 < x \leq 0,666$

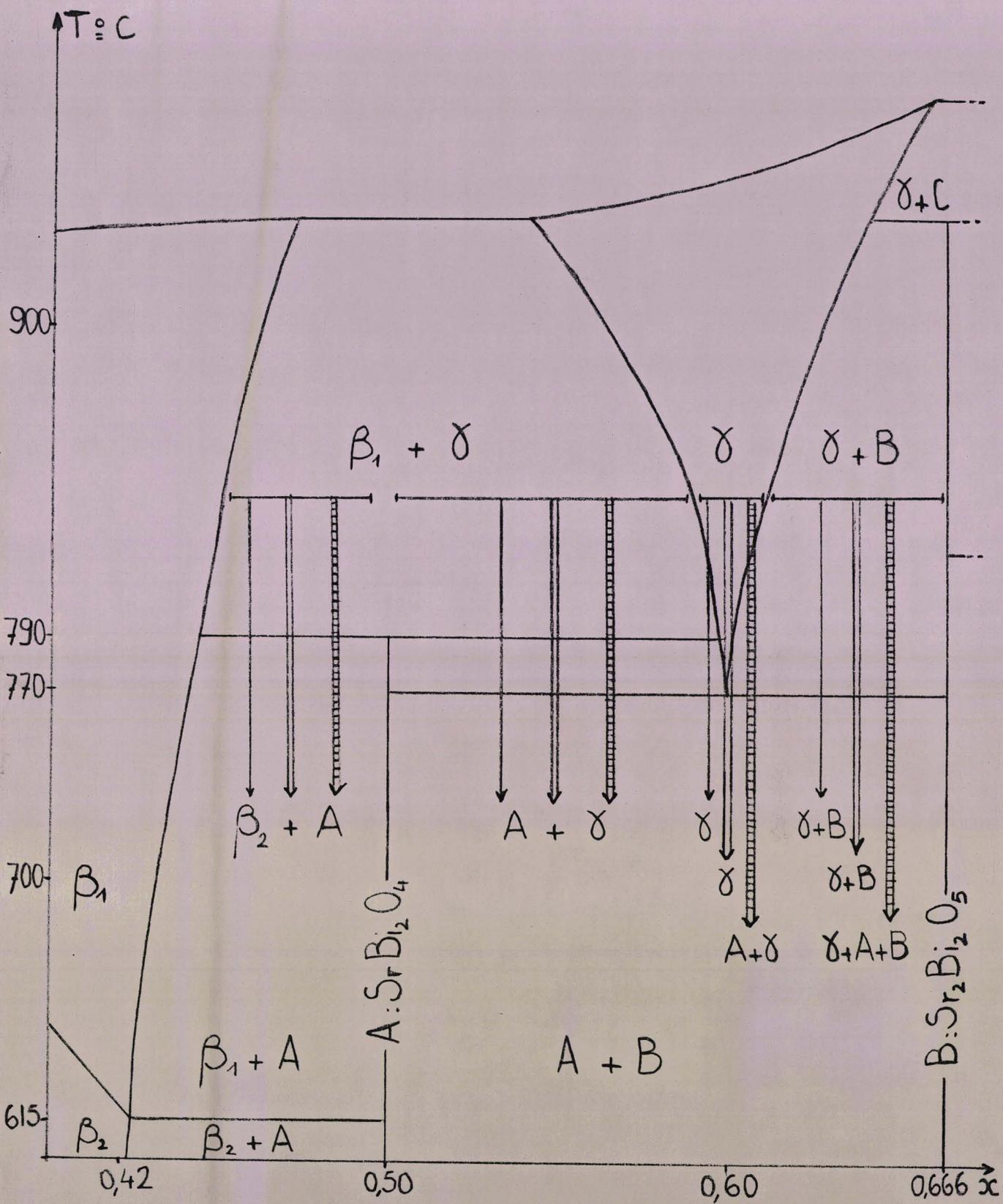


FIGURE N° 9

Résultats de l'étude par trempe des mélanges  $0,42 < x \leq 0,666$

- | trempe très brutale
- ⏚ trempe moins brutale
- ⋮ trempe la moins brutale

## 5 - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE $\gamma$

### 5.1. Préparation de monocristaux

Ils sont très facilement obtenus par chauffage des mélanges de composition  $x = 0,55$  ;  $0,60$  ;  $0,62$  à  $910^{\circ}\text{C}$  disposés dans des petits creusets d'or et trempés dans l'azote liquide. Une petite plaquette jaune est isolée du mélange  $x = 0,62$ . Un cliché de poudre effectué après broyage de quelques monocristaux montre qu'il s'agit bien de la phase  $\gamma$ .

### 5.2. Etude en rayonnement polychromatique

La face la plus développée de la lamelle isolée est placée perpendiculairement au faisceau de rayons X non filtré. Le cliché de LAÛE en retour permet de déceler la présence de deux axes de symétrie d'ordre 2 perpendiculaires. La face est ensuite placée à  $45^{\circ}$  du rayonnement incident, le cliché montre alors l'existence de deux autres axes d'ordre 2. La symétrie de la maille est donc quadratique. L'axe de la tête goniométrique est parallèle à l'axe d'ordre 4 de la maille, donc à l'axe Oz.

### 5.3. Etude en rayonnement monochromatique

La plaquette étant dans la même position que pour l'étude en rayonnement polychromatique, le cliché de cristal tournant donne un paramètre selon l'axe Oz de la maille de  $4,2 \text{ \AA}$ .

Les strates 0 1 et 2 sont examinées par la méthode de WEISSENBERG en équinclinaison. Les sections correspondantes du réseau réciproque sont construites, leur comparaison permet de conclure à l'existence d'un réseau de Bravais centré. Le paramètre  $a$  mesuré sur le cliché de la strate équatoriale est :  
 $a = 13,22 \text{ \AA}$ .

La maille  $a$  donc pour dimensions :

$$a = 13,22 \text{ \AA}$$

$$c = 4,22 \text{ \AA}$$

Ces valeurs permettent d'indexer le diagramme de poudre (tableau 6).

#### 5.4. Détermination du groupe de symétrie

##### 5.4.1. Etude des clichés de WEISSENBURG

L'examen des clichés des strates 0, 1 et 2 obtenus par la méthode de WEISSENBURG montrent une répétition des tâches avec une même intensité tous les 45 mm (figure 10 a), ce qui correspond à une rotation de 90° du cristal. Ceci met en évidence l'axe de symétrie d'ordre 4 parallèle à l'axe de rotation donc à l'axe Oz de la maille et élimine la possibilité d'existence d'un miroir parallèle à cet axe, ce qui se traduirait par une symétrie supplémentaire de ces tâches par rapport à une ligne de pente 2 (figure 10, b).

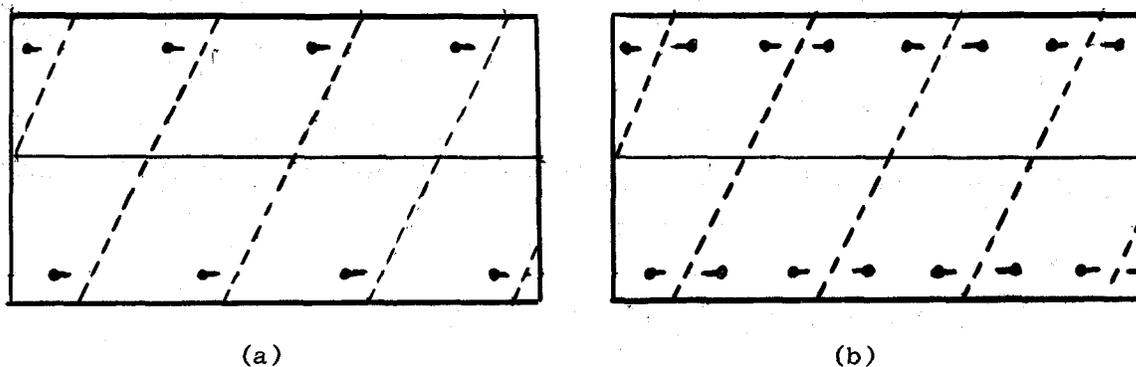


Figure N° 10

Les groupes de symétrie appartenant à la classe 4/mmm sont donc exclus, la symétrie du réseau sera décrite par l'un des groupes de la classe 4/m, soit l'un des groupes suivants :

$$I_4 ; I_4^- ; I_{4/m}$$

$$I_{4_1} \quad I_{4_1/a}$$

La comparaison des clichés des strates 0 et 2 permet de conclure à l'absence d'un plan de symétrie avec glissement, le groupe  $I_{4_1/a}$  est donc exclu.

La méthode de WEISSENBURG ne permet pas d'aller plus avant dans cette détermination puisque les réflexions 0 0 1 ne peuvent être observées dans l'orientation choisie ; seule la méthode de précession peut permettre de lever quelque peu l'indétermination sur le groupe de symétrie.

5.4.2. La méthode de précession

L'étude par la méthode de LAUE a permis la mise en évidence de deux axes de symétrie d'ordre 2 à 45° l'un de l'autre, l'un étant perpendiculaire à la face la plus développée du cristal. Les clichés de WEISSENBERG permettent d'établir que l'axe Ox ou Oy de la maille est l'axe d'ordre 2 faisant l'angle de 45° avec la perpendiculaire à la face principale du cristal. Cet axe est disposé parallèlement au faisceau de rayons X, la méthode de précession permet ainsi d'obtenir les images des sections du réseau réciproque parallèles au plan  $y^*Oz^*$ . ( $Ox^*$  ;  $Oy^*$  ;  $Oz^*$  étant les axes de la maille réciproque).

Les tâches se répartissent aux sommets et au centre de rectangles, car rappelons le, le réseau réciproque d'un réseau de Bravais centré est à faces centrées. Les paramètres de la maille directe obtenus à partir des mesures effectuées sur ces clichés sont :

$$a = 13,16 \text{ \AA} \quad c = 4,24 \text{ \AA}$$

L'indexation des noeuds du réseau réciproque est immédiate, chaque noeud (hkl) correspondant à la réflexion du rayonnement par la famille de plans (hkl) du réseau direct. Il est ainsi aisé de déterminer les conditions des réflexions (hkl).

Les tables internationales donnent les conditions de réflexion suivantes pour les groupes de symétrie retenus après l'étude par la méthode de WEISSENBERG.

$$\begin{array}{lll}
 I_4 & h k l : h+k+l = 2 n & I_4^- : h k l : h+k+l = 2 n \\
 & 0 0 l : (l = 2 n) & 0 0 l : (l = 2 n) \\
 & & I_{4/m} : h k l : h+k+l = 2 n \\
 & & h k 0 : (h+k = 2 n) \\
 I_{4_1} & h k l : h+k+l = 2 n & 0 0 l : (l = 2 n) \\
 & 0 0 l : l = 4 n & 
 \end{array}$$

L'examen des réflexions 0 0 l doit permettre de choisir entre le groupe  $I_{4_1}$  et les trois autres : dans le plan réciproque  $y^*Oz^*$ , la réflexion 0 0 2 existe, le groupe  $I_{4_1}$  ne peut donc être retenu.

En conclusion : le groupe spatial recherché est l'un des groupes  $I_4$ ,  $I_4^-$  ;  $I_{4/m}$ . La diffraction X ne permet pas de pousser la détermination plus loin, ces trois groupes ne différant que par la présence d'éléments de symétrie sans translation.

### 5.5. Etude de l'évolution des paramètres en fonction de la composition

Les trempes énergiques permettant d'obtenir la solution solide à température ordinaire, les mesures d'angles de Bragg sont effectuées sur diffractomètre de poudre. Les mélanges  $x = 0,53 ; 0,56 ; 0,58 ; 0,60 ; 0,62 ; 0,64$  disposés sur plaques d'or sont portés dans une partie assez large du domaine d'existence de  $\gamma$  ( $910^{\circ}\text{C}$ ) et trempés dans l'azote liquide. Les diagrammes réalisés sur chambre à focalisation montrent la seule présence de  $\gamma$  en  $x = 0,56 ; 0,58 ; 0,60$  et  $0,62$  alors qu'elle est accompagnée de A pour  $x = 0,53$  et de B en  $x = 0,64$ .

A l'aide des paramètres de la maille déterminés par les méthodes de WEISSENBERG et du cristal tournant, l'indexation du diagramme de poudre est entreprise. En raison de l'imprécision sur ces paramètres, des ambiguïtés subsistent sur les indices de certaines raies, elles seront levées ultérieurement après le premier cycle d'affinement.

Pour chaque réflexion la courbe  $I = f(2\theta)$  est construite ; la valeur de  $2\theta$  retenue est celle correspondant au maximum de la courbe. Les résultats obtenus par le mélange  $x = 0,62$  sont rassemblés dans le tableau 6. A partir des valeurs de  $2\theta$  pour les raies (330) et (301) dont l'indexation ne souffre aucune ambiguïté, les paramètres calculés sont :

$$a = b = 13,25 \text{ \AA}$$

$$c = 4,25 \text{ \AA}$$

Ces valeurs permettent de lever quelques indéterminations. Le nombre de réflexions indexées est alors suffisant pour effectuer l'affinement des paramètres en considérant les raies les mieux dessinées et séparées.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 7 et portés en fonction de la teneur en SrO sur les figures 11 et 12.

Compte tenu des erreurs commises (en particulier sur la température de trempe des produits) et de la faible variation, il apparaît un accroissement du paramètre  $a$  alors que  $c$  diminue, lorsque  $x$  croît. Ceci se traduit par un accroissement du volume. Les compositions limites de la solution solide à  $910^{\circ}\text{C}$  déterminées à partir de la figure  $a = f(x)$  sont  $x \approx 0,55$  et  $x \approx 0,63$ , alors que la variation de  $c$  en fonction de  $x$  donne :  $x \approx 0,54$  et  $x \approx 0,63$ . Rappelons que l'analyse radiocristallographique à haute température conduit à un domaine d'existence compris entre  $x = 0,56$  et  $x = 0,63$  à  $910^{\circ}\text{C}$ .

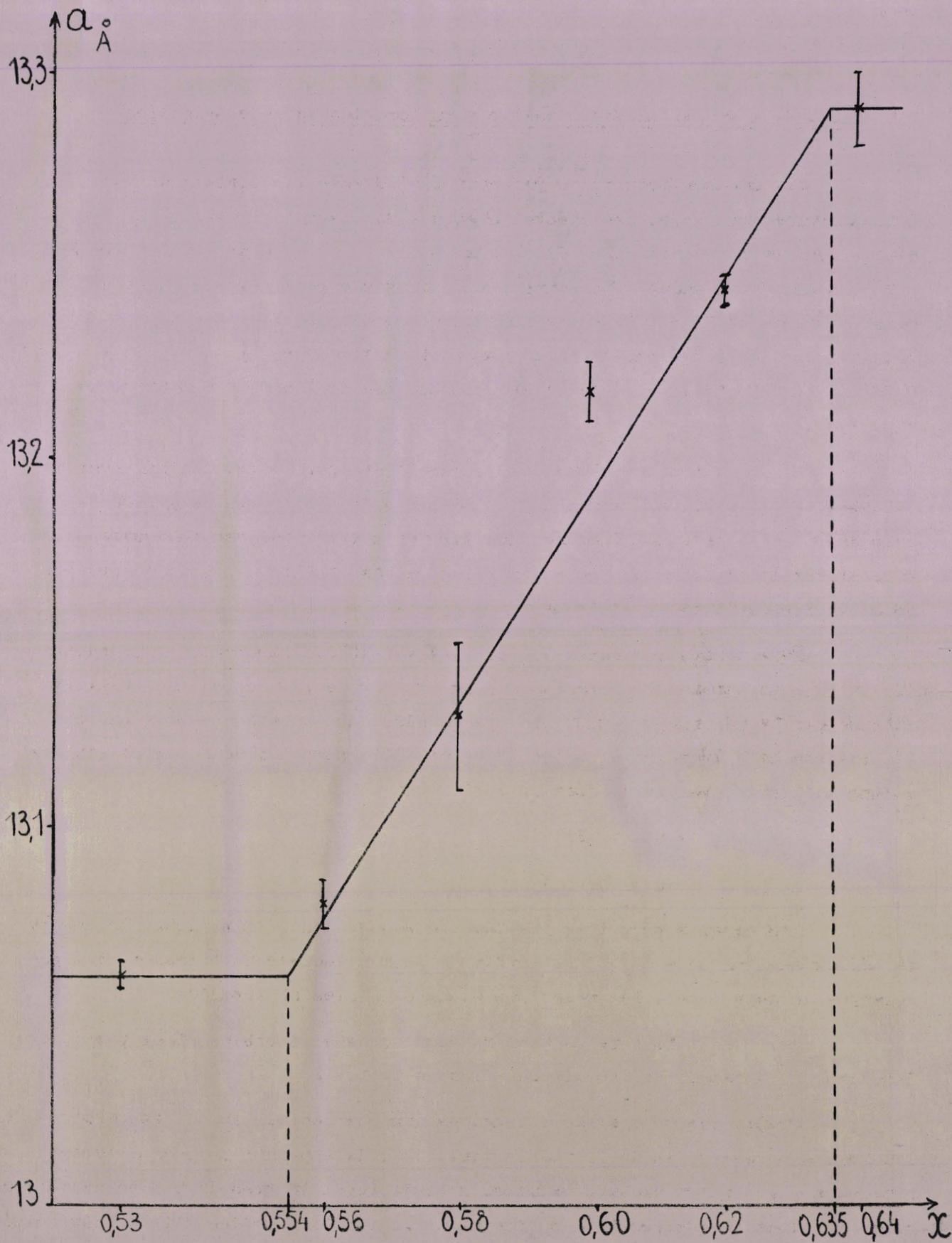


FIGURE N° 11

Solution solide  $\gamma$  : variation du paramètre  $a$  en fonction de  $x$ .

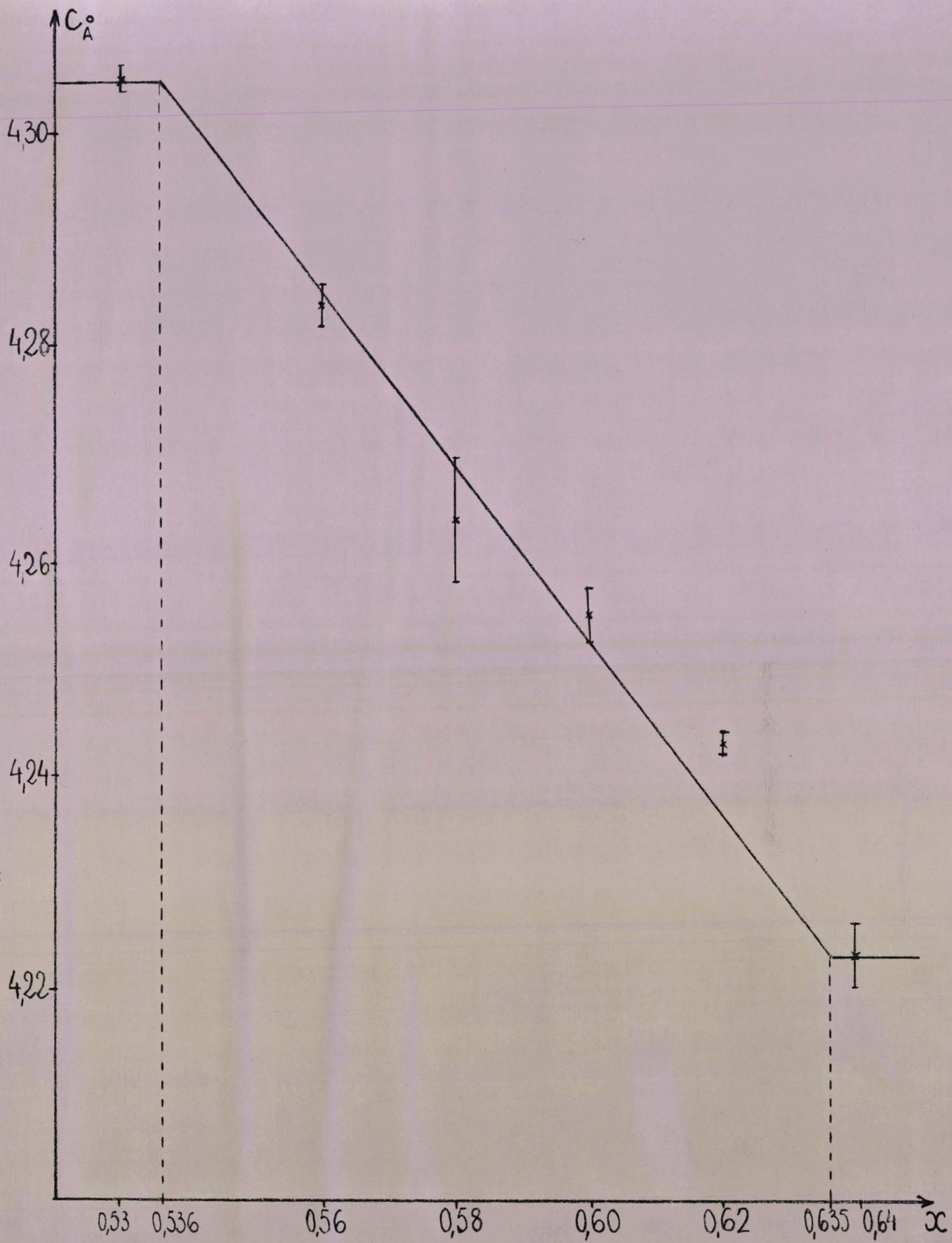


FIGURE N° 12

Solution solide  $\gamma$  : variation du paramètre  $c$  en fonction de  $x$ .

$2\theta$ mm	$I/I_0$	h k l	$10^4/d^2$ exp cor.	$10^4/d^2$ calc.
18,92	19	2 2 0	455,3	456,23
21,20	17	3 1 0	570,4	570,29
21,92	8	1 0 1	609,3	612,44
25,77	15	2 1 1	838,2	840,55
26,92	11	4 0 0	913,2	912,46
28,57	87	3 3 0	1026,5	1026,52
29,15	100	3 0 1	1067,8	1068,67
30,14	15	4 2 0	1139,7	1140,57
34,51	9	5 1 0	1483	1482,74
40,11	8	501 et 431	1982,1	1981,12
40,85	27	6 0 0	2052,8	2053,03
42,46	10	5 2 1	2210,9	2209,24
42,57	13	0 0 2	2221,12	2221,64
46,86	6	6 1 1	2665	2665,47
46,97	5	2 2 2	2677	2677,87
48,58	7	710 et 550	2852,35	2851,43
48,95	8	5 4 1	2893,6	2893,58
49,60	6	6 4 0	2965,5	2965,49
50,97	30	6 3 1	3121,3	3121,70
52,07	16	3 3 2	3248	3248,15
54,85	7	7 2 1	3575,7	3577,93
57,32	7	8 2 0	3877,2	3877,95
59,15	10	6 6 0	4106	4106,06
60,07	8	7 5 0	4222,7	4220,12
60,47	12	6 0 2	4274,5	4274,67
66,54	4	712 et 552	5072,5	5073,07
66,98	8	9 3 0	5132,4	5132,58
67,28	8	9 0 1	5172,7	5174,73
68,96	5	921 et 761	5402,8	5402,84
69,77	6	3 0 3	5513,5	5511,94

TABLEAU N° 6

Diagramme de poudre de la solution solide  $\gamma$  pour  $x = 0,62$ .

paramètres composition	$a_0$ Å	$C_0$ Å	Volume de la maille $V_{\text{Å}^3}$
x = 0,53	13,062 ± 0,002	4,3053 ± 0,0006	734,5 ± 0,4
x = 0,56	13,079 ± 0,006	4,284 ± 0,002	732,8 ± 1
x = 0,58	13,13 ± 0,02	4,264 ± 0,006	735,1 ± 3,2
x = 0,60	13,215 ± 0,008	4,255 ± 0,001	743,1 ± 1,5
x = 0,62	13,242 ± 0,002	4,2432 ± 0,0007	744 ± 0,5
x = 0,64	13,29 ± 0,01	4,223 ± 0,003	745,88 ± 1,6

TABLEAU N° 7

Paramètres de la solution solide  $\gamma$  pour différentes valeurs de x

#### 5.6. Nombre d'atomes de Sr, Bi et O par maille

La phase étudiée étant une solution solide, le nombre d'atomes de strontium, de bismuth et d'oxygène varie en fonction de la composition, il n'est donc pas possible de lui attribuer une formule comme c'est le cas pour un composé défini. Déterminer dans ce cas un nombre de molécules par maille n'a de ce fait aucun sens ; par contre, les densités mesurées pour chaque mélange à l'intérieur du domaine monophasé doivent permettre d'atteindre le nombre d'atomes de chaque sorte par maille.

Les résultats obtenus par la méthode du picnomètre pour les mélanges x = 0,56 ; 0,58 ; 0,60 et 0,62 préparés pour l'étude précédente au diffractomètre de poudre sont :

$$d_{0,56} = 7,73_6 \quad d_{0,58} = 7,56_3 \quad d_{0,60} = 7,22_3 \quad d_{0,62} = 7,10_8$$

La densité décroît lorsque x croît : ceci permet d'éliminer immédiatement l'hypothèse peu vraisemblable d'une solution solide par insertion d'oxyde de strontium dans le réseau de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , insertion qui conduirait à une augmentation importante de la densité.

Pour un mélange de composition  $x$ , le nombre  $n$  de molécules de  $x \text{ SrO} + (1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$  est calculé à partir de la formule :

$$n = \frac{V \cdot d}{M} \quad N$$

où :

$d$  = densité du mélange

$V$  = volume de la maille

$M$  = masse molaire de  $(x \text{ moles de SrO} + (1-x)\text{moles de Bi}_2\text{O}_3)$

Une maille contiendra  $nx$  atomes de Sr,  $2n(x-1)$  atomes de Bi et  $nx + 3n(1-x)$  atomes d'O.

Les résultats obtenus pour chaque composition sont rassemblés dans le tableau 8.

$x$	$n$	nombre d'at. de Sr. par maille $n x$	nombre d'at. de Bi par maille $2n (1 - x)$	nombre d'at. d'O par maille $nx + 3n (1-x)$
0,56	12,97	7,26	11,41	24,38
0,58	13,078	7,58	10,98	24,05
0,60	12,98	7,79	10,38	23,36
0,62	13,19	8,18	10,03	23,22

TABLEAU N° 8

Solution solide  $\gamma$  : nombre d'atomes de Sr, Bi et O par maille pour différentes valeurs de  $x$ .

### 5.7. Hypothèses sur la structure de $\gamma$

La structure de cette phase ne pourrait évidemment être déterminée précisément qu'après une étude complète sur monocristal, en effectuant la mesure de l'intensité des réflexions et en tenant compte des corrections à apporter du fait de l'absorption du rayonnement par le cristal, absorption qui est très importante en raison de la présence de bismuth. Néanmoins, les intensités relatives des taches observées sur les clichés réalisés sur chambre de WEISSENBERG et de précession permettent de formuler plusieurs hypothèses au moins sur la disposition des atomes lourds dans le réseau. En effet, le

facteur de diffusion atomique de l'oxygène étant faible, il est logique de considérer que les réflexions matérialisées sur les films par des tâches fortes sont essentiellement dues aux atomes de bismuth et de strontium.

L'examen des sections  $h k 0$ ,  $h k 1$  et  $h k 2$  du réseau réciproque, sections où les noeuds ont été affectés d'un poids sensiblement proportionnel à l'intensité (figure 13) montre que certaines réflexions dominent nettement le spectre. Il est remarquable que les noeuds correspondants soient disposés aux sommets et au centre des faces d'une maille réciproque de paramètres  $a'^* = 3 a^*$  et  $c'^* = c^*$ . Il est vraisemblable que les ions métalliques  $\text{Bi}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  diffusant en phase en raison de l'intensité de ces réflexions, se disposent, dans l'espace direct, aux sommets et au centre d'une maille quadratique de paramètres :

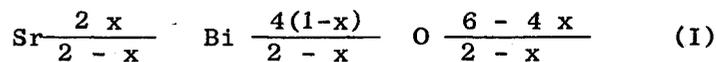
$$a' = \frac{a}{3} = 4,41 \text{ \AA} \quad c' = c = 4,24 \text{ \AA}$$

La proximité de ces valeurs, ainsi que le type de réseau de Bravais, ne sont pas sans rappeler les résultats obtenus par L.G. SILLEN et B. SILLEN (15) dans le système  $\text{CdO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$  : ces auteurs mettent en évidence une solution solide de symétrie cubique centrée, de paramètre  $a = 4,25 \text{ \AA}$ . Les ions métalliques  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$  sont répartis statistiquement aux sommets et au centre du cube.

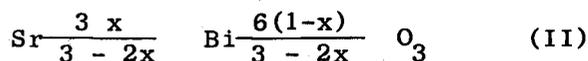
Gardant à l'esprit qu'il ne s'agit que d'une approximation fort imparfaite en raison de la présence d'un grand nombre de réflexions d'intensité non négligeable, il est possible d'envisager une telle disposition dans le cas de  $\gamma$ .

La substitution de  $\text{Bi}^{3+}$  par  $\text{Sr}^{2+}$  peut alors s'opérer de deux manières :

- le nombre de cations par maille pseudo-cubique est constant et égal à 2. La formule de la solution solide peut alors s'écrire :



- le nombre d'anions est constant et égal à 3. Le contenu de la maille répond alors à la formule :



Dans les deux cas, la maille quadratique contient 9 groupements répondant à la formule (I) ou à la formule (II). Connaissant par ailleurs les dimensions de cette maille, chacune des deux hypothèses conduit à une variation de la densité expérimentale dans le tableau 9 et sur la figure 14.

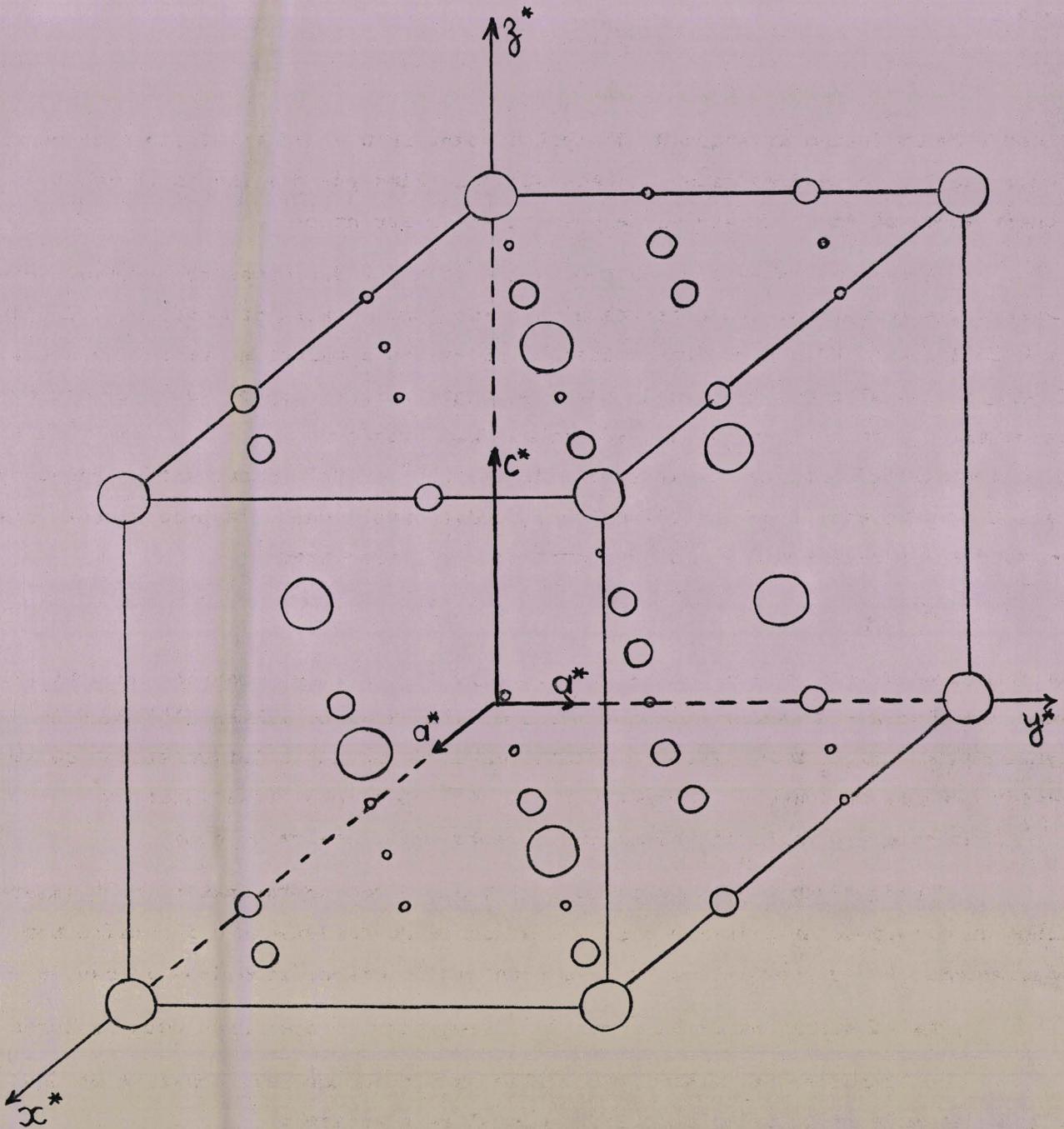


FIGURE N° 13

Solution solide  $\gamma$  : sections  $h k 0$ ,  $h k 1$  et  $h k 2$   
 du réseau réciproque où les noeuds sont affectés  
 d'un poids sensiblement **proportionnel** à l'intensité.

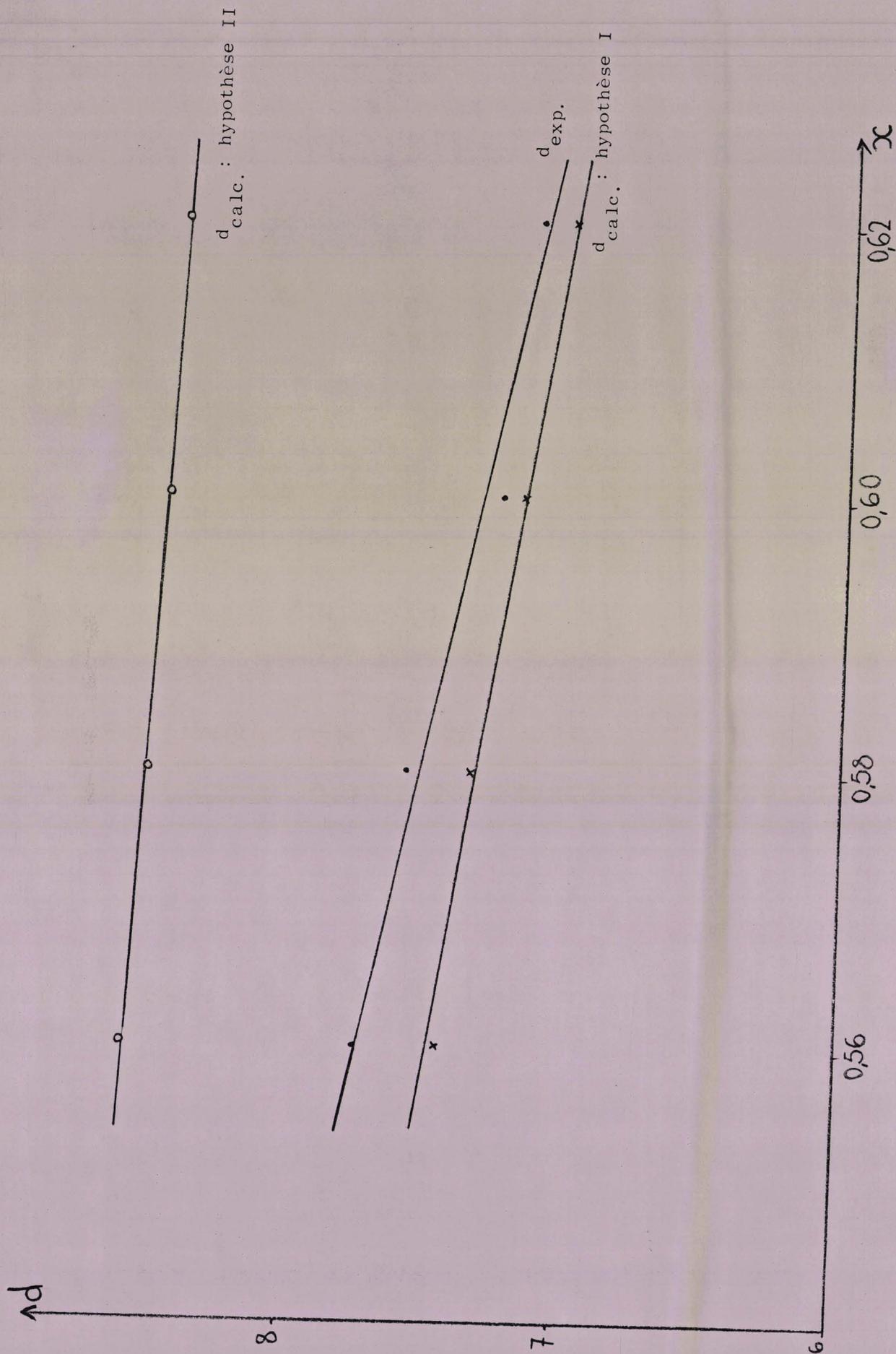


FIGURE N° 14

Variation des densités expérimentale et calculées en fonction de  $x$ .  
 - hypothèse I : nombre constant de cations par maille  
 - hypothèse II : nombre constant d'ions

x	d <sub>exp</sub>	d <sub>calc</sub> - Hypothèse I Nombre de cations par maille constant	d <sub>calc</sub> - Hypothèse II Nombre d'anions par maille constant
0,56	7,74	7,44	8,59
0,58	7,56	7,33	8,50
0,60	7,22	7,16	8,45
0,62	7,11	7,01	8,40

TABLEAU N° 9

Densités expérimentales et calculées de la solution solide  $\gamma$ .

L'hypothèse (I) conduit à un accord satisfaisant avec l'expérience : il semble donc qu'il soit raisonnable d'envisager que la maille de la solution solide  $\gamma$  contient constamment 18 cations ( $\text{Bi}^{3+} + \text{Sr}^{2+}$ ), la neutralité électrique étant assurée par une quantité adéquate de lacunes anioniques.

Il convient alors de voir si ces 18 ions métalliques sont répartis au hasard dans ces positions équivalentes en totalité ou seulement en partie. A cet effet, il est nécessaire de tenter une discrimination entre les trois groupes de symétrie possibles :  $I_4$ ,  $I_4^-$  et  $I_{4/m}$ . L'examen des sections  $h k 0$  et  $h k 2$  du réseau réciproque montre la quasi-identité, quant aux intensités des réflexions des strates correspondantes. Cela signifie que les cations au moins les plus lourds  $\text{Bi}^{3+}$  occupent des positions dont l'ordonnée  $z$  n'exerce aucune influence sur le facteur de structure d'une réflexion. Après examen des positions équivalentes offertes par les groupes ci-dessus, il apparaît que le groupe centrosymétrique  $I_{4/m}$  permet d'interpréter ce phénomène : il existe dans ce groupe des positions dont le paramètre  $z$  est nul ; si les cations occupent ces positions, leur contribution aux réflexions sera indépendante de  $l$ . La répartition entre  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  des 18 positions métalliques varie avec  $x$  (tableau 8). Il convient d'autre part d'estimer cette répartition à l'aide des proportions de  $\text{SrO}$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  introduites dans les mélanges  $x = 0,54$  et  $x = 0,660$  qui sont les limites extrêmes du domaine d'existence de  $\gamma$ . Lorsque  $x$  varie entre ces valeurs, le nombre de  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$  par maille quadratique varie respectivement de 6,65 à 8,82 et de 11,35 à 9,18. La maille contient donc un

nombre de  $\text{Bi}^{3+}$  supérieur à 8. Or le groupe  $I_{4/m}$  offre la possibilité de loger ces 18 cations dans deux positions de multiplicité 8 et une position de multiplicité 2 : 8 (f) et 8 (g) peuvent être éliminées car les atomes qui les occuperaient ne participeraient aux réflexions que si  $l = 2n$  or la strate  $h k l$  contient des réflexions aussi intenses (pour lesquelles  $h + k = 3n$ ) que les strates  $h k 0$  et  $h k 2$ . Il semble donc que la seule combinaison possible soit la suivante : 18 ( $\text{Sr}^{2+} + \text{Bi}^{3+}$ ) en 8 (h), 8 (h), 2 (a).

Compte tenu des proportions relatives des cations, il apparaît que la position 8 (h) est occupée par  $\text{Bi}^{3+}$  tandis que sur la 2ème position 8 (h) et la position 2 (a) sont répartis au hasard 10 ( $\text{Sr}^{2+} + \text{Bi}^{3+}$ ).

En résumé :

$$\begin{aligned} & 8 \text{ Bi}^{3+} \text{ en } 8(h) : x_1, y_1, 0 ; \text{ etc...} \\ & 10(\text{Bi}^{3+} + \text{Sr}^{2+}) \text{ en } 8(h) : x_2, y_2, 0 : \text{ etc...} \\ & \text{et en } 2(a) : 0, 0, 0. \end{aligned}$$

Est-il possible de préciser davantage la position des cations ? Nous avons noté plus haut la présence d'une "sous-maille" centrée de paramètres  $a' = a/3$ ,  $c' = c$ , contenant deux ions métalliques qu'il est logique de placer aux sommets et au centre. La translation de cette maille engendre la structure quadratique (figure 15). Les 18 positions obtenues peuvent être décrites au moyen des coordonnées ci-dessus avec :

$$\begin{aligned} x_1 & \approx \frac{1}{3} & x_2 & \approx 0 \\ y_1 & \approx \frac{1}{3} & y_2 & \approx \frac{1}{3} \\ z_1 & = 0 & z_2 & = 0 \end{aligned}$$

La répartition inverse ne peut être retenue ( $8 \text{ Bi}^{3+}$  en  $0, \frac{1}{3}, 0$ ) car dans ce cas, les réflexions  $h 0 0$  ( $0 k 0$ ) devraient être intenses quel que soit  $h$  ( $k$ ). Or seules  $6 0 0$  ( $0 6 0$ ) et  $12 0 0$  ( $0 12 0$ ) dominent très nettement le spectre.

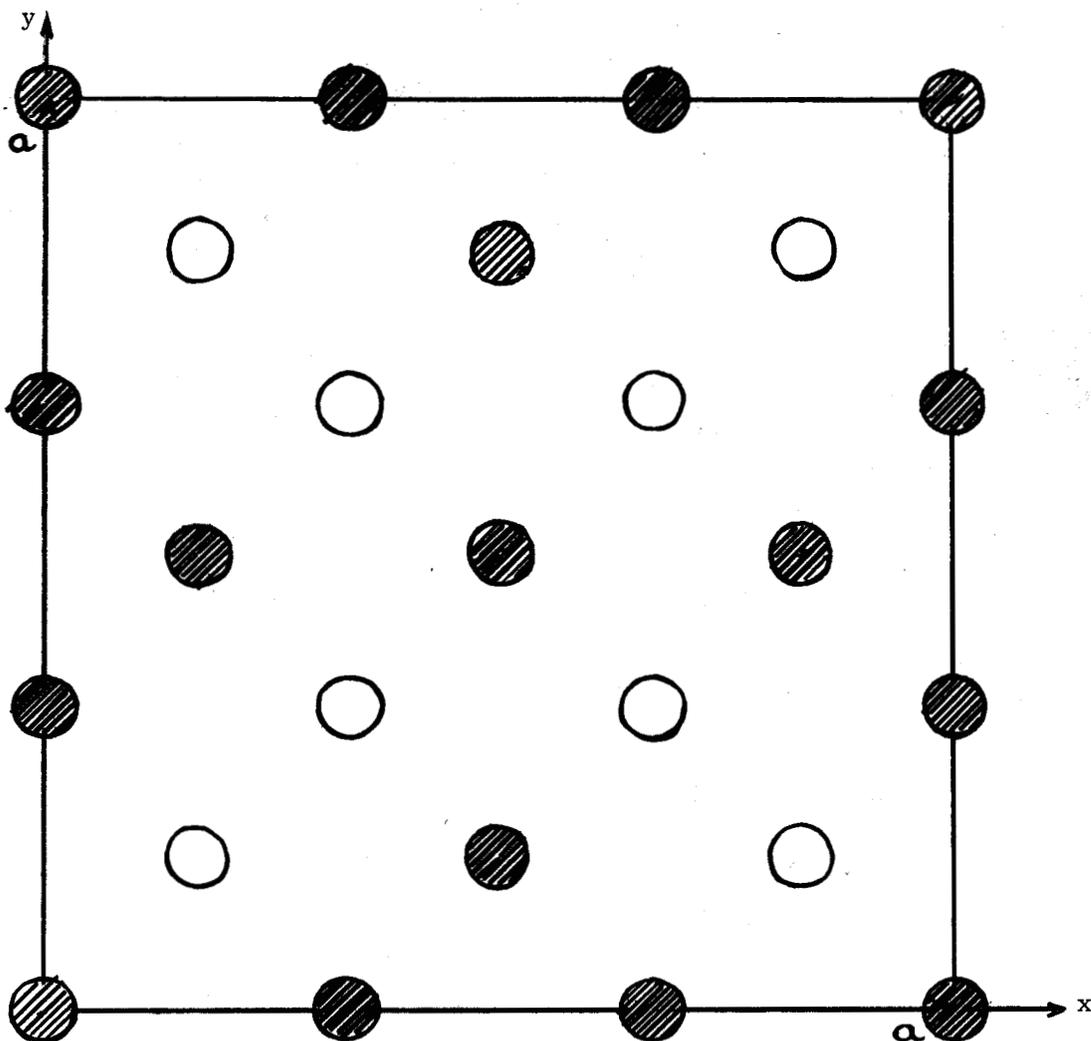
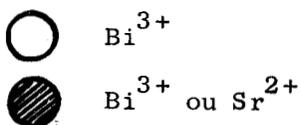


FIGURE N° 15

Disposition des ions  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  à l'intérieur de la maille



Conclusion :

Cette étude a permis, à partir de l'examen des clichés réalisés sur chambres de WEISSENBERG et de précession, d'émettre une hypothèse sur la disposition des ions métalliques responsables des réflexions de forte intensité à l'intérieur de la maille. Encore une fois, il ne s'agit là que d'une approximation, seule une mesure de l'intensité des réflexions permettra de déterminer la structure exacte de cette solution solide.

## 6 - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DU COMPOSE DEFINI B : $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$

### 6.1. Préparation de monocristaux

Ils sont obtenus par chauffage du mélange  $x = 0,666$  à  $700^\circ\text{C}$  pendant plusieurs jours, refroidissement à l'air, puis chauffage à  $900^\circ\text{C}$ , enfin trempe dans l'azote liquide. Un monocristal en forme de plaquette est isolé. Un cliché de poudre effectué après broyage de quelques monocristaux confirme la seule présence du composé B.

### 6.2. Etude en rayonnement polychromatique

La plaquette est disposée perpendiculairement au faisceau de rayons X non filtré. Le cliché de LAUE en retour révèle l'existence de deux axes de symétrie d'ordre 2 perpendiculaires. La face est ensuite placée à  $90^\circ$  du rayonnement incident, le cliché obtenu montre, comme dans le cas précédent, deux axes d'ordre 2 perpendiculaires, enfin, le cristal étant disposé à  $45^\circ$  de la position initiale, un seul axe de symétrie, parallèle à l'axe de la tête goniométrique apparaît. La symétrie de la maille est donc orthorhombique.

### 6.3. Etude en rayonnement monochromatique

Le cristal, étant maintenu dans la position précédente, le cliché de cristal tournant donne un paramètre de  $6,16 \text{ \AA}$  selon l'axe que nous convenons de choisir comme l'axe Oz de la maille.

Les strates 0, 1 et 2 sont examinées par la méthode de WEISSENBERG en équinclinaison. Les sections correspondantes du réseau réciproque sont construites, leur comparaison permet de conclure que le réseau de Bravais est primitif. Les paramètres a et b sont calculés à partir de mesures effectuées sur le cliché de la strate zéro. Les dimensions de la maille sont :

$$a = 14,17 \text{ \AA}$$

$$b = 7,70 \text{ \AA}$$

$$c = 6,16 \text{ \AA}$$

#### 6.4. Détermination du groupe de symétrie

L'examen des strates 0, 1 et 2 obtenues par la méthode de WEISSENBERG montre l'identité des strates 0 et 2, alors que les strates 0 et 1 sont identiques à ceci près que les réflexions du type  $0\ k\ 1$  n'existent pas. Ceci entraîne que le plan  $y\ 0\ z$  est un plan de symétrie avec glissement de  $\frac{c}{2}$ .

La symétrie du réseau sera donc décrite par l'un des groupes suivants :

$$\begin{array}{l}
 P_{C2m} \\
 P_{Cm2_1}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} P_{C2m} \\ P_{Cm2_1} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{conditions de réflexions} \\ \text{conditions de réflexions} \end{array}
 \begin{array}{l}
 0\ k\ 1 : l = 2\ n \\
 0\ 0\ 1 : (l = 2\ n)
 \end{array}$$
  

$$P_{Cmm} \quad \begin{array}{l} \text{conditions de réflexions} \\ \text{conditions de réflexions} \end{array}
 \begin{array}{l}
 0\ k\ 1 : l = 2\ n \\
 0\ 0\ 1 : (l = 2\ n)
 \end{array}$$

La méthode de Weissenberg ne permet pas d'aller plus avant dans la détermination du groupe de symétrie dans ce cas, mais l'examen attentif des clichés obtenus nous a conduit à revenir sur la détermination du réseau de Bravais. Il est en effet possible de retenir un réseau de Bravais à bases C centrées à la condition de faire abstraction des réflexions  $(16\ 1\ 0)$ ,  $(16\ 3\ 0)$ ,  $(17\ 1\ 0)$  de la strate 0 et  $(12\ 1\ 1)$ ,  $(15\ 1\ 1)$ ,  $(12\ 3\ 1)$  de la strate 1, qui sont de très faible intensité. Ces réflexions se produisent pour des angles de Bragg élevés donc ne sont probablement pas dues aux ions  $O^{--}$  car le facteur de diffusion atomique de l'oxygène devient alors beaucoup trop faible. Ceci implique que les atomes lourds de bismuth et de strontium sont presque disposés selon un réseau de Bravais centré. Dans ce cas, les paramètres de la maille sont :  $a = 14,17\ \text{Å}$ ,  $b = 3,85\ \text{Å}$ ,  $c = 6,16\ \text{Å}$  et la condition générale de réflexion introduite est

$$h\ k\ l : h+k = 2\ n.$$

La remarque précédente sur l'absence de réflexions du type  $0\ k\ 1$  reste, bien sûr, toujours valable. Dans cette hypothèse la symétrie du réseau sera décrite par l'un des groupes suivants :

$$C_{mcm} , C_{mc2_1} \text{ ou } C_{2cm}$$

Afin de vérifier que les réflexions observées sur nos clichés vérifient les conditions données pour ces groupes par les tables internationales de cristallographie, il convient d'interchanger les axes  $Ox$  et  $Oy$  de la maille définie

plus haut car pour ces groupes, le plan de symétrie avec glissement est le plan  $x O z$ .

Les conditions de réflexions pour ces trois groupes sont :

$$h k l : h + k = 2 n$$

$$0 k l : (k = 2 n)$$

$$h 0 l : l = 2 n \quad (h = 2 n)$$

$$h k 0 : (h + k = 2 n)$$

$$h 0 0 : (h = 2 n)$$

$$0 k 0 : (k = 2 n)$$

$$0 0 l : (l = 2 n)$$

### Conclusion

Le groupe spatial recherché est l'un des groupes  $P_{c2m}$ ,  $P_{cm2_1}$  ;  $P_{cmm}$  ou l'un des groupes  $C_{mcm}$ ,  $C_{mc2_1}$ ,  $C_{2cm}$  dans le cas où l'on convient de faire abstraction de quelques réflexions de très faible intensité apparaissant sur les clichés effectués par la méthode de WEISSENBERG.

### 6.5. Détermination des paramètres par la méthode du diffractomètre de poudre

Le composé  $Sr_2Bi_2O_5$  stable à température ordinaire est préparé par chauffage à  $700^\circ C$  du mélange  $x = 0,666$  pendant quelques jours en nacelle d'or. Les mesures d'angles de Bragg sont effectuées sur diffractomètre de poudre.

A l'aide des paramètres de la maille déterminés par les méthodes de WEISSENBERG et du cristal tournant, l'indexation du diagramme de poudre est entreprise. Les indices de certaines raies ne peuvent être déterminés sans ambiguïté en raison de l'imprécision sur la valeur des paramètres, ambiguïtés qui seront levées après le premier cycle d'affinement. Pour chaque réflexion, la courbe  $I = f(2\theta)$  est construite. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 10 A partir des  $2\theta$  pour les raies (0 4 0), (5 2 0) et (6 0 1) dont l'indexation ne souffre aucune ambiguïté, les paramètres calculés sont :

$$a = 14,28 \text{ \AA} \quad b = 7,64 \text{ \AA} \quad c = 6,16 \text{ \AA}$$

Le nombre de réflexions indexées avec certitude grâce à ces valeurs est suffisant pour effectuer l'affinement des paramètres. Les résultats obtenus sont :

$$\begin{aligned} a &= 14,297 \pm 0,001 \text{ \AA} \\ b &= 7,6506 \pm 0,0001 \text{ \AA} \\ c &= 6,173 \pm 0,001 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$2\theta$ mm	$I/I_o$	h k l	$10^4/d^2$ exp cor.	$10^4/d^2$ calc
12,39	18	2 0 0	196,3	195,7
18,99	19	2 0 1	458,7	458,13
24,05	22	1 2 0	731,6	732,3
28,13	28	1 2 1	995,3	994,7
28,84	100	4 0 1	1045,5	1045,2
29,93	14	3 2 0	1124,2	1123,7
33,29	19	6 0 0	1762,4	1761,2
39,30	14	5 2 0	1906,4	1906,4
40,55	8	6 0 1	2024,2	2023,6
42,07	21	3 2 2	2171,6	2173,4
45,86	8	2 0 3	2558,5	2557,6
47,50	10	0 4 0	2733,8	2733,5
49,52	9	5 2 2	2956,6	2956,2
51,06	75	8 0 0	3131,2	3131,0
52,89	13	7 2 1	3342,9	3342,9
56,53	15	4 4 1	3779,8	3779,7
59,34	11	8 0 2	4180,7	4180,7
63,34	10	9 2 0	4646,2	4646,1
65,21	8	10 0 0	4894	4892,2
65,33	10	9 2 1	4910	4908,5
77,48	6	11 2 0	6601,4	6602,9
79,32	7	11 2 1	6865,8	6865,4
79,65	7	8 4 2	6913,5	6914,2
82,35	12	12 0 1	7305,7	7306,9

TABLEAU 10

Diagramme de poudre du composé B :  $Sr_2Bi_2O_5$

Remarque :

Ce sont là les paramètres de la maille réelle, c'est-à-dire dans le cas d'un réseau de Bravais primitif. Dans le cas d'une maille à bases C centrées, retenue en tenant compte de l'approximation énoncée plus haut, le paramètre b est divisé par 2 et il convient d'interchanger les axes Ox et Oy de la maille pour rendre compte du choix du plan x O z comme plan de symétrie avec glissement dans les groupes  $C_{mcm}$ ,  $C_{mc2_1}$ ,  $C_{2cm}$  donnés par les tables internationales de cristallographie. Les dimensions de la maille sont alors :

$$a' = 3,8253 \pm 0,0001 \text{ \AA}$$

$$b' = 14,297 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$c' = 6,173 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

6.6. Nombre de molécules par maille

La densité mesurée pour ce composé par la méthode du picnomètre est :

$$d = 6,70$$

Le nombre de molécules de  $Sr_2Bi_2O_5$  par maille, calculé dans le cas d'un réseau de Bravais primitif, est de 4, ce qui entraîne l'existence de 8 ions  $Sr^{2+}$ , 8 ions  $Bi^{3+}$  et 20 ions  $O^{--}$  par maille. Dans le cas d'une maille à bases centrées, le paramètre b étant moitié de celui de la maille primitive, le nombre de motifs par maille est de 2, soit 4 ions  $Sr^{2+}$ , 2 ions  $Bi^{3+}$  et 10 ions  $O^{--}$  par maille.

Les positions équivalentes offertes par les groupes  $C_{mcm}$ ,  $C_{mc2_1}$  et  $C_{2cm}$  étant de multiplicité 4, 8 ou 16, il est impossible de loger les 10 ions oxygène dans de telles positions. Ce problème peut être résolu dans le cas d'une maille à réseau de Bravais primitif car il existe des positions équivalentes de multiplicité 2 pour les groupes  $P_{cmm}$ ,  $P_{c2m}$  et  $P_{cm2_1}$ .

Conclusion :

L'examen des clichés réalisés sur chambre de WEISSENBERG ne permet pas d'émettre des hypothèses sur la structure du composé  $Sr_2Bi_2O_5$  car les réflexions de forte intensité ne sont pas dues, comme dans le cas de la solution solide  $\gamma$ , à des noeuds remarquables de l'espace réciproque. Seule la mesure de l'intensité des réflexions permettrait de définir cette structure.

V - ETUDE DU DOMAINE  $0,666 < x < 1$

1 - MISE EN EVIDENCE DES DIFFERENTES PHASES

L'étude préliminaire à température constante permet la mise en évidence de deux composés définis dans ce domaine de composition :

- l'un, noté C pour  $x = 0,75$  de formule  $Sr_3Bi_2O_6$  qui n'apparaît qu'aux températures supérieures à  $815^\circ C$ , il semble ensuite être stable jusqu'à la fusion du produit soit aux environs de  $990^\circ C$ .

- l'autre qui sera noté D de formule  $Sr_5Bi_2O_8$  ( $x = 0,833$ ) existe dès  $600^\circ C$  et jusqu'à  $1000^\circ C$  (température limite fixée pour cette étude en raison de la volatilité importante de  $BiO_3$  aux températures supérieures).

Afin de déterminer avec certitude le domaine de stabilité de ces composés une étude par A.T.D. et D.X.H.T. s'avère nécessaire. Pour cela, les mélanges  $x = 0,75$  ;  $x = 0,833$  sont préparés par chauffage à  $700^\circ C$  pendant une quinzaine de jours, refroidis à l'air, broyés, portés à la même température pendant huit jours et enfin refroidis à l'air. Les autres mélanges étudiés par A.T.D. et D.X.H.T. sont préparés de la même façon.

2 - ETUDE PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Les diagrammes d'A.T.D. font apparaître dans cet intervalle de composition :

- un premier pic endothermique commençant à  $815^\circ C$  dont l'intensité passe par un maximum pour  $x = 0,75$  et disparaît pour  $x = 0,833$ . Ce pic rend certainement compte de la formation du composé défini  $Sr_3Bi_2O_6$ , ce qui sera confirmé ultérieurement lors de l'étude par trempe et par D.X.H.T.

- un second pic endothermique à  $940^\circ C$  dont l'intensité va diminuant lorsque  $x$  croît pour ne plus exister à partir de  $x = 0,75$ . Il s'agit là de la transformation du composé B mise en évidence lors de l'étude de ce composé.

### 3 - ETUDE PAR TREMPE

Comme pour les autres parties du diagramme, ces trempes sont d'abord effectuées sur les produits examinés par A.T.D. Les diagrammes de poudre des mélanges ainsi trempés à l'air montrent :

- à 790°C : le mélange des deux composés B ( $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ ) et D ( $\text{Sr}_5\text{Bi}_2\text{O}_8$ ) pour les valeurs de x comprises entre 0,666 et 0,833 ; le mélange D +  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  ( $\text{SrO}$  se transformant très vite à l'air en  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ) lorsque  $x > 0,833$ .

- à 840°C, les trois composés B, C et D pour  $x < 0,833$  et D +  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  pour  $x > 0,833$ . La présence de mélanges triphasés peut être due, soit à l'inefficacité de la trempe, soit à la cinétique de réaction entre B et D pour former le composé C. Afin d'éliminer l'influence de ce dernier facteur, ces mélanges sont portés à 840°C pendant deux jours puis trempés à l'air, l'analyse radiocristallographique des produits obtenus montre alors l'existence des mélanges B + C pour  $x < 0,75$  et C + D pour  $0,75 < x < 0,833$ . Il apparaît donc que le composé C ( $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ ) ne se forme que lentement par réaction dans l'état solide entre les composés B et D.

- à 950°C enfin, les raies de C accompagnent celles de la solution solide  $\gamma$  tant que x est inférieur à 0,75 alors que pour  $0,75 < x < 0,833$ , C coexiste avec D, enfin c'est le mélange D +  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  qui est obtenu pour  $x > 0,833$ .

Des trempes plus énergiques sont ensuite effectuées, l'analyse radiocristallographique des mélanges  $0,666 < x < 1$  disposés sur plaques d'or ou à l'intérieur de creusets d'or portés à 790, 840 et 950°C et trempés dans l'azote liquide montre les mêmes phases que celles obtenues par trempe à l'air. Il semble donc que, pour ce domaine de composition, les phases de haute température soient stabilisées à température ambiante aussi bien par refroidissement lent que par trempe brutale. Ces résultats sont rassemblés sur la figure 17 ; ils seront confirmés par D.X.H.T.

#### Remarque :

Le composé C :  $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$  abandonné quelques jours à l'air se transforme en un nouveau composé caractérisé par un spectre de poudre différent de celui de C. Afin d'expliquer ce phénomène, une expérience est effectuée à l'abri de l'air : le mélange  $x = 0,75$  est disposé à l'intérieur de deux tubes d'or scellés (I et II) portés à 840°C et trempés ensemble dans l'azote liquide.

1. Le tube I est ouvert immédiatement après la trempe, l'analyse radio-cristallographique du produit obtenu montre la seule présence de C.

2. C ainsi obtenu est abandonné à l'air pendant une semaine, le cliché de poudre réalisé alors montre sa totale transformation.

3. Le tube II est ouvert une semaine après la trempe, le spectre de poudre du produit obtenu révèle l'existence de C pur.

4. Quelques gouttes d'eau distillée sont additionnées à C pur, le produit porté ensuite à l'étuve pendant quelques minutes. Le diagramme de poudre de ce produit est identique à celui obtenu avec C abandonné plusieurs jours à l'air.

Cette expérience permet de conclure que l'eau favorise la décomposition de C, métastable à basse température, non pas en B + D mais en un nouveau composé. L'eau, agent chimique, réagit avec C. Ceci peut être expliqué par la forte concentration en SrO du mélange car rappelons que SrO abandonné à l'air se transforme très vite en  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ . Ce phénomène ne se produit pas avec D, encore plus riche en SrO, car ce composé est stable à température ordinaire.

Conclusion : Ces expériences permettent de confirmer l'existence des composés définis  $\text{Sr}_5\text{Bi}_2\text{O}_8$  et  $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ . Le premier apparaît dès  $600^\circ\text{C}$  et semble être stable jusque  $1000^\circ\text{C}$ , le second, dont la vitesse de formation est assez faible, n'existe qu'à partir de  $815^\circ\text{C}$  et semble être stable jusqu'à la fusion du produit ( $990^\circ\text{C}$  environ). L'étude par D.X.H.T. permettra seule de conclure définitivement sur leur domaine de stabilité.

#### 4 - LA DIFFRACTOMETRIE X A HAUTE TEMPERATURE

Rappelons que les expériences de D.X.H.T. pour cet intervalle de composition sont faites avec un support d'échantillon en or pour les raisons évoquées plus haut.

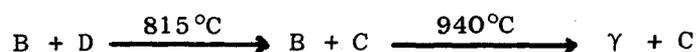
- Domaine de stabilité de C ( $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ ) : le diagramme de D.X.H.T. effectué sur le mélange  $x = 0,75$  montre conformément aux résultats obtenus lors des précédentes études, que ce composé ne se forme que lentement dès  $815^\circ\text{C}$  à partir de B et D car dès cette température l'intensité des raies de ces deux composés diminue fortement mais ils coexistent avec  $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$  jusque  $850^\circ\text{C}$  environ. Pendant le même temps, l'intensité des raies de C croît pour ensuite demeurer constante entre 850 et  $990^\circ\text{C}$  (température limite atteinte au cours de cette expérience).

- Domaine de stabilité de D ( $\text{Sr}_5\text{Bi}_2\text{O}_8$ ) : contrairement à ce qu'a montré l'étude par A.T.D. et par trempe, ce composé n'est pas stable jusque  $1000^\circ\text{C}$  mais se décompose à  $970^\circ\text{C}$  en C + SrO.

- Une confirmation des résultats obtenus jusqu'ici est apportée par l'analyse de quelques autres mélanges, ainsi :

- pour  $x = 0,72$ , les composés B et D coexistent jusque  $815^\circ\text{C}$ , température à laquelle C apparaît, il coexiste alors avec B jusque  $940^\circ\text{C}$ , température de décomposition de B au-delà de laquelle la solution solide  $\gamma$  apparaît.

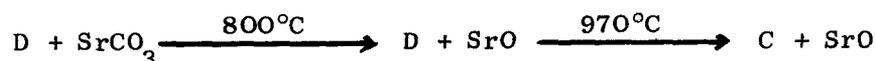
Soit :



- pour  $x = 0,78$  et  $x = 0,80$ , à basse température existe le mélange B + D, puis B disparaît à  $815^\circ\text{C}$  alors que C apparaît, enfin à  $970^\circ\text{C}$ , D se décompose, c'est le mélange C + SrO qui est observé au-delà de cette température.

- enfin pour les compositions  $x = 0,86, 0,88$  et  $0,90$  l'expérience est effectuée entre  $720$  et  $1000^\circ\text{C}$ . Le composé D coexiste avec le carbonate de strontium jusque  $800^\circ\text{C}$ , température à laquelle  $\text{SrCO}_3$  donne SrO puis D se décompose à  $970^\circ\text{C}$ .

En résumé :



Conclusion : L'analyse radiocristallographique à haute température permet de confirmer la formation de  $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$  à  $815^\circ\text{C}$  et la décomposition de D :  $\text{Sr}_5\text{Bi}_2\text{O}_8$  à  $970^\circ\text{C}$  en C + SrO. Ces résultats permettent d'établir le diagramme des phases solides du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$  pour cet intervalle de composition  $x = 0,666$  à  $x = 1$ . (figure 16), les résultats des expériences de trempe sont rassemblés sur la figure 17. Les diagrammes de poudre des composés C et D sont reproduits sur la figure 19.

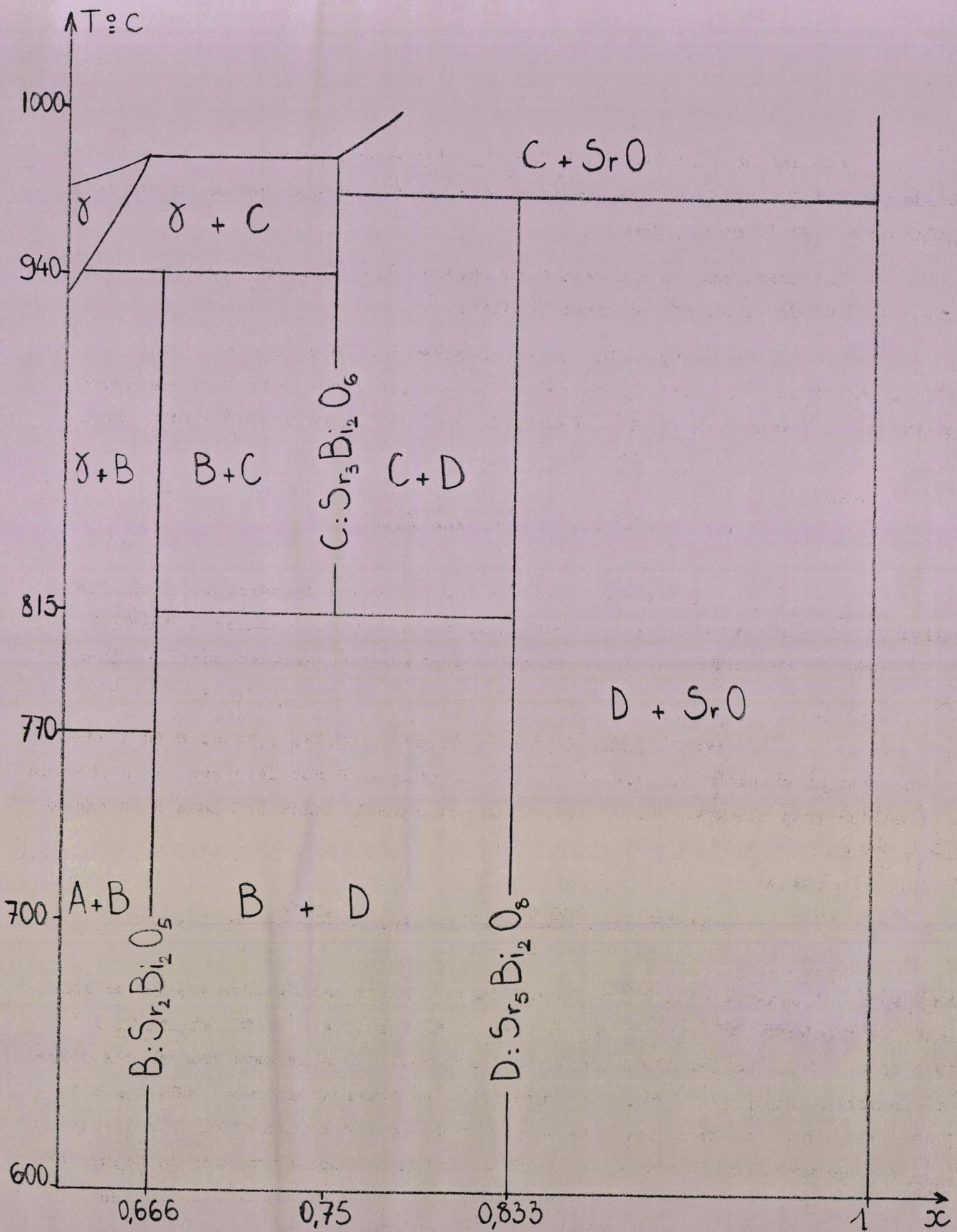


FIGURE N° 16

Diagramme  $Bi_2O_3 - SrO$  pour  $0,666 < x < 1$ .

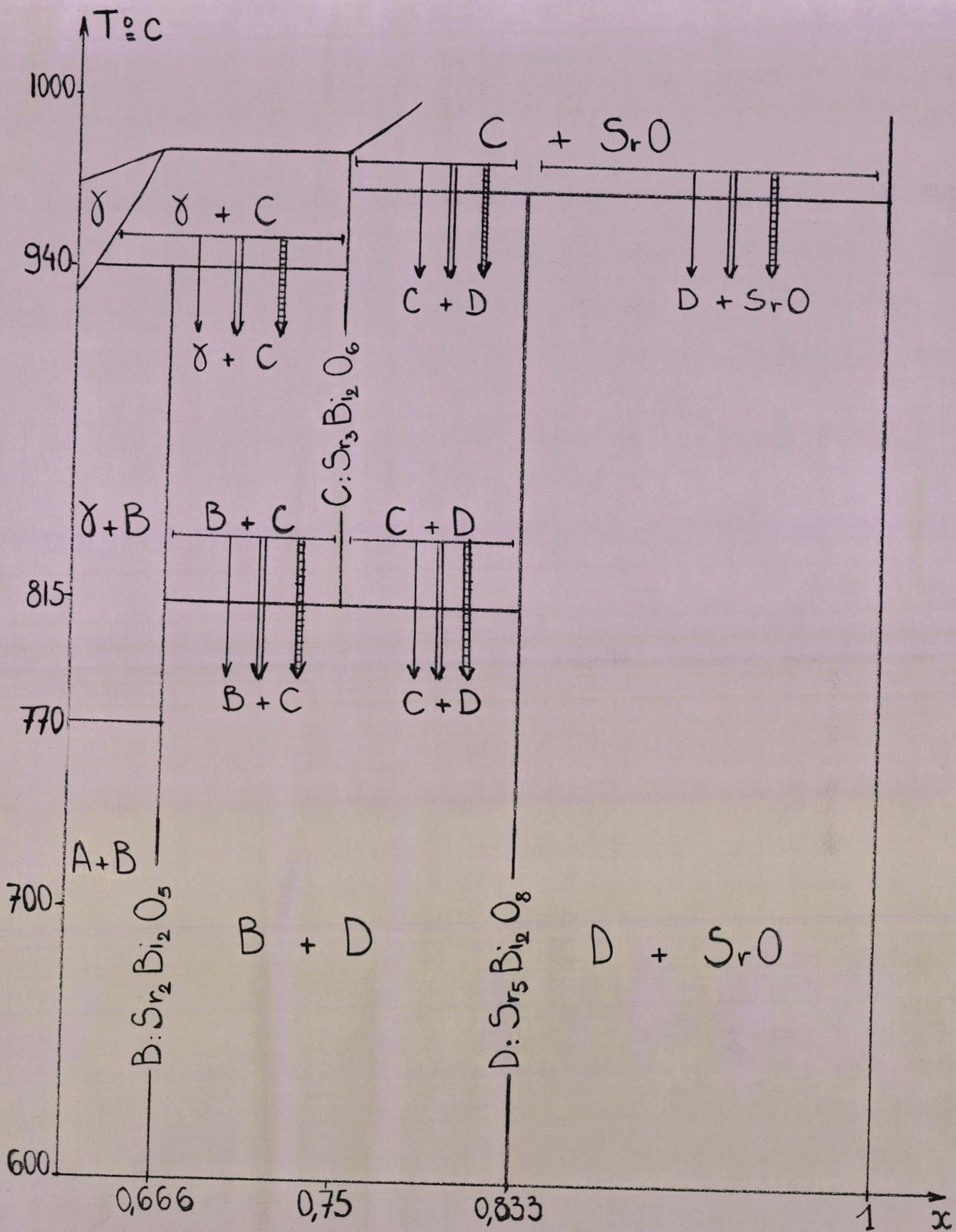


FIGURE N° 17

Résultats de l'étude par trempe des mélanges  $0,666 < x < 1$

- ↓ trempe très brutale
- ⇄ trempe moins brutale
- ⋯ trempe la moins brutale.

R E S U M E

E T

C O N C L U S I O N S

La présente étude du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$  a permis la mise en évidence de onze phases, pour la plupart nouvelles ; pour sept d'entre elles, les données cristallographiques ont pu être précisées.

Seules les solutions solides  $\alpha_1$  cubique à faces centrées et  $\beta_2$  de symétrie rhomboédrique avaient déjà été mises en évidence. Nos résultats ont permis de préciser les limites de leur domaine d'existence :

- la solution solide  $\alpha_1$  apparaît à  $720^\circ\text{C}$ , elle existe sur un intervalle de composition plus important que ne l'avaient supposé LEVIN et ROTH (14) puisqu'il s'étend entre  $x = 0,00$  et  $x = 0,09$  à  $800^\circ\text{C}$ .

- la solution solide  $\beta_2$  rhomboédrique s'étend entre  $x = 0,17$  et  $x = 0,42$  à  $600^\circ\text{C}$ . La diffractométrie X à haute température a permis de montrer que  $\beta_2$  se transforme en une solution solide  $\beta_1$  de haute température également rhomboédrique. L'identité des symétries cristallines des deux phases indique qu'il s'agit d'une transformation polymorphique ; elle se produit à des températures variant avec la composition à l'intérieur du domaine monophasé : à  $650^\circ\text{C}$  pour  $x = 0,18$ , à  $690^\circ\text{C}$  pour  $0,22 \leq x \leq 0,30$  et à  $660^\circ\text{C}$  pour  $x = 0,36$ .

Enfin des raies dues à une surstructure accompagnent celles de  $\beta_1$  et  $\beta_2$  sur les diagrammes de poudre de ces phases dans des domaines de composition et de température assez restreints ( $\Delta x_{\text{max}} = 0,06$ ,  $\Delta t_{\text{max}} = 170^\circ\text{C}$ ). Cette surstructure disparaît donc à haute température, ce qui explique pourquoi SILLEN et AURIVILLIUS (12) n'ont pu la mettre en évidence car, leur étude fut menée à partir de produits trempés depuis  $900^\circ\text{C}$ .

L'étude par trempe a permis la mise en évidence dans la partie riche en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de trois phases métastables :

- la solution solide Q de symétrie quadratique n'apparaît que lors des trempes des mélanges portés dans le domaine d'existence de  $\alpha_1$ . Seules des trempes très brutales depuis  $800^\circ\text{C}$  ont permis d'isoler cette phase pure dans l'intervalle  $0,05 \leq x \leq 0,07$ .

- la s.s.M de symétrie monoclinique isotype de la variété  $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$  apparaît pour  $x < 0,05$  lors de trempes peu brutales de  $\alpha_1$ .

- la solution solide cubique centrée métastable qui n'apparaît que lors du refroidissement très lent de  $\alpha_1$ .

Les caractéristiques cristallines de ces différentes phases ont été déterminées à partir de l'indexation de leur spectre de poudre et mesure des angles de Bragg soit par la méthode du diffractomètre de poudre pour  $\alpha_1$  et Q, soit sur film de D.X.H.T. pour  $\beta_1$  et  $\beta_2$  en raison de l'impossibilité de stabiliser  $\beta_1$  à température ordinaire.

Dans la zone de composition  $0,42 < x < 1$ , notre étude a permis la mise en évidence de 4 composés définis inédits :

- A :  $\text{SrBi}_2\text{O}_4$  stable jusque  $790^\circ\text{C}$ , température à laquelle  $A \rightarrow \beta_1 + \gamma$
- B :  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  stable jusque  $940^\circ\text{C}$ . A cette température se produit la décomposition en  $\gamma + C$
- C :  $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$  ne se forme que lentement par réaction dans l'état solide entre les composés A et B à partir de  $815^\circ\text{C}$ . Ce composé ne peut être conservé à l'air plus de quelques heures car il se produit une évolution de son système de cristallisation sous l'action vraisemblablement de la vapeur d'eau.
- D :  $\text{Sr}_5\text{Bi}_2\text{O}_8$  stable jusque  $970^\circ\text{C}$  ; à cette température  $D \rightarrow C + \text{SrO}$ .

Enfin une solution solide  $\gamma$ , également inédite, stable à partir de  $770^\circ\text{C}$  ; elle est assimilable, en raison de l'étroitesse de son domaine, à un composé défini pour  $x = 0,60$  jusqu'à  $850^\circ\text{C}$ , température à laquelle elle existe en  $x = 0,59$  ;  $0,60$  et  $0,61$  pour s'étendre entre  $x = 0,55$  et  $x = 0,64$  à  $930^\circ\text{C}$ . L'obtention de monocristaux de cette phase a permis de déterminer ses caractéristiques cristallines et d'amorcer son étude structurale.

Les résultats obtenus au cours de cette étude permettent de définir le diagramme des phases solides  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$  (figure 18). L'examen de ce diagramme montre que les composés définis de basse température évoluent vers des solutions solides à haute température. A la vue des études structurales déjà connues (solution solide rhomboédrique) ou bien amorcées au cours de ce travail (solution solide  $\gamma$ ) enfin par analogie avec des études effectuées sur des phases similaires (solution solide cubique à faces centrées et solution solide Q entre  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{CdO}$  étudiées par FRIT, JAYMES, PEREZ, HAGENMULLER (3)), il semble qu'il s'agisse de solutions solides de substitution, lacunaires en anions.

Il serait intéressant à l'avenir d'étudier la structure des différentes phases mises en évidence à partir de mesures de l'intensité des réflexions sur monocristaux.

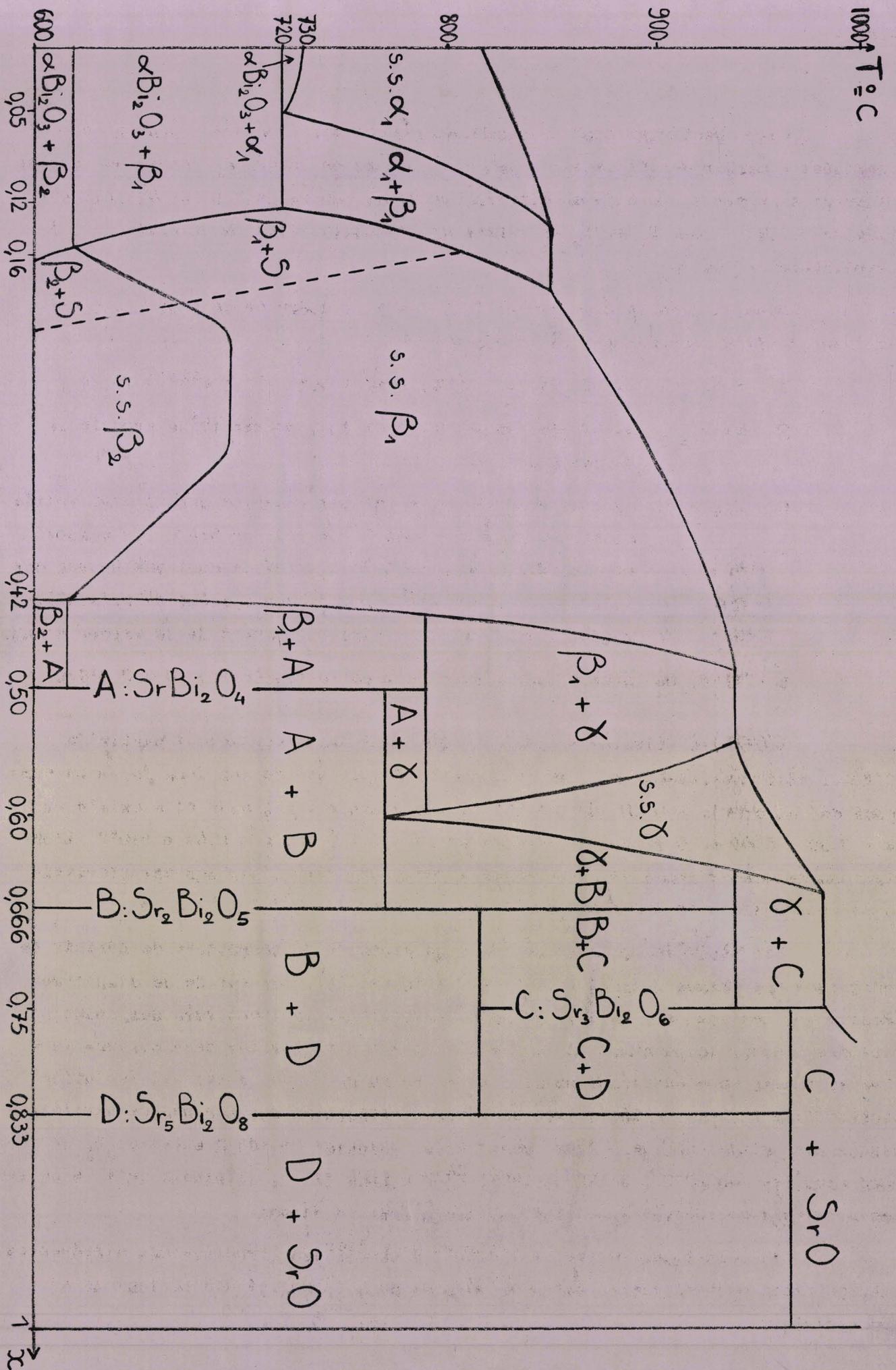


FIGURE N° 18

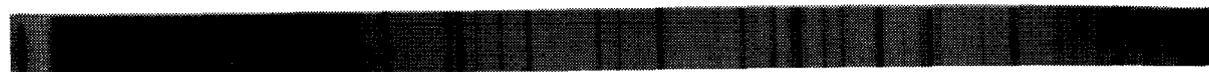
# composés définis



**A: SrBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**



**B: Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**



**C: Sr<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>**



**D: Sr<sub>5</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>**



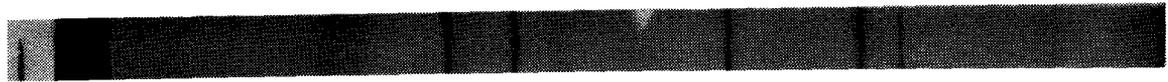
FIGURE N° 19

# solutions solides



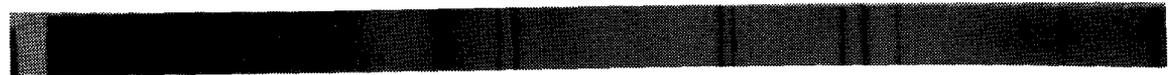
$\alpha_1$

X



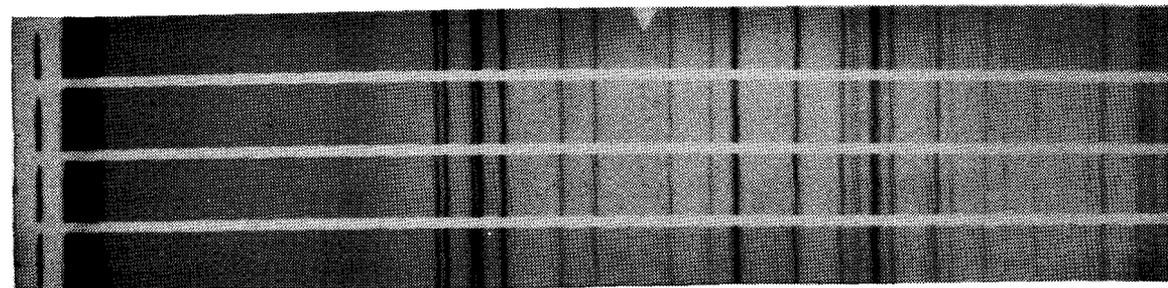
0,08

Q



0,05

$\beta_2$



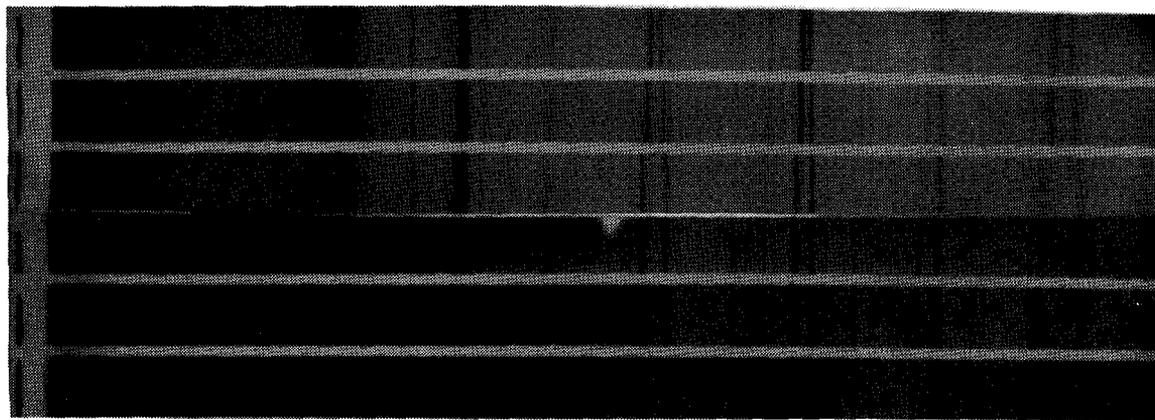
0,26

0,28

0,30

0,32

$\gamma$



0,55

0,58

0,60

0,61

0,63

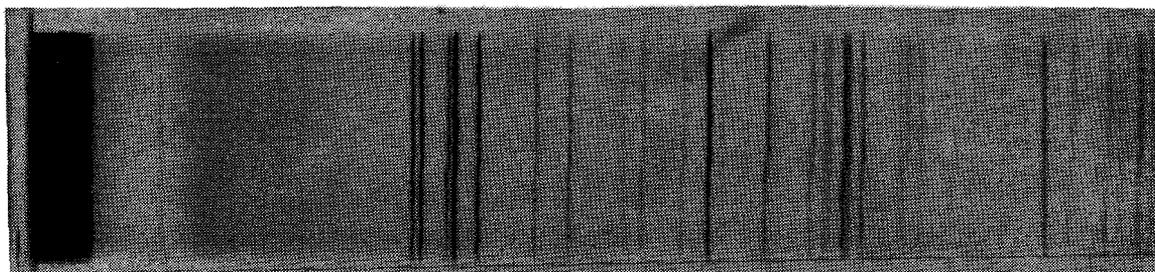
0,65

transformation:  $\beta_2 \longrightarrow \beta_1$

630°C



740°C



0,26

FIGURE N° 20

## BIBLIOGRAPHIE



- 1 - M.J. BUERGER, X Ray Crystallography
- 2 - M.J. BUERGER, The Precession method
- 3 - B. FRIT, M. JAYMES, G. PEREZ et P. HAGENMULLER, Revue de Chimie Minérale, 1971, t.8, p. 453.
- 4 - L.G. SILLEN, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., 1941, t. 103, p. 274.
- 5 - MALMROS, Acta. Chem. Scand., 1970, t. 24, p. 384.
- 6 - L.G. SILLEN, Ark. Kem., Mineral. Geol., 1937, t. A 12, n° 18.
- 7 - G. GATTOW et H. SCHRODER, Z. Anorg. Allg. Chem., 1962, t. 318, p. 176.
- 8 - A.A. ZAV'YALOVA et R.M. SMAMOV, Soviet Physics Crystallography, 1968, t. 13, n° 1, p. 37.
- 9 - G. GATTOW et D. SCHUTZE, Z. Anorg. Allg. Chem., 1964, t. 328, p. 44.
- 10 - E.M. LEVIN et R.S. ROTH, J. Res. Nation. Bur. Stand. - Phys. and Chem., 1964, t. 68 A, n° 2, p. 189.
- 11 - C.N.R. RAO, G.V. SUBBA RAO et S. RAMDAS, J. phys. Chem., 1964, t. 73, p. 672.
- 12 - L.G. SILLEN et B. AURIVILLIUS, Z. Krist., 1939, t. 101, p. 483.
- 13 - B. AURIVILLIUS, Ark. Kem., Mineral. Geol., 1943, t. 16 A, n° 17, p. 1.
- 14 - E.M. LEVIN et R.S. ROTH, J. Res. Nation. Bur. Stand. - Phys. and Chem., 1964, t. 68 A, n° 2, p. 197.
- 15 - L.G. SILLEN et B. SILLEN, Z. Phys. Chem., 1944, t. B 49, p. 27.