

50376  
1975  
1

N° d'ordre : 511

50376  
1975  
1

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITE

Chimie Structurale

par

Pierre CONFLANT

Maître ès-Sciences  
Assistant à l'E.N.S.C.L.

---

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DU SYSTEME BINAIRE  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$ .



Soutenue le 27 février 1975 devant la Commission d'examen

MM. G. TRIDOT      Président

F. MONTARIOL      Examineurs

P. PERROT

DOYENS HONORAIRES DE l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et  
Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres-

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU

Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-chimie industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale

M. LANSRAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOI Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

#### PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DEPRez Gilbert	I.U.T. Lille
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. RACZY Ladislav	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCO Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
M. CROSNIER Yves	E.U.D.I.L.
M. COUTURIER Daniel	Chimie
M <sup>le</sup> DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DHAINAUT André	Biologie
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
M <sup>me</sup> EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Remi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
M <sup>le</sup> KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
M <sup>le</sup> LEGRAND Denise	Mathématiques
M <sup>le</sup> LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées

M. LOUCHET Pierre	I.U.T. Lille
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Bidogie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROY Jean-Claude	Biologie
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTIE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A Monsieur Gabriel TRIDOT  
Professeur à l'Université  
des Sciences et Techniques de Lille

Hommages respectueux

A MA MERE

A LA MEMOIRE DE MON PARRAIN

A MA MARRAINE

Témoignage de reconnaissance

A MA FEMME

A MARTINE, JEAN-PIERRE ET ISABELLE

A MES FRERES ET SOEURS

Témoignage d'affection

Le travail qui fait l'objet de ce mémoire a été réalisé au laboratoire de cristallographie du Centre de Recherches de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

Nous prions Monsieur le Professeur G. TRIDOT d'accepter l'expression de notre reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans ses laboratoires. Nous le remercions de nous avoir fait l'honneur de présider ce jury et l'assurons de nos sentiments respectueux et dévoués.

Monsieur le Professeur F. MONTARIOL a bien voulu examiner ce mémoire et participer au jury de cette thèse. Nous tenons à lui exprimer toute notre reconnaissance.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur P. PERROT pour l'intérêt bienveillant avec lequel il a examiné ce travail et pour avoir accepté de faire partie du jury.

Que tous nos collègues de laboratoire trouvent ici mention du plaisir que nous avons à travailler parmi eux.

Notre reconnaissance est acquise au personnel technique ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué à la réalisation matérielle de ce mémoire.



Ce travail s'intègre dans le cadre d'une étude générale entreprise au Laboratoire sur le procédé d'élaboration thermique du plomb. Son but est l'identification précise des diverses phases constituant l'aggloméré obtenu lors du grillage du minerai. Tous les éléments, majeurs ou mineurs, conditionnent la réductibilité ultérieure de l'ensemble. Il s'avérait donc nécessaire d'étudier tous les systèmes binaires, ternaires ou quaternaires susceptibles d'interférer. Un nombre important de résultats ont déjà été obtenus au Laboratoire dans ce domaine (1, 2, 3, 4).

Le présent travail s'intéresse au système  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - CaO pour lequel les données bibliographiques demeurent très succinctes. Seule la partie riche en oxyde de bismuth a fait l'objet de quelques investigations qui conduisent à la mise en évidence de deux phases de composition variable :

- l'une de symétrie rhomboédrique (5) stable à température ordinaire.
- l'autre, isotype de la variété cubique faces centrées de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (7), n'existant qu'à haute température.

Le présent mémoire décrit l'ensemble des phases solides mises en évidence. Sur le diagramme proposé figurent à la fois les phases stables à l'équilibre et les produits obtenus par refroidissement de chacune d'entre elles. Nous nous sommes attachés à décrire précisément les conditions de formation, les domaines de stabilité des divers composés ainsi que l'évolution des limites des solutions solides en fonction de la température.

En plus de ces données figurent les clichés d'identification DEBYE-SCHERRER, accompagnés lorsque cela s'est avéré possible, des paramètres de la maille et de l'indexation correspondante.

L'ensemble de ces investigations conduit à mettre en évidence en plus des solutions solides précédentes, 7 phases stables dont 4 composés définis, et 5 phases métastables obtenues par refroidissement des solutions solides de haute température.

Les problèmes spécifiques, notamment l'agressivité des oxydes vis-à-vis des enceintes réactionnelles et l'influence de l'atmosphère environnante font l'objet de considérations particulières.

La détermination des différentes phases découle de la mise en oeuvre des techniques courantes d'investigation de l'état solide. Les divers échantillons sont préparés par chauffage prolongé à température déterminée puis trempés à l'air. L'identification des composés s'effectue ensuite par analyse radiocristallographique. L'association de l'analyse thermique différentielle et de la diffractométrie X à haute température permet d'explicitier les diverses transformations subies par les échantillons.

Le présent mémoire se divise en trois chapitres. Dans le premier nous décrivons les techniques utilisées et les méthodes d'analyse des échantillons. Le second débute par une mise au point bibliographique sur le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  et sur le polymorphisme de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dont la connaissance précise s'avère indispensable à une bonne exploitation des résultats, notamment dans la partie du diagramme riche en oxyde de bismuth. Il se poursuit par la description des critères retenus pour la fixation des conditions expérimentales (matériaux des enceintes réactionnelles, atmosphère environnante, produits de départ). Le troisième alinéa concerne l'étude du diagramme proprement dit, il comporte deux parties principales, la première décrit les résultats obtenus lors des investigations par paliers isothermes, la seconde fait la synthèse des explorations par analyse thermique différentielle, diffraction X à haute température et trempes. Le chapitre se termine par la construction et la discussion du diagramme des phases. Le résumé et les conclusions font l'objet du dernier chapitre.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

METHODES ANALYTIQUES

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La mise en évidence des différentes phases du système et l'étude de leur évolution en fonction de la température résulte de l'utilisation des méthodes classiques d'investigations de l'état solide.

### I - L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

C'est une méthode couramment utilisée pour l'exploration des diagrammes. Son principe est trop connu pour qu'il soit nécessaire d'y revenir. Son intérêt essentiel réside dans la possibilité de déterminer les températures des transformations affectant les échantillons. L'observation des phénomènes nécessite une vitesse de chauffage élevée (150 à 300°/h) ne permettant pas toujours d'atteindre l'équilibre. Les résultats doivent donc faire l'objet d'une interprétation soignée tenant compte de cet éventuel décalage des phénomènes.

### II - METHODE DE DEBYE-SCHERRER

La chambre à focalisation NONIUS, type GUINIER DE WOLF, annexée à un générateur SIEMENS Kristalloflex II, est équipée d'un monochromateur à lame de quartz permettant d'isoler la raie  $K\alpha_1$  du cuivre sur un fond continu peu intense. Elle permet la réalisation simultanée de quatre clichés ce qui la rend particulièrement intéressante pour suivre l'évolution des paramètres d'une solution solide. Sa précision demeure faible pour la détermination des angles de diffraction et le recours à un étalon s'impose pour améliorer les résultats.

La poudre à analyser, finement broyée, est disposée sur le porte-échantillon à l'aide d'un film adhésif. Les échantillons étant très absorbants, la couche de produit diffractant doit être la plus mince possible de façon à ne pas prolonger inutilement les temps d'exposition.

Dans certains cas simples, cette méthode permet également la détermination du système cristallin et des paramètres.

### III - LA DIFFRACTOMETRIE X A HAUTE TEMPÉRATURE

Elle s'effectue sur une chambre à focalisation NONIUS, type GUINIER LENNE, associée à un tube à anticathode de cuivre.

L'échantillon est disposé au centre d'un four électrique sur le pourtour duquel sont aménagées deux fenêtres en béryllium, l'une permettant le passage du faisceau primaire de rayons X, l'autre, munie d'un diaphragme de hauteur variable (1, 3 ou 5 mm), laissant passer les rayonnements diffractés par l'échantillon.

Le film récepteur se déplace dans un plan parallèle à l'axe du tube suivant une fonction linéaire par rapport au temps.

Le four est asservi à un système de programmation. Un thermocouple associé à un millivoltmètre enregistreur permet de suivre la température pendant toute la durée de l'expérience.

Le choix des différents paramètres (vitesse de déplacement du film, programme de chauffage, hauteur du diaphragme) doit satisfaire à certains critères :

- le déplacement du film doit être suffisamment lent pour permettre une bonne exposition mais par contre assez rapide pour éviter le chevauchement d'éventuelles transformations successives susceptibles d'affecter l'échantillon.

- les programmes de température doivent assurer l'établissement d'un état d'équilibre au sein de l'échantillon.

Le porte-échantillon, normalement constitué d'une grille en platine rhodié, ne convient pas pour l'étude de produits contenant des oxydes de bismuth et de calcium. Par contre, la passivité des grilles en or nous a conduit à retenir ce matériau.

Le produit finement broyé est mis en suspension dans l'alcool puis déposé sur la grille. Après évaporation du liquide, une fine couche de produit demeure sur le support. Son épaisseur doit être telle que l'absorption soit la plus faible possible tout en maintenant une puissance diffractante suffisante.

#### IV - METHODE DE TREMPE

Méthode systématique couramment utilisée dans l'étude des diagrammes à l'état solide, elle permet en général de préserver par refroidissement brutal, un état d'équilibre obtenu à température élevée. Dans la plupart des cas, elle complète l'analyse thermique différentielle, permettant en plus de mettre en évidence les phénomènes invisibles par cette technique : c'est le cas notamment des réactions lentes dont les effets thermiques ne sont plus décelables par une méthode dynamique. L'examen radiocristallographique permet ensuite l'identification des phases participant à ces équilibres.

L'efficacité du procédé se heurte parfois à quelques difficultés, notamment en présence de phases métastables pour lesquelles il s'avère difficile de définir précisément la filiation par cette méthode, la vitesse de refroidissement influençant fortement la nature des phases obtenues. Cette restriction impose l'utilisation d'une technique de trempe reproductible.

Pour cela, les échantillons, disposés dans de petits tubes en or, sont suspendus à l'intérieur d'un four vertical à l'aide d'un fil en acier inoxydable. Un couple thermoélectrique, placé au niveau des tubes, permet de connaître précisément la température de réaction. La trempe s'effectue par section du fil de suspension et ouverture simultanée de l'extrémité inférieure du four. Une masselotte en acier, asservie aux tubes, permet d'accroître la vitesse de chute. Le caractère hygroscopique des produits conduit à retenir l'azote liquide comme fluide de refroidissement.

Les produits obtenus demeurent malgré tout dans certains cas hétérogènes à cause de l'existence d'un gradient de température au sein du volume relativement important des échantillons (environ  $0,05 \text{ cm}^3$ ).

Une amélioration sensible de l'efficacité s'obtient par l'utilisation d'une petite plaquette d'or supportant une fine couche du produit à étudier. La technique de chauffage et de la trempe restent identiques à la précédente.

V - METHODES ANALYTIQUES

Les concentrations en bismuth et calcium des différents échantillons sont vérifiées de la façon suivante :

- Dosage du bismuth

Après dissolution d'environ 100 mg de produit dans l'acide nitrique concentré, la solution est amenée à un pH voisin de 1 par addition de soude. Elle est ensuite dosée par une solution titrée de sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique (E.D.T.A. III) en présence d'orangé de xylénol jusqu'à virage du rouge au jaune.

- Dosage du calcium

Le milieu est rendu fortement basique (pH ~ 12) par addition de potasse. Celle-ci provoque la précipitation de l'hydroxyde de bismuth qui est éliminé par filtration. Le dosage s'effectue à l'aide d'une solution titrée d'E.D.T.A. III en présence de calcone en solution méthanolique jusqu'à virage du rouge au bleu.

CHAPITRE II

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



## I - MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

### 1 - Le système $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - CaO

Le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - CaO n'a fait l'objet que d'un nombre restreint d'investigations partielles. L'étude la plus ancienne, due à AURIVILLIUS (5) se situe en 1943. Elle ne s'intéresse pas à l'établissement du diagramme d'équilibre mais concerne seulement la préparation de nouvelles phases présentant un réseau à lacunes anioniques. Ses investigations, limitées à la partie riche en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , permettent la mise en évidence d'une phase de composition variable, de symétrie rhomboédrique. La structure proposée se déduit de celle réalisée sur monocristal pour une phase isomorphe du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - SrO (6). Elle révèle un réseau cationique totalement occupé et un réseau anionique caractérisé par un nombre variable de sites vacants. La technique utilisée (trempe de mélanges portés à la fusion dans des creusets d'argent ou de magnésie) ne permet pas d'accéder aux limites à l'équilibre de cette solution solide.

En 1964, LEVIN et ROTH (7) étudient par diffractométrie X à haute température deux mélanges de fraction molaire 0,095 et 0,142 en oxyde de calcium. En plus de la solution solide rhomboédrique précédente, ils identifient une solution solide de haute température de symétrie cubique à faces centrées et proposent une ébauche du diagramme limitée à la partie riche en oxyde de bismuth (fig. 1).

L'absence de résultats complets, alliée à l'intérêt du système dans le contexte d'une identification systématique des phases présentes lors de l'élaboration thermique du plomb nous ont incité à entreprendre une étude générale du diagramme.

### 2 - Polymorphisme de $\text{Bi}_2\text{O}_3$

L'interprétation des résultats obtenus au cours de cette étude nécessite une mise au point préalable des connaissances actuelles sur le polymorphisme de l'oxyde de bismuth. Les nombreux travaux réalisés définissent un nombre

variable de phases. Il apparaît à l'heure actuelle que l'on peut conclure sans ambiguïté à la seule existence de 3 phases :

- la forme  $\alpha$ , de symétrie monoclinique, stable à température ambiante. Sa structure cristalline, établie par SILLEN (8) a été récemment confirmée et précisée par MALMROS. Les paramètres de la maille cristalline valent :

$$a = 5,85 \text{ \AA} \quad b = 8,166 \text{ \AA} \quad c = 7,51 \text{ \AA} \quad \beta = 112^\circ 56'$$

A  $730^\circ\text{C}$ , elle subit une transformation polymorphique qui conduit à une forme  $\delta$ .

- la forme  $\delta$ , de symétrie cubique, possède une structure encore assez mal définie : SILLEN (9) propose un réseau primitif dans lequel les seuls atomes métalliques seraient en position "faces centrées" tandis que GATTOW et SCHRÖDER (10) 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. Plus récemment, ZAV'YALOVA et IMANOV (11) s'appuyant sur des résultats obtenus par diffraction électronique tranchent en faveur de l'hypothèse de SILLEN. En fait si l'existence de  $\delta$  ne peut être mise en doute, sa structure reste encore à confirmer par la diffraction de neutrons. Elle sera néanmoins désignée dans la suite de ce travail par l'expression "cubique faces centrées".

- la forme  $\beta$ , métastable, de symétrie quadratique. Elle s'obtient par refroidissement de la forme  $\delta$  dans des conditions assez mal définies. GATTOW et SCHUTZE (12) l'obtiennent par trempe d'oxyde de bismuth fondu en creuset de platine. LEVIN et ROTH (7) d'une part, C.N.R. RAO, G.V. SUBBA RAO et S. RAMDAS (13) d'autre part, opèrent par refroidissement programmé de la variété de haute température  $\delta$ . Pour GATTOW et SCHUTZE, qui ont établi la structure, elle dérive de la forme  $\delta$  par établissement d'un ordre parmi les lacunes anioniques.

- D'autres variétés ont été isolées. Elles contiennent toujours des quantités plus ou moins grandes d'impuretés et correspondent en fait à des

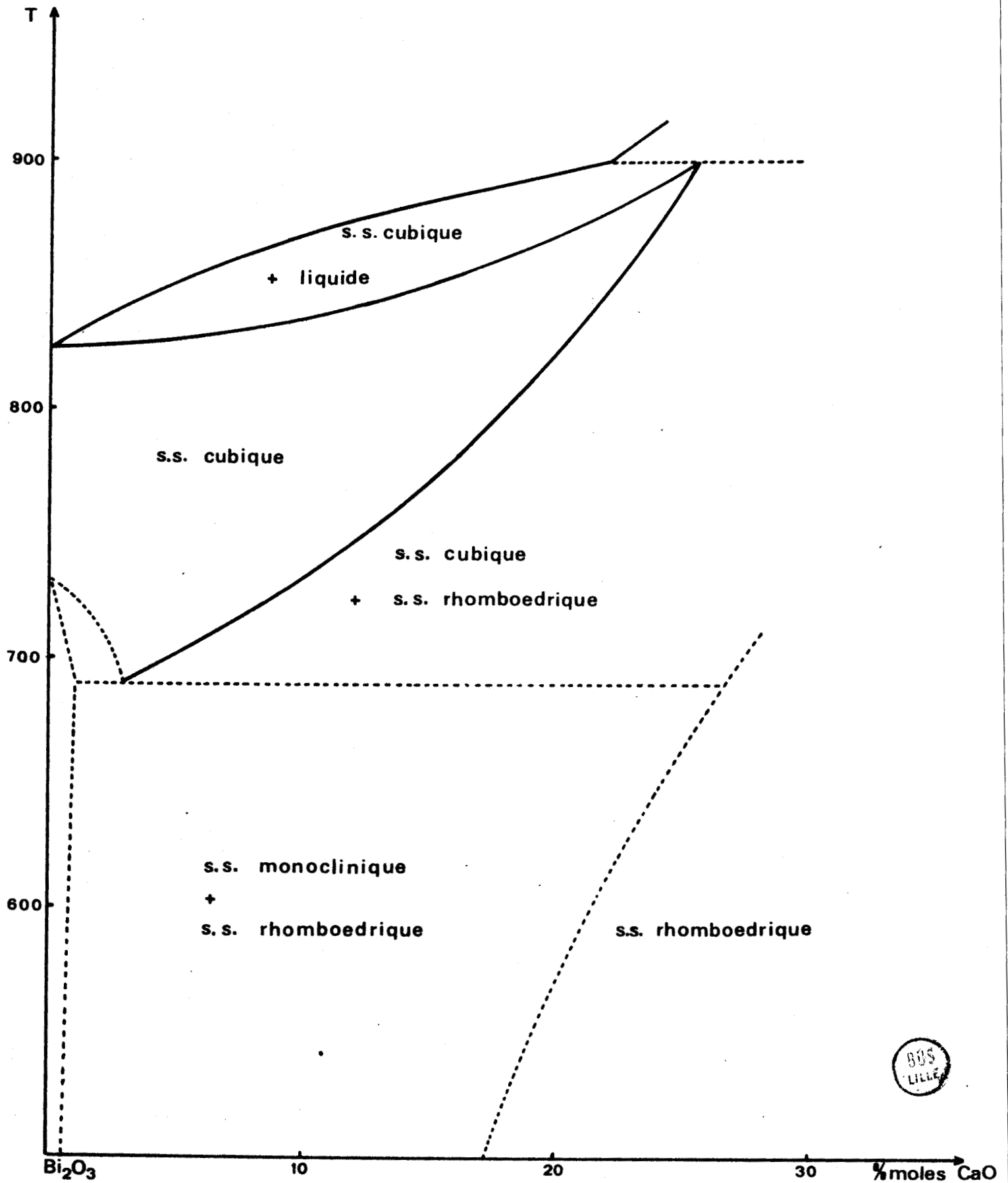


fig.1

solutions solides d'oxydes étrangers dans  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . C'est le cas notamment de la variété "cubique centrée" signalée par de nombreux auteurs.

En conclusion, il faut noter que si l'existence des seules phases pures  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  ne peut plus être mise en doute, de nombreuses indéterminations demeurent dans le domaine structural.

## II - GENERALITES

### 1 - Produits de départ

#### - L'oxyde de bismuth

Les analyses réalisées sur divers échantillons commerciaux montrent la présence quasi-systématique d'oxycarbonate. Un traitement thermique de quelques heures à  $500^\circ\text{C}$  en nacelles d'or permet de s'en affranchir.

#### - L'oxyde de calcium

Il s'obtient par décomposition du carbonate de calcium à  $1000^\circ\text{C}$ . Sa préservation s'avère délicate du fait de son extrême sensibilité à l'anhydride carbonique et à l'humidité atmosphérique. L'utilisation d'une boîte à gants autorise les manipulations indispensables. Toutefois ces difficultés lui font préférer une préparation "in situ". Pour cela, les mélanges initiaux, constitués de carbonate de calcium et d'oxyde de bismuth sont chauffés à la température choisie. Les réactions s'accompagnent naturellement d'un dégagement d'anhydride carbonique, celui-ci ayant lieu dans ces conditions à une température très inférieure à celle de décomposition habituelle du carbonate.

Les vérifications effectuées mettent en évidence une identité de comportement des échantillons préparés suivant les deux méthodes.

## 2 - Conditions opératoires

### a - Influence de l'oxygène de l'air

La réalisation de nombreuses investigations en nacelles à l'air libre impose la vérification de l'absence d'intervention de l'oxygène dans les réactions mises en évidence. La synthétisation en tubes scellés d'or des phases obtenues permet de s'en assurer. Elle conduit à une analogie absolue, comme le prouve l'analyse radiocristallographique des échantillons recueillis.

### b - Choix des matériaux

La présence d'impuretés, même à très faible concentration, peut perturber gravement la nature des phases obtenues. L'agressivité des oxydes vis-à-vis de la plupart des enceintes réactionnelles implique une considération particulière de ce problème. Elle impose la vérification de l'existence effective des différents composés en l'absence de tout élément polluant. La réalisation d'une série d'expériences utilisant divers types de matériaux permet d'y parvenir.

#### . SiO<sub>2</sub>

Couramment utilisée dans les investigations à l'état solide la silice s'est montrée rapidement inadaptée à cette étude : en effet, une attaque de l'enceinte réactionnelle se manifeste dès 700°C. Elle engendre la formation d'un silicate de bismuth de formule  $6 \text{ Bi}_2\text{O}_3, \text{ SiO}_2$  cristallisant dans le système cubique centré avec un paramètre voisin de 10,1 Å.

#### . Alumine frittée

Sa grande inertie chimique et ses bonnes propriétés mécaniques en font à priori un matériau de choix. Les dosages effectués confirment ce fait lorsque les échantillons sont demeurés exclusivement à l'état solide. Dans ce cas les moyens d'investigations les plus sensibles ne mettent en évidence aucune interaction. L'extension ne peut se faire lorsqu'il y a apparition de liquide au sein du mélange. La fusion s'accompagne d'une attaque nette de l'enceinte.

Ce fait peut être aisément vérifié par la seule considération des interactions avec  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pur. Son maintien quelques minutes à l'état liquide en creuset d'alumine, entraîne l'apparition d'une nouvelle phase, comme le montrent les clichés de diffraction X effectués sur l'échantillon recueilli. Elle cristallise dans le système cubique, réseau de Bravais centré et s'intègre dans une série de composés isomorphes entre  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et de nombreux oxydes métalliques tels  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,...

En conséquence, l'emploi de creusets en alumine frittée doit se limiter à des températures inférieures à celle du solidus. Dans ces conditions aucune contamination n'est décelable. Les échantillons utilisés par la suite seront donc synthétisés dans des nacelles de ce type. Leur température de préparation se situant très en-dessous de celle d'apparition des phases liquides, il n'y a pas lieu de craindre une éventuelle pollution des produits ainsi préparés. Toutefois, l'utilisation d'enceintes réactionnelles en alumine frittée est vite limitée. En particulier, leur faible conductibilité thermique ne permet pas d'effectuer des trempes suffisamment efficaces. Par ailleurs, la chambre de diffraction haute température utilisée au cours de cette étude, travaillant en transmission, l'alumine ne peut donc être employée comme support échantillon.

#### Le platine

En raison de sa résistance chimique (il est couramment utilisé pour la fusion d'oxydes) et de son emploi dans de nombreux travaux antérieurs sur l'oxyde de bismuth, le platine semblait devoir convenir. Les différents essais effectués nous conduisent, en fait, à éliminer ce matériau.

L'analyse radiocristallographique d'un échantillon de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  préalablement fondu dans un creuset de platine révèle l'existence de raies parasites.

Les diagrammes de diffraction X à haute température effectués sur l'oxyde de bismuth pur, utilisant une grille de platine comme support échantillon, ne montrent aucune attaque sensible jusque  $730^\circ\text{C}$ . A cette température apparaissent les raies caractéristiques de la variété  $\delta$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Elles sont accompagnées d'une série de réflexions parasites. Celles-ci ne peuvent provenir

que de la formation d'un composé entre  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et le platine. En effet, à cette température la seule forme stable de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  est la forme  $\delta$ . Après refroidissement lent à température ambiante, le produit final se compose d'une phase pure, aisément indexable dans le système cubique, réseau de Bravais centré. L'analyse radiocristallographique effectuée sur la grille préalablement nettoyée à l'acide nitrique montre la disparition des raies caractéristiques du platine corroborant ainsi l'hypothèse d'une attaque de la grille par l'oxyde de bismuth.

Des conclusions identiques résultent des essais réalisés dans la partie riche en oxyde de calcium : au-delà de 60 % en CaO et à des températures supérieures à 750°C de nombreuses raies parasites 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 calcium favorise l'oxydation du platine à l'état de  $\text{PtO}_2$  conduisant à la formation d'un composé ternaire contenant  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PtO}_2$ .

#### . L'or

Les différents essais réalisés montrent qu'il constitue le matériau de choix. Il ne s'altère pas, même en présence d'échantillons liquides.

- L'analyse radiocristallographique d'un échantillon de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  fondu puis trempé en nacelles d'or met en évidence la présence exclusive des réflexions du spectre de l'oxyde de bismuth.

- les diagrammes de D.X.H.T. de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  effectués sur grille d'or permettent de vérifier son comportement au cours d'un cycle thermique :

Au chauffage  $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$  se transforme en  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$  à 728°C

Au refroidissement  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$  évolue en  $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$  vers 660°C sans qu'aucune altération ne se manifeste.

#### . En conclusion

- Le platine est à proscrire : son utilisation entraîne une perturbation dans la nature des phases en présence. Celle-ci devient extrêmement importante pour  $x > 0,60$ .

- L'alumine peut convenir à condition d'en limiter strictement l'utilisation aux températures inférieures à la température d'apparition d'une phase liquide.

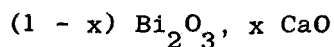
- L'or est sans conteste le matériau idéal pour cette étude ; cependant son prix de revient élevé et le nombre considérable d'expériences que nécessite l'établissement du diagramme de phases nous ont amené à lui préférer des creusets en alumine frittée pour toutes les investigations réalisées sur des échantillons solides et ne nécessitant pas une trempe particulièrement brutale. Dans tous les cas, l'exactitude de la composition des phases a fait l'objet d'une ultime vérification en nacelles d'or.

#### Remarque

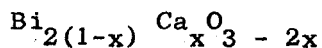
L'utilisation de récipients en alumine ou en platine pour fondre l'oxyde de bismuth entraîne une attaque du creuset. Il se forme alors une nouvelle phase, cristallisant dans le système cubique centré résultant de l'action de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{PtO}_2$ . Cette phase qui se manifeste même pour des teneurs très faibles en oxydes permettrait d'expliquer la mise en évidence d'une variété polymorphique "cubique centré" de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  par certains auteurs.

### 3 - Préparation des mélanges

Si  $x$  représente la fraction molaire de  $\text{CaO}$  (ou de  $\text{CaCO}_3$ ) dans le mélange, la formule d'identification des divers échantillons s'écrit :



ou d'une façon plus générale :



Les mélanges, réalisés par pesée des différents constituants sont broyés intimement dans un mortier d'agate. L'exploration porte sur le domaine de température s'étendant de  $600^\circ\text{C}$  jusqu'à la température de fusion des différents mélanges.



La première série d'investifations s'effectue à température constante sur des mélanges  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$  de composition variant entre  $x = 0$  et  $x = 1$ . Un second broyage réalisé au cours du cycle thermique permet d'obtenir des phases parfaitement homogènes. L'analyse radiocristallographique des produits trempés à l'air conduit à la détermination des phases solides. Elle montre en outre, que la vitesse de réaction ne devient appréciable qu'entre 600 et 650°C. Les clichés obtenus sur des composés ayant séjourné un mois à 600°C révèlent la coexistence des spectres de  $\alpha$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et de  $\text{CaO}$ , à l'exclusion de toute autre réflexion.

L'utilisation alternative de carbonate de calcium ou d'oxyde de calcium lors de la réalisation des mélanges initiaux n'affecte pas les résultats obtenus. Le carbonate a donc bien le comportement attendu. Par la suite, il sera employé systématiquement dans la réalisation des mélanges.

### III - MISE EN EVIDENCE DES DIFFERENTES PHASES DU DIAGRAMME

#### 1 - Etude par paliers isothermes

Chaque mélange est porté au four à température constante pendant un temps variable, d'autant plus court que la température est élevée (une quinzaine de jours à 650°C, quelques heures à 900°C). Le cycle thermique achevé, les mélanges sont trempés à l'air, puis analysés par diffraction X. La première étude porte sur des échantillons de compositions échelonnées de 0,05 en fraction molaire de  $\text{CaCO}_3$ . La détermination précise de la composition des phases résulte d'un encadrement à l'aide de mélanges de plus en plus rapprochés. Le nombre et la diversité des transformations qui affectent les différents échantillons implique une étude par paliers de température très rapprochés. Seuls figureront ici ceux qui caractérisent les plus importantes modifications.

#### a - Etude à 650°C

Après chauffage en creuset d'alumine et trempé à l'air, l'analyse radiocristallographique des échantillons met en évidence à cette température :

- De  $x = 0$  à  $x = 0,21$ , un domaine biphasé constitué d'un mélange d'  $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$  de symétrie monoclinique et d'une phase notée  $\beta_2$  de symétrie rhomboédrique.

Pour  $x = 0,01$ , les raies caractéristiques de  $\beta_2$  accompagnent déjà très nettement celles d'  $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ . Leur intensité croît avec  $x$  alors que celles des raies d'  $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$  diminue. En  $x = 0,22$  elles demeurent seules présentes (fig. 2).

- A partir de  $x = 0,22$  apparaît un domaine monophasé s'étendant, à cette température de  $x = 0,22$  à  $x = 0,31$ . Dans cet intervalle aucune réflexion nouvelle ne se manifeste. L'allure générale du spectre reste la même, ne laissant apparaître qu'un léger déplacement des raies vers les grands angles. Ce phénomène caractérise le domaine de solution solide  $\beta_2$  de symétrie rhomboédrique, déjà mis en évidence par AURIVILLIUS.

Le tableau I rassemble les valeurs caractérisant les spectres X des deux compositions limites de cette solution solide réalisés avec la radiation  $K\alpha_1$  du cuivre (Indexation en hexagonal).

x = 0,22		x = 0,31		h k l
2 $\theta$	d	2 $\theta$	d	
19,15	4,640	19,12	4,642	0 0 6
26,27	3,391	26,36	3,380	1 0 1
26,86	3,318	26,96	3,307	0 1 2
28,88	3,093	28,84	3,095	0 0 9
29,15	3,066	29,19	3,059	1 0 4
30,70	2,912	30,77	2,905	0 1 5
34,60	2,591	34,67	2,587	1 0 7
36,87	2,438	36,92	2,434	0 1 8
44,55	2,033	44,58	2,032	0 1 11
46,01	1,972	46,17	1,966	1 1 0
49,08	1,856	49,05	1,857	0 0 15
50,27	1,815	50,41	1,810	1 1 6
53,30	1,718	53,35	1,717	0 1 14
55,24	1,663	55,37	1,659	1 1 9
59,78	1,546	59,77	1,547	0 0 18
78,58	1,217	78,68	1,216	1 1 18
80,98	1,186	80,99	1,187	1 0 22
a = 3,945 Å c = 27,842 Å		a = 3,932 Å c = 27,855 Å		

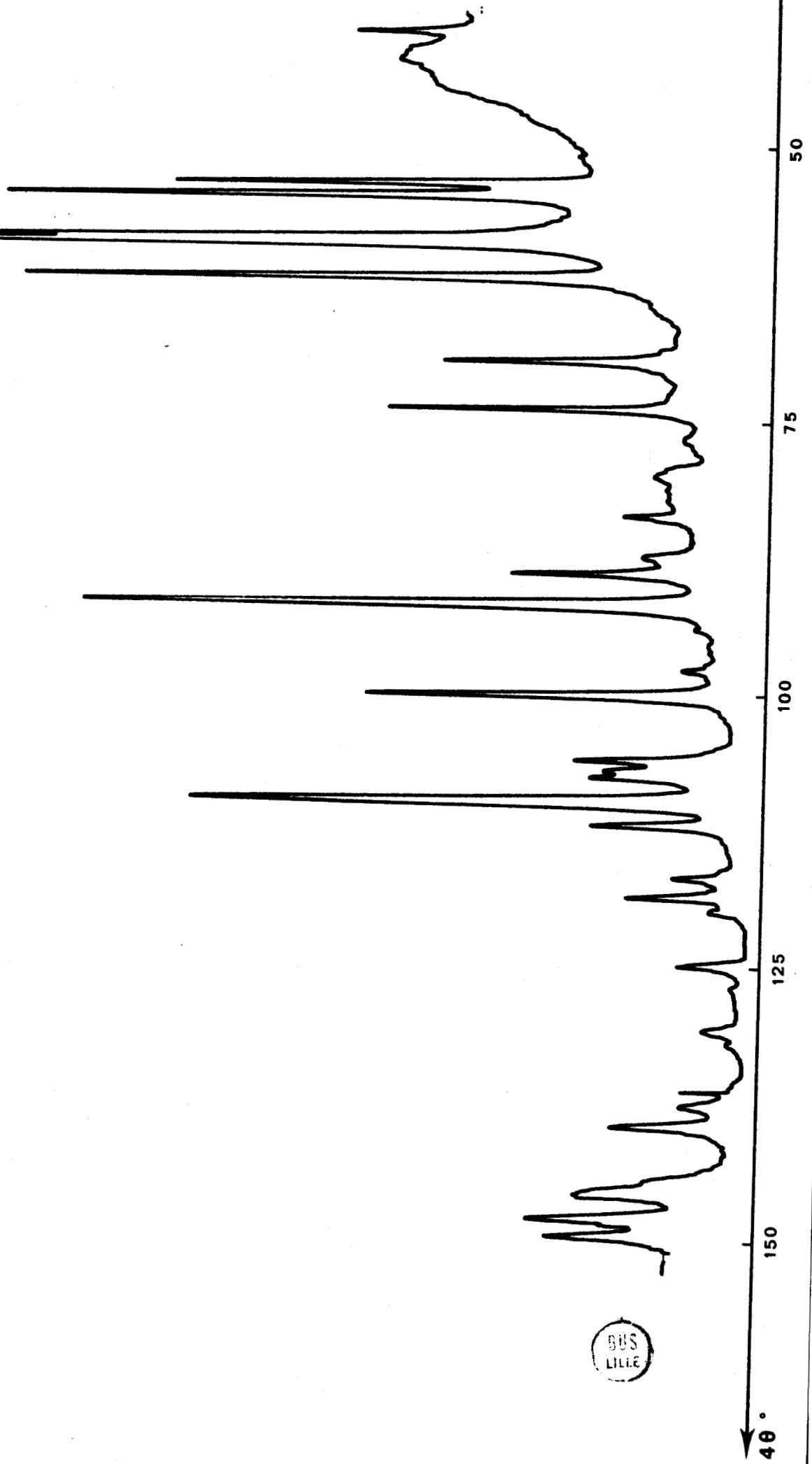
Au-delà de la composition  $x = 0,31$  de nouvelles raies apparaissent sur les clichés au côté de celles de  $\beta_2$ . Leur intensité passe par un maximum puis décroît pour s'annuler en  $x = 0,50$ . La position de ce maximum ne peut être déterminée aisément car l'intervalle  $x = 0,43 - x = 0,50$  se compose fréquemment d'un mélange de  $\beta_2$ , du composé défini et d'une troisième phase inédite. Un pré-chauffage des échantillons quelques heures à  $780^\circ\text{C}$ , suivi d'un recuit de plusieurs jours à  $650^\circ\text{C}$  permet une meilleure homogénéité et conduit à deux domaines biphasés dont la limite se situe entre  $x = 0,41$  et  $x = 0,43$ . A l'aide de la seule estimation visuelle de l'évolution des intensités relatives des réflexions, il n'est pas possible de trancher entre deux formules possibles  $7 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 5 \text{ CaO}$  ( $x = 0,416$ ) et  $4 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 3 \text{ CaO}$  ( $x = 0,429$ ). L'utilisation de chlorure de sodium comme étalon interne permet de définir précisément la valeur de  $x$ . Pour cela, des masses constantes  $m_1$  de NaCl et  $m_2$  de plusieurs échantillons de  $x$  variable sont mélangés intimement. Le cliché de diffraction X obtenu est alors microdensitométré. Une raie non saturée de NaCl sert d'étalon interne et permet de tracer la courbe représentant la variation de l'intensité relative de réflexions convenablement choisies dans chacun des domaines biphasés encadrant les compositions présumées. Le point de convergence pour  $\frac{I}{I_{\text{étalon}}} = 0$  donne la valeur de  $x$  recherchée. La figure 3 représente les résultats obtenus. Elle conduit à retenir la valeur  $x = 0,416$  correspondant à la formule  $7 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 5 \text{ CaO}$  ( $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$ ) (fig. 4).

La poursuite de l'analyse des clichés du palier isotherme montre que les réflexions caractéristiques du composé  $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$  disparaissent totalement pour une fraction molaire 0,50 en oxyde de calcium. Pour cette valeur, les réflexions de la nouvelle phase apparue dès  $x = 0,43$  figurent seules sur les clichés, ce qui permet de lui attribuer la formule  $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CaO}$  ou  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  (fig. 5).

Au-delà de cette composition, les raies de  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  s'atténuent peu à peu tandis que s'affirment celles d'un troisième composé. Le spectre de  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  disparaît totalement pour la valeur  $x = 0,583$ , ce qui permet d'attribuer à cette phase la formule  $5 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$  ou  $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_7\text{O}_{22}$  (fig. 6).

A partir de cette composition, les raies caractéristiques de ce dernier diminuent d'intensité alors qu'apparaissent de nouvelles réflexions attribuées à un composé défini correspondant à la fraction molaire 0,70 ( $3 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$ ) (fig. 7). Au-delà de cette valeur de  $x$ , coexistent les réflexions de ce dernier et de CaO.

fig. 2



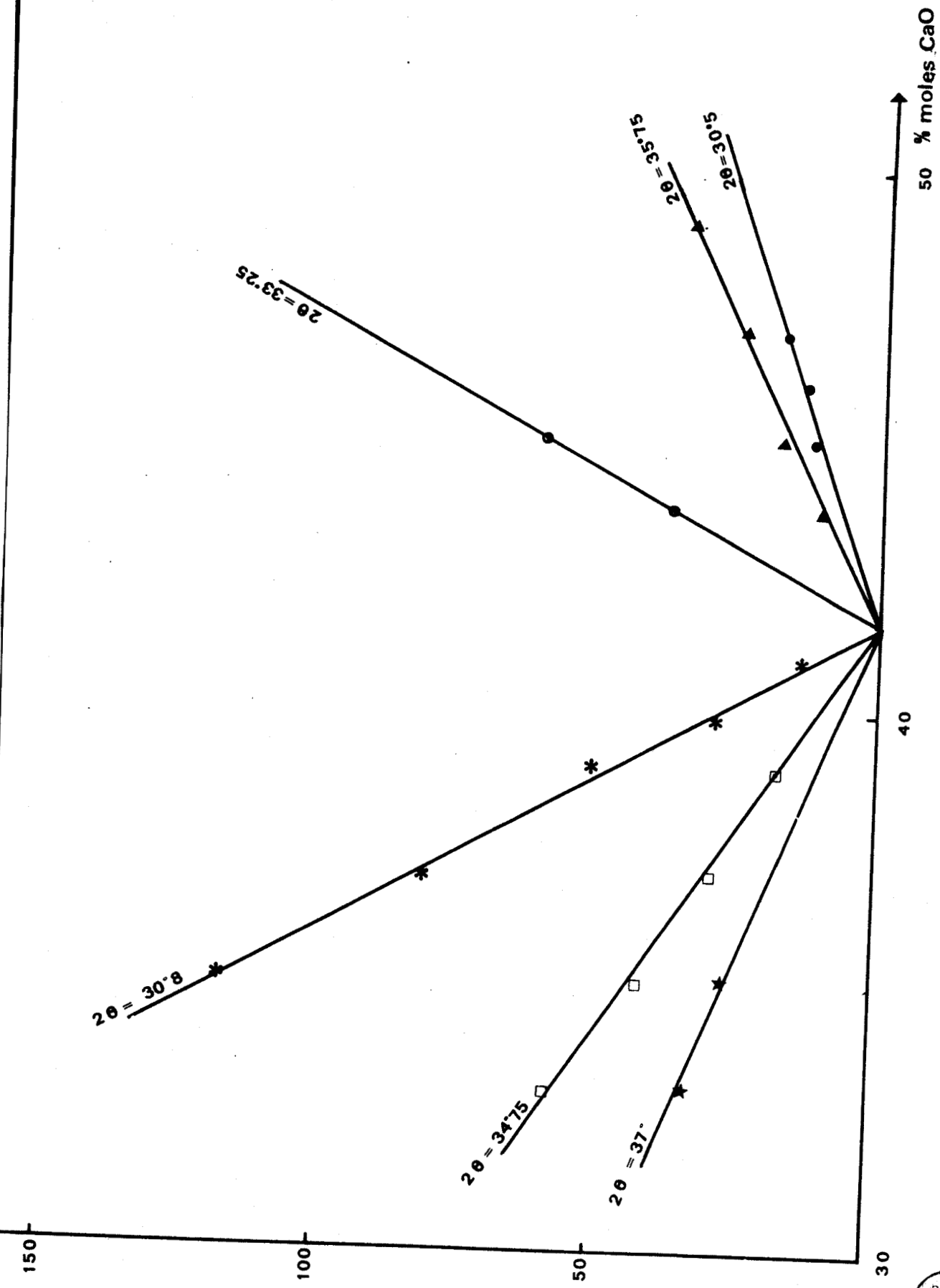


fig. 3



fig. 4

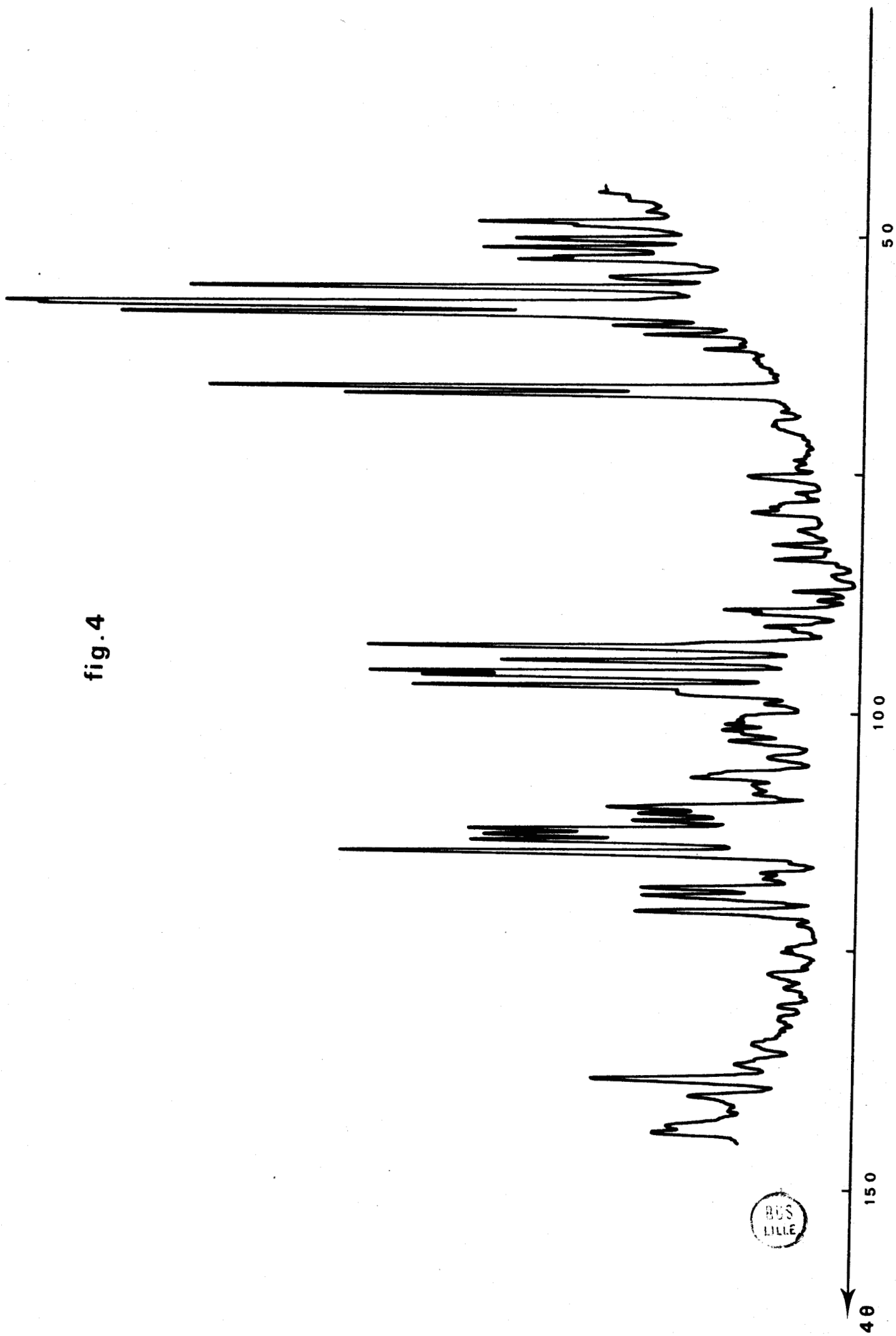


fig. 5

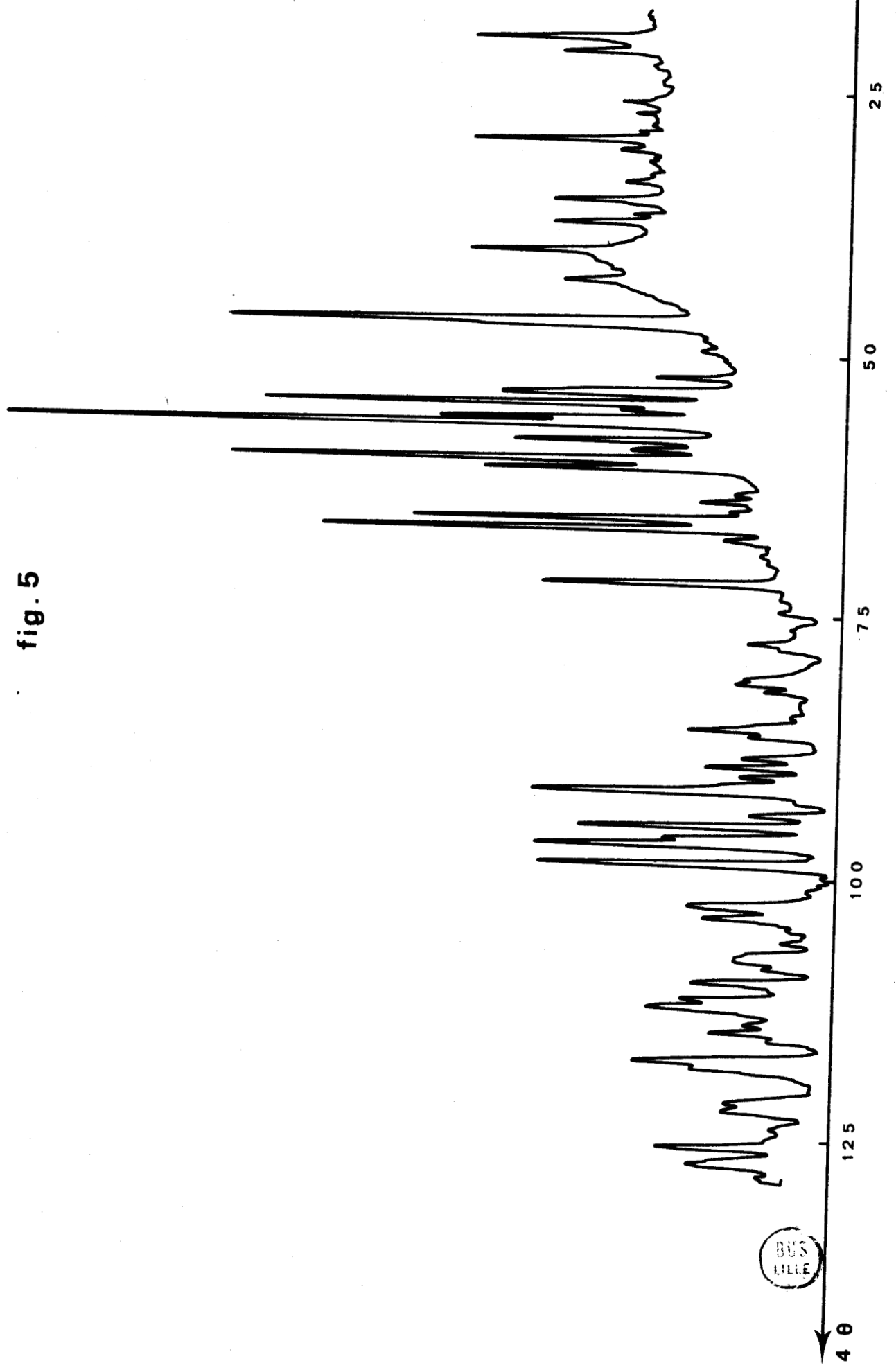


fig. 6

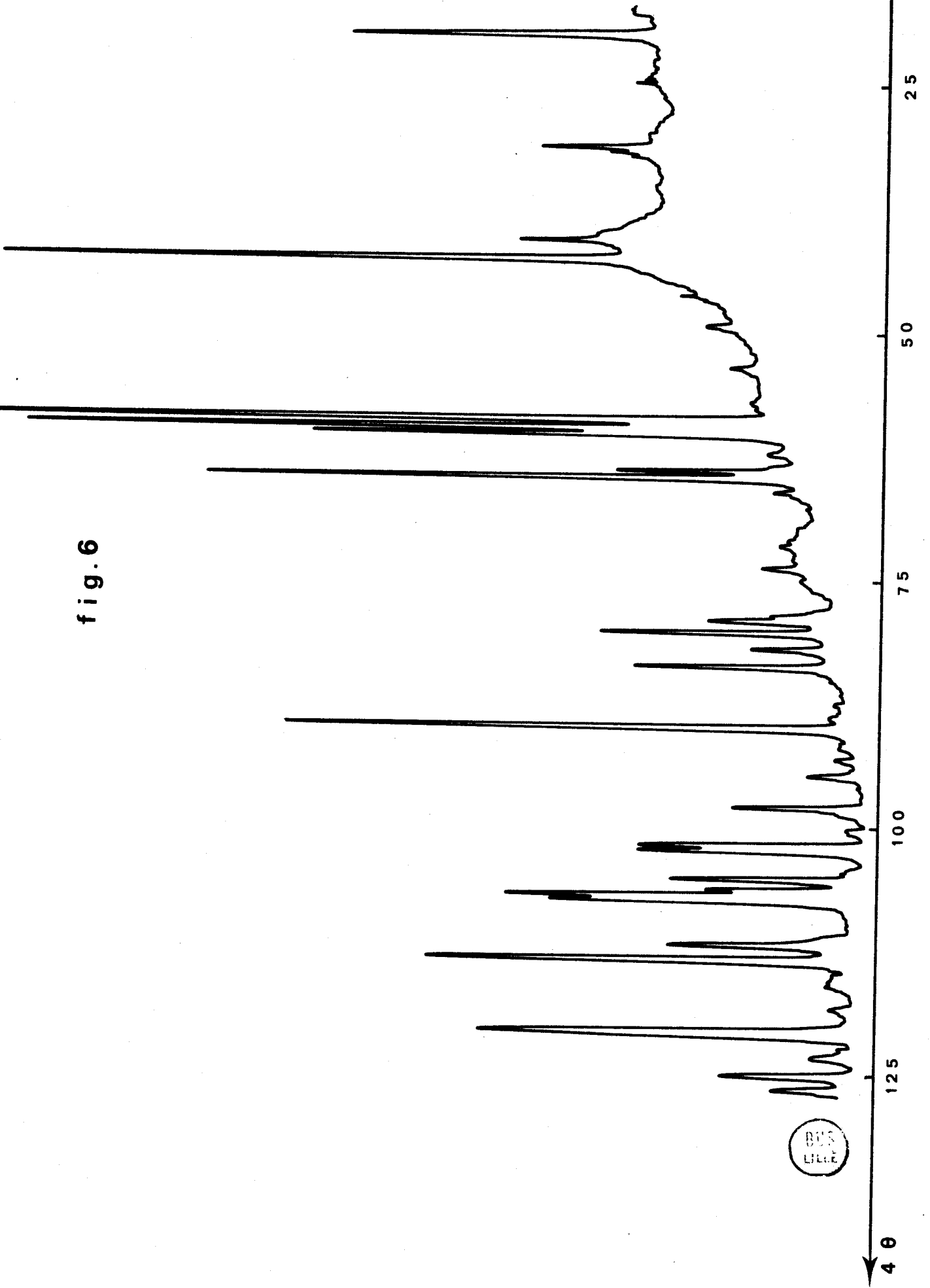
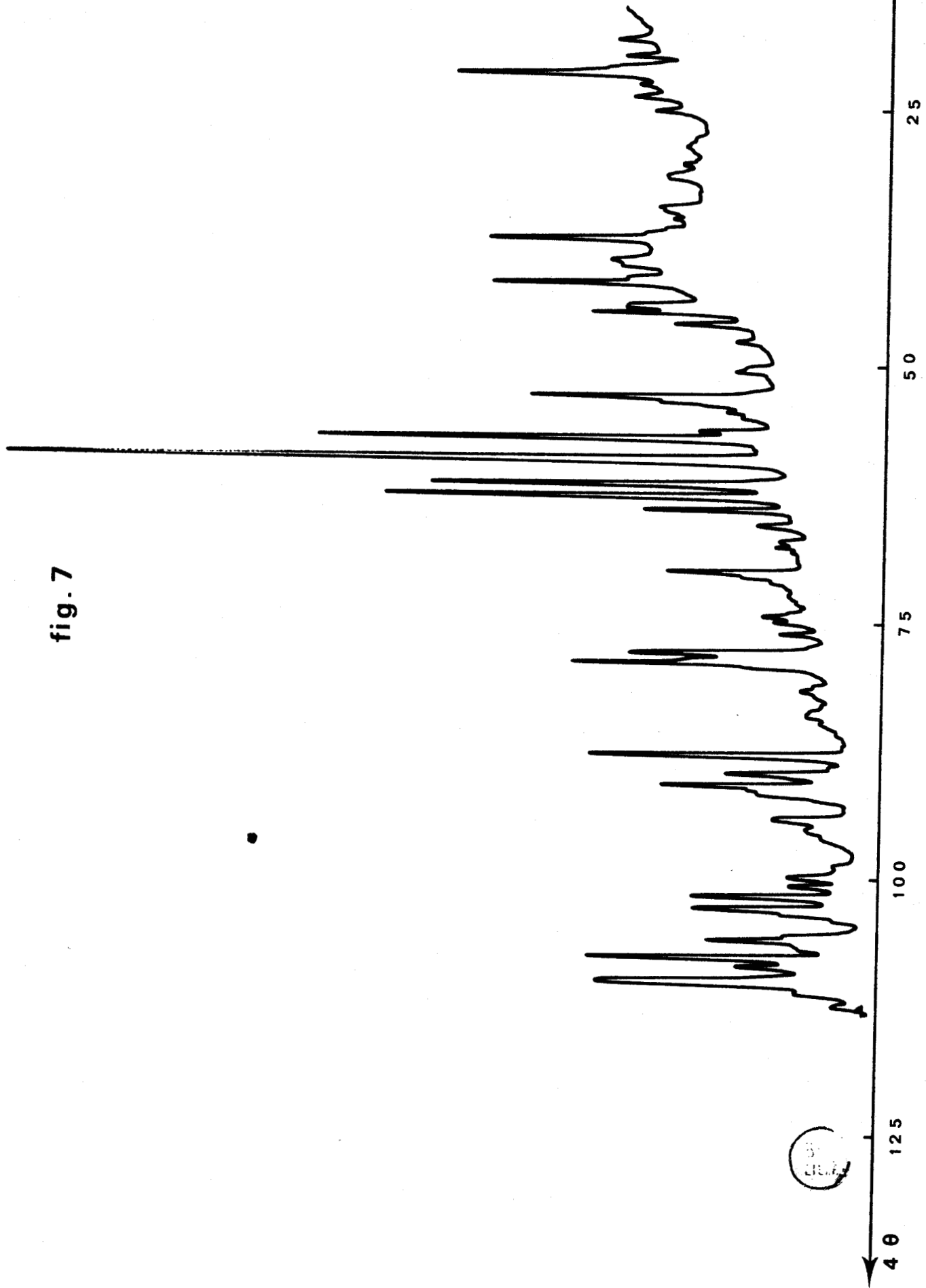




fig. 7



Remarque

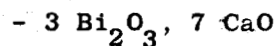
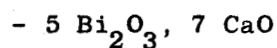
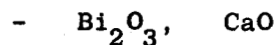
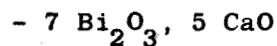
La coïncidence d'un certain nombre de réflexions du spectre de  $3 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$  avec celles de  $\text{CaO}$  rend particulièrement délicate la détermination univoque de sa formule à l'aide de cette seule technique. Toutefois la considération précise des résultats de nombreuses analyses permet de trancher en faveur de la formule  $(\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16})$ .

En conclusion

L'étude à température constante effectuée à  $650^\circ\text{C}$  permet de mettre en évidence :

- Une solution solide de symétrie rhomboédrique  $\beta_2$  limitée par les fractions molaires  $x = 0,22$  et  $0,31$ .

- Quatre composés inédits de formules respectives



La figure 8 représente l'isotherme correspondant.

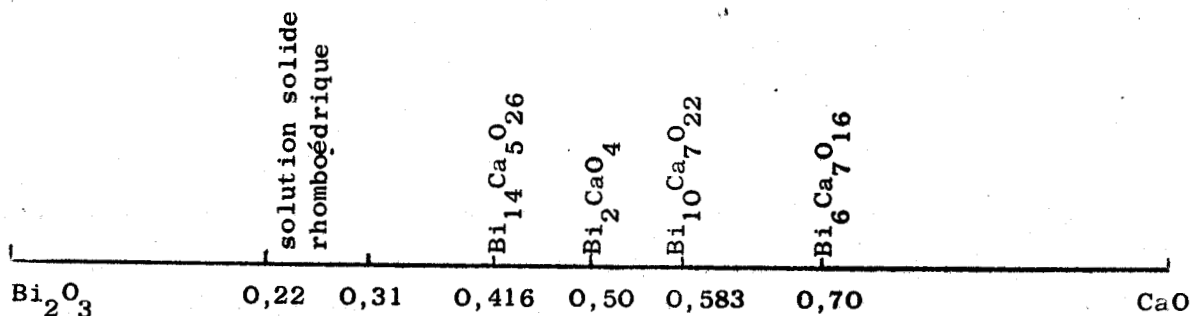


Figure 8.

b - Etude à 750°C

A cette température, des modifications importantes se produisent dans le domaine  $0 < x \leq 0,21$ .

-  $0 < x < 0,05$

L'analyse radiocristallographique des produits trempés à l'air montre l'existence d'une solution solide de symétrie monoclinique isotype de la variété  $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$  (fig. 9). Ce résultat obtenu à une température supérieure à celle de la transformation monoclinique - cubique à faces centrées de l'oxyde de bismuth, laisse supposer l'existence de deux variétés polymorphiques de la solution solide. La première, stable à haute température, dériverait de  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ , la seconde de symétrie monoclinique, apparaissant au refroidissement. Un recuit effectué à 650°C montre aisément la métastabilité de cette dernière et milite en faveur de cette solution. Toutefois la confirmation de cette hypothèse nécessite l'emploi de techniques complémentaires.

-  $0,05 \leq x < 0,10$

L'analyse révèle la présence d'une nouvelle phase ( $\beta'$ ) généralement mal cristallisée. Elle se présente souvent accompagnée d'une quantité plus ou moins importante d'une solution solide quadratique ( $\beta$ ) (fig. 10) à partir de laquelle elle semble se générer lors du refroidissement. Une diminution rapide de la température favorise la conservation de la variété quadratique, une évolution lente augmentant la proportion de  $\beta'$ . Un recuit de ces phases effectué à 650°C conduit à un mélange biphasé d' $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$  et de  $\beta_2$ , et caractérise ainsi leur métastabilité.

-  $0,10 \leq x \leq 0,21$

Les résultats sont fortement conditionnés par la vitesse de refroidissement et leur reproductibilité demeure aléatoire. Toutefois les expériences effectuées dans ce domaine permettent de répertorier une nouvelle phase de symétrie cubique, réseau de Bravais faces centrées, isotype de la variété  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$  (fig. 11). Dans les conditions opératoires précédemment définies

fig. 9

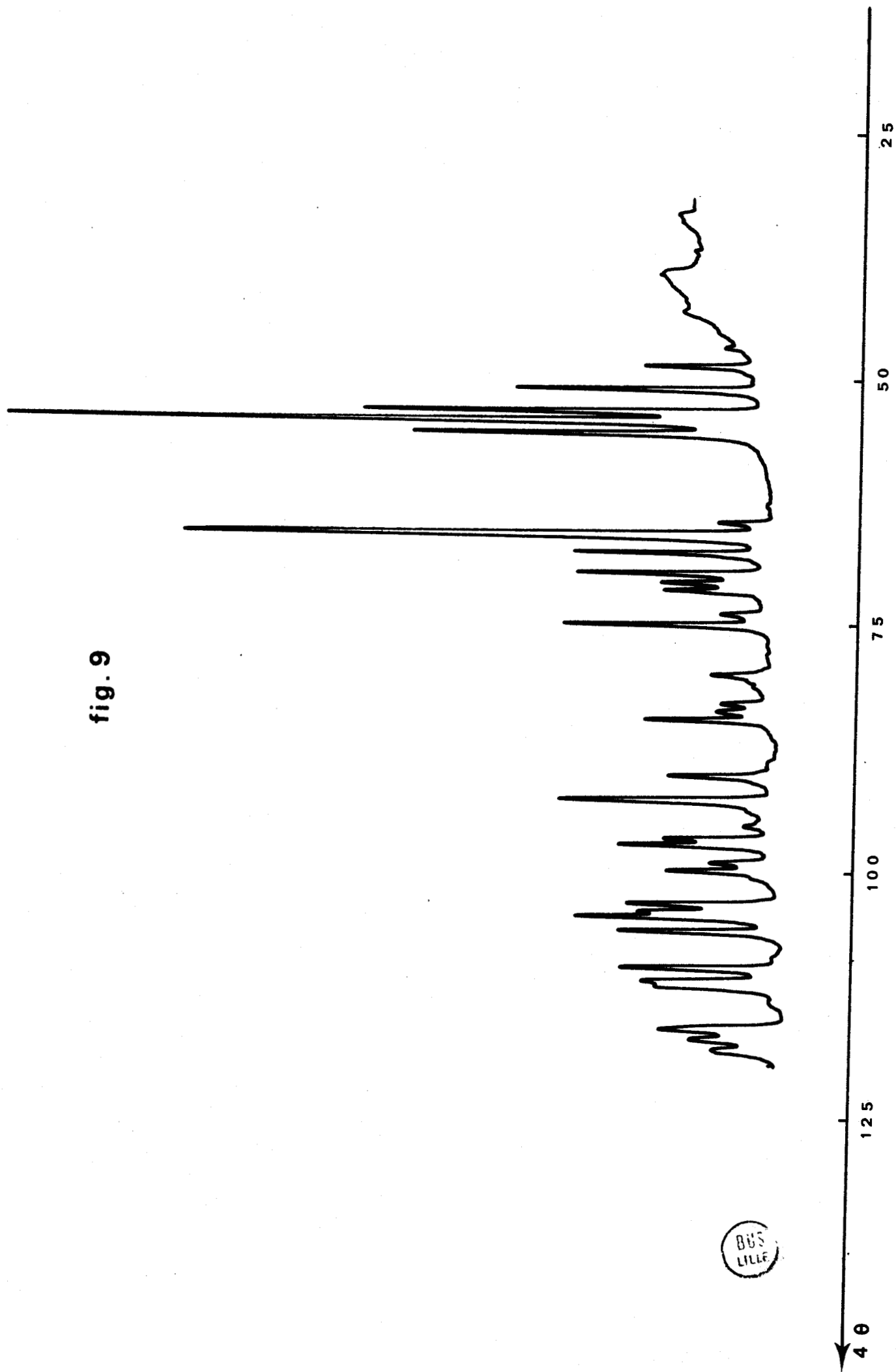


fig.10

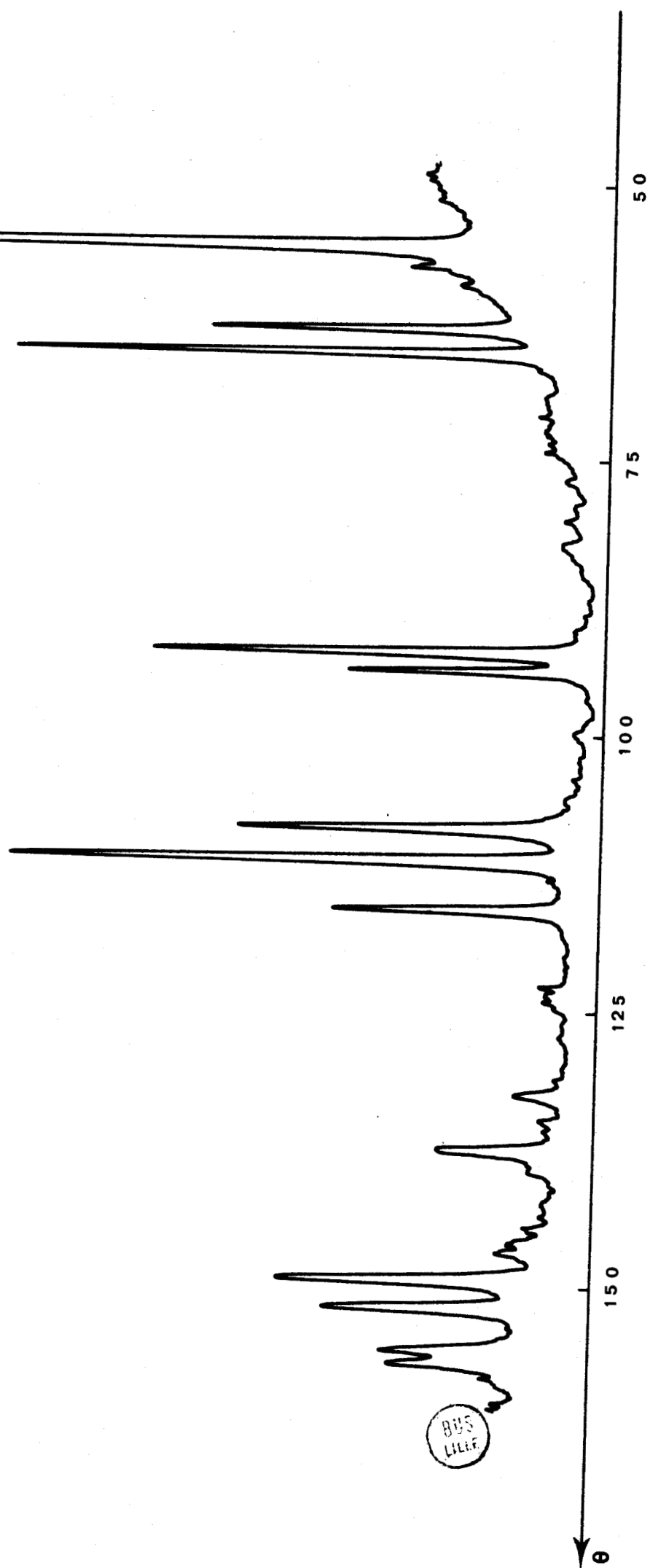
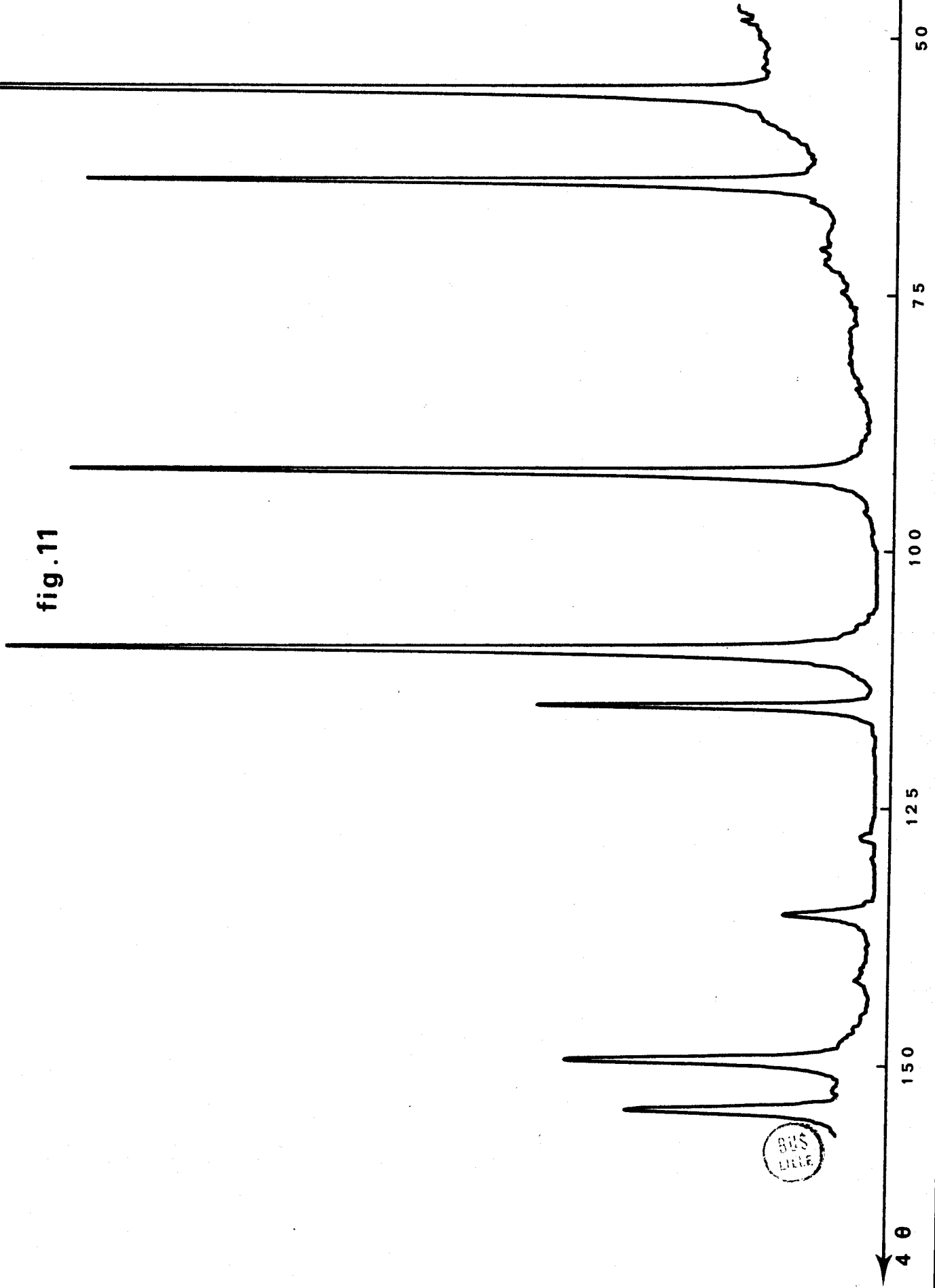


fig. 11



cette phase n'apparaît jamais rigoureusement pure. Elle s'accompagne toujours de solution solide  $\beta_2$ .

Il est remarquable que cette solution solide ne puisse être trempée dans l'intervalle de composition 0 - 0,10 alors que l'isotypie avec  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$  suggère l'existence à haute température d'un domaine continu jusqu'à l'oxyde pur. En fait, il faut noter que la substitution du bismuth par le calcium entraîne l'apparition d'un déficit anionique,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pur ne pouvant lui-même être trempé sous sa forme cubique faces centrées, il paraît vraisemblable que les lacunes apparues sont responsables de la stabilisation à température ambiante. Le taux de lacunes qui augmente en même temps que x ne devient suffisant qu'à partir de la fraction molaire 0,10.

Le fait qu'au-delà de  $x = 0,10$  elle soit toujours accompagnée de  $\beta_2$  incite à lier sa préservation aux conditions de refroidissement. Dans ce cas la phase quadratique  $\beta$  pourrait en être la forme métastable entre  $x = 0,05$  et  $x = 0,10$ .

Le recuit effectué à  $650^\circ\text{C}$  conduit dans tous les cas à un mélange biphasé d'  $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$  et de  $\beta_2$ .

-  $x > 0,21$

Le domaine subit peu de modifications. Il faut cependant noter une légère extension de la limite supérieure de  $\beta_2$  qui passe de  $x = 0,31$  à  $650^\circ\text{C}$  à  $0,35$  à  $750^\circ\text{C}$ .

#### Conclusion :

L'étude à  $750^\circ\text{C}$  permet de mettre en évidence quatre nouvelles phases dérivant toutes des différentes variétés polymorphiques de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (fig. 12).

. Une solution solide monoclinique isotype d'  $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$  entre  $0 < x < 0,05$ .

. Une solution solide  $\beta$  de symétrie quadratique, isotype de  $\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ .

. Une solution solide  $\beta'$  qui semble résulter d'une transformation de  $\beta$  lors de son refroidissement.

. Une phase de symétrie cubique à faces centrées, isotype de  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ .

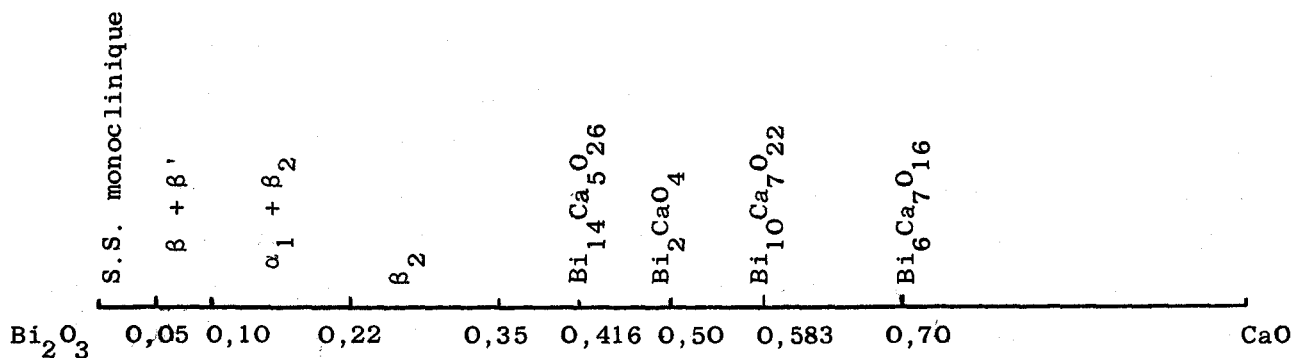


Figure 12.

Remarque :

Ces deux études à température constante montrent la parfaite réversibilité des phénomènes. En effet, les phases observées à 650°C après un maintien prolongé au four, nécessaire à l'obtention de réactions quantitatives, se préparent très rapidement par simple chauffage à 750°C et recuit à 650°C. Cette constatation conduit à retenir ce mode de préparation indépendant de la cinétique de décomposition du carbonate de calcium.

c - Etude à 790°C

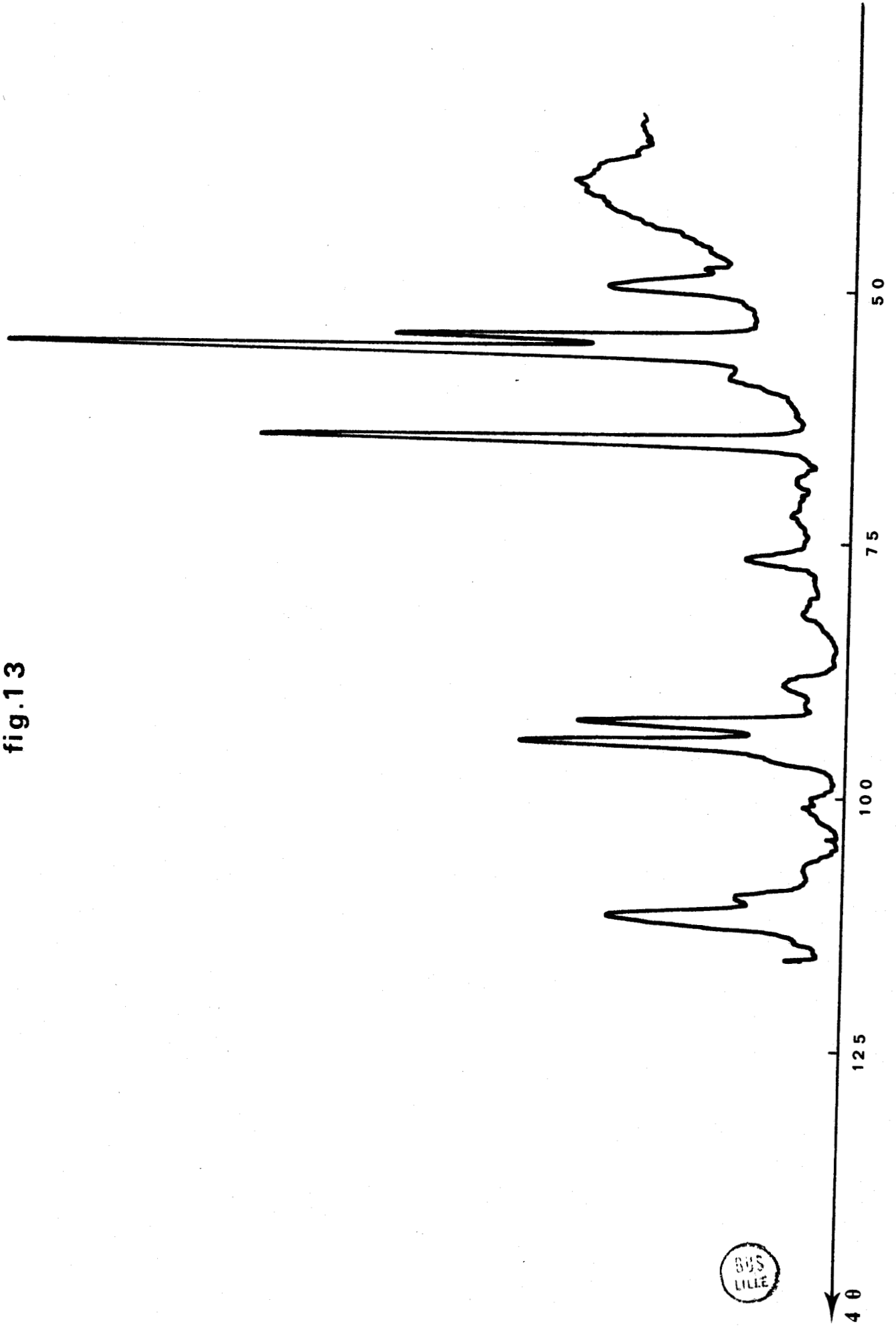
A cette température des modifications importantes apparaissent notamment dans le domaine  $0,35 < x < 0,50$ .

Jusqu'à la valeur  $x = 0,35$  l'analogie est complète avec les résultats obtenus à 750°C. Au-delà de cette composition, il faut noter une extension du domaine de  $\beta_2$  dont la limite supérieure passe de 0,35 à 750°C à 0,39 à 790°C. Au-delà de cette valeur les raies de  $\beta_2$  s'affaiblissent très rapidement tandis que s'affirment celles d'une nouvelle phase  $\alpha_2$ . Ces dernières demeurent seules présentes dans un étroit domaine entourant la composition  $x = 0,429$  (fig. 13).

De  $x = 0,43$  à  $x = 0,50$  les raies de cette nouvelle phase diminuent d'intensité alors qu'apparaissent les réflexions caractéristiques du composé  $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CaO}$  qui demeurent seules en  $x = 0,50$ .



fig.13



Au-delà de cette composition, l'évolution s'identifie à celle des paliers inférieurs.

A cette température, il faut donc noter (fig. 14) :

- la disparition du composé défini de formule  $7 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 5 \text{ CaO}$ .
- l'apparition d'une nouvelle phase pour la fraction molaire voisine de  $x = 0,429$  en  $\text{CaO}$ .

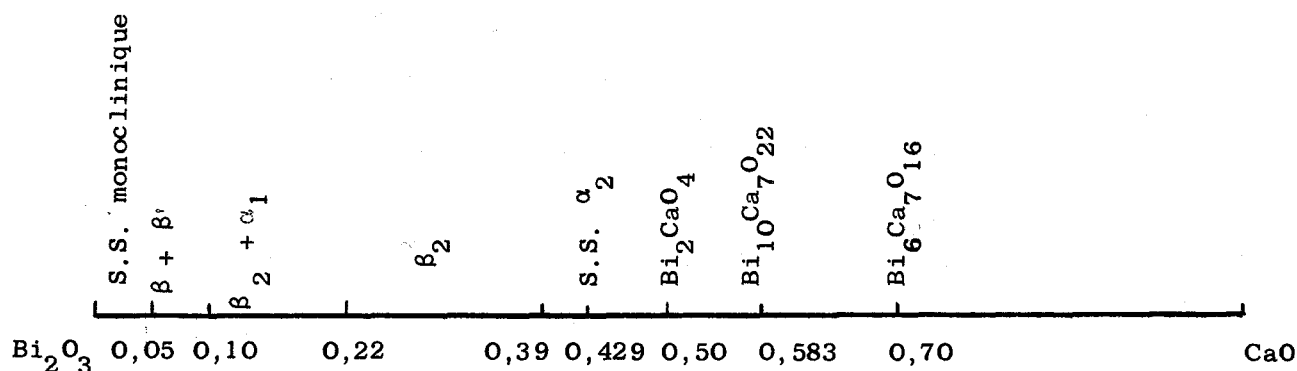


Figure 14.

d - Etude à 810°C

C'est le dernier palier de température pour lequel tous les échantillons sont encore à l'état solide. Par la suite, considérant les inconvénients majeurs que présente un maintien prolongé à l'état liquide les mélanges seront éliminés au fur et à mesure de leur fusion.

A cette température, les seules modifications importantes se manifestent dans le domaine  $x = 0,35$ ,  $x = 0,583$ . Elles se caractérisent par une légère régression de la solution solide  $\beta_2$  dont la limite passe de  $x = 0,39$  à  $790^\circ\text{C}$  à  $x = 0,37$  à  $810^\circ\text{C}$ . Au-delà de cette valeur, s'affirment les raies de  $\alpha_2$  alors que s'affaiblissent celles de  $\beta_2$ . En  $x = 0,40$ , ces dernières ont totalement disparu. De  $x = 0,40$  à  $x = 0,45$ , l'allure générale du spectre reste la même. Il faut cependant noter un déplacement très important de certaines réflexions en fonction de la composition. Ce phénomène qui caractérise un domaine

de solution solide permet donc de trancher quant à la nature de  $\alpha_2$  : il s'agit d'une solution solide dont le domaine d'existence s'élargit quand la température augmente.

A partir de  $x = 0,45$ , les réflexions du composé  $5 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$  apparaissent à côté de celles dues à  $\alpha_2$ . L'intensité des premières s'accroît rapidement alors que celle d'  $\alpha_2$  diminue. En  $x = 0,583$ , seules subsistent les raies du spectre de  $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_7\text{O}_{22}$ .

En conclusion

A cette température, cette étude permet de mettre en évidence :

- . la disparition du composé défini  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$
- . l'apparition d'une solution solide  $\alpha_2$  (fig. 15) pour  $0,40 < x < 0,45$ , dont le domaine d'existence croît rapidement avec la température.

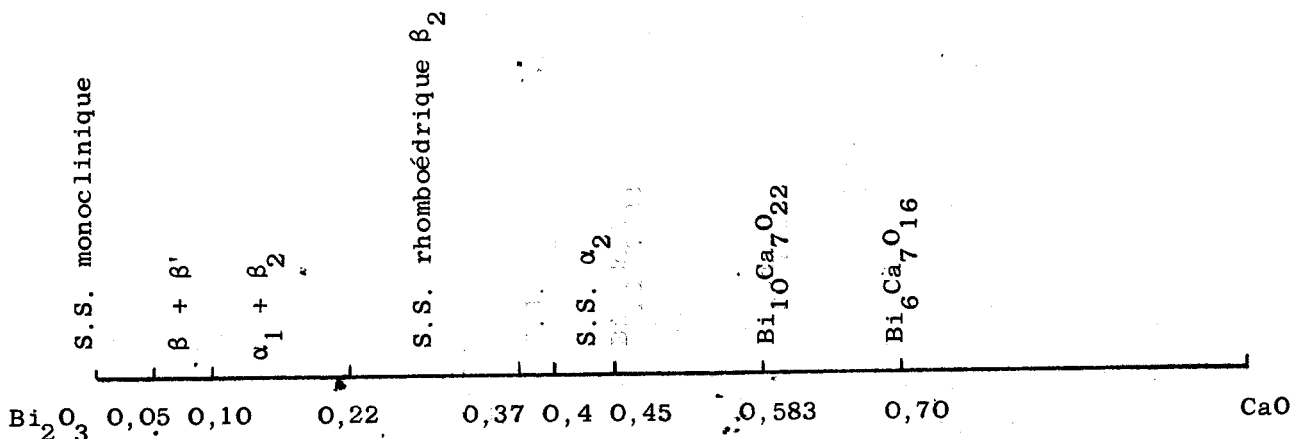


Figure 15

e - Etude à 840°C

Entre les compositions  $x = 0$  et  $x = 0,25$ , les échantillons sont soit situés dans la zone limitée par le solidus et le liquidus, soit entièrement fondus.

A cette température, les modifications se situent dans le domaine  $x = 0,35$ ,  $x = 0,583$ . La limite supérieure de la solution solide  $\beta_2$  demeure inchangée ( $x = 0,37$ ). Au-delà de cette valeur, les raies d' $\alpha_2$  apparaissent. La coexistence des réflexions de ces deux solutions solides délimite un domaine biphasé très restreint. De  $x = 0,40$  à  $x = 0,45$ , les raies d' $\alpha_2$  demeurent seules sur les clichés. A partir de  $0,45$  les réflexions d'une nouvelle phase dénommée  $\gamma$  deviennent perceptibles. Jusqu'en  $0,50$  elles s'affirment au détriment de celles d' $\alpha_2$  et demeurent seules présentes dans un étroit domaine encadrant la fraction molaire  $0,50$  (fig. 16). Dès  $x = 0,51$  apparaissent les raies caractéristiques du composé  $5 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$ .

En conclusion

A cette température apparaît une nouvelle phase ( $\gamma$ ). L'exiguité de son domaine d'existence ne permet pas de trancher précisément quant à sa nature (composé défini ou solution solide). La figure 17 représente l'isotherme correspondant.

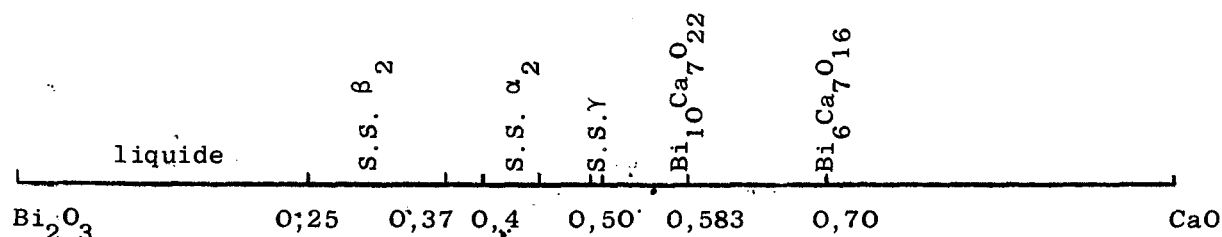


Figure 17

f - Etude à 860°C

A cette température tous les mélanges de composition inférieure à  $x = 0,35$  sont fondus. Les premières modifications apparaissent à partir de  $x = 0,44$ . De  $0,44$  à  $0,49$  existe un domaine biphasé constitué d' $\alpha_2$  et de  $\gamma$ . De  $x = 0,49$  à  $x = 0,55$  les raies de  $\gamma$  subsistent seules, caractérisant ainsi un domaine de solution solide. Au-delà de la composition  $0,55$  les réflexions

caractéristiques du composé  $3 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$  se manifestent. L'évolution reste alors analogue à celle des études à températures inférieures.

Ce palier se caractérise donc essentiellement par la disparition du composé  $5 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$  et par la caractérisation de la solution solide  $\gamma$  (fig. 18).

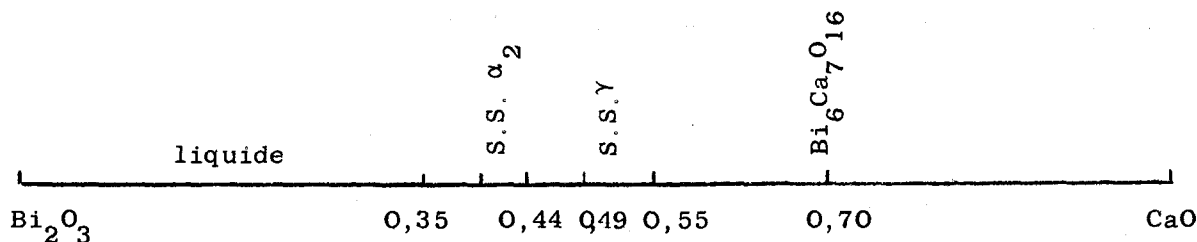


Figure 18

g - Etude à 940°C

Pour toutes les compositions inférieures à  $x = 0,60$ , les échantillons sont fondus. De  $x = 0,61$  à  $x = 1$  existe un domaine biphasé constitué de la solution solide limite  $\gamma$  et d'oxyde de calcium. Le composé défini  $3 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$  ne se manifeste plus (fig. 19).

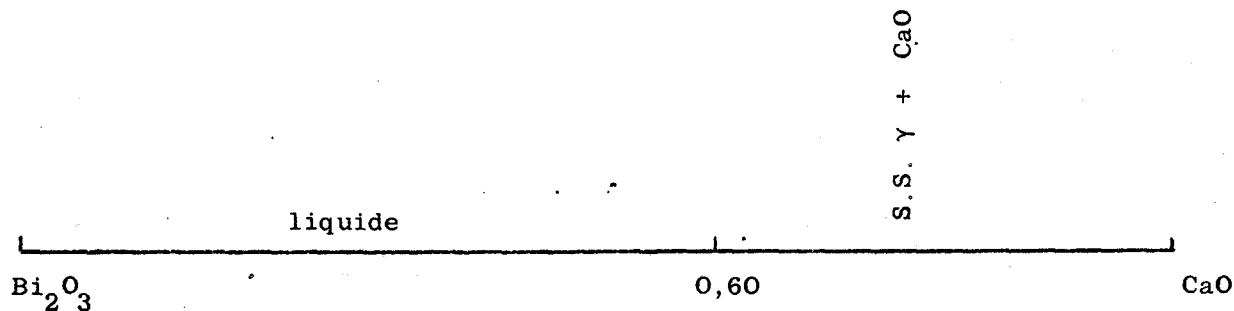
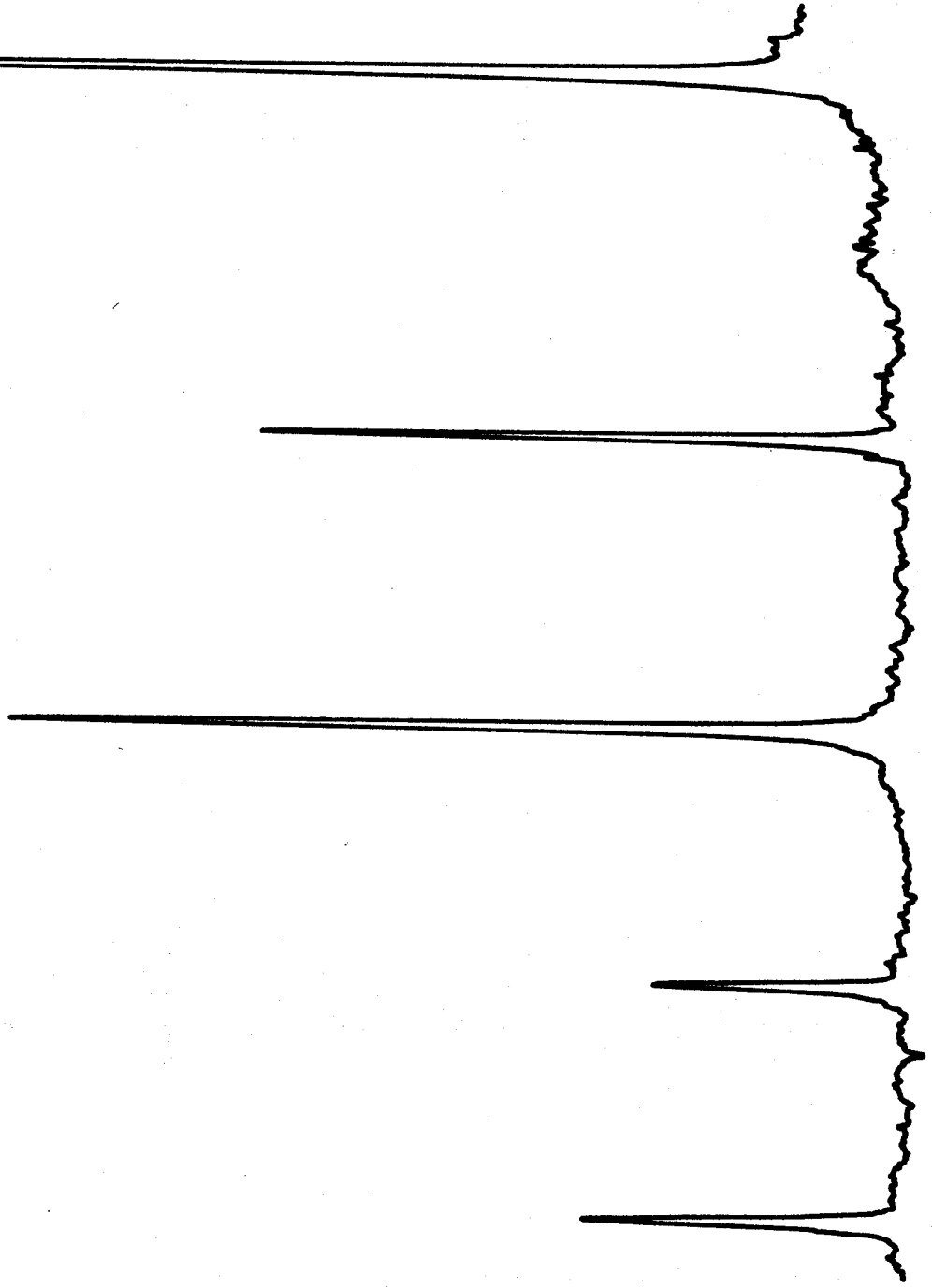


Figure 19

fig.16

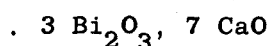
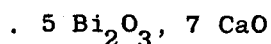
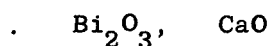
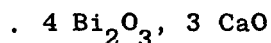


BGS  
LILLE

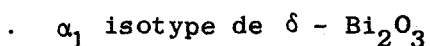
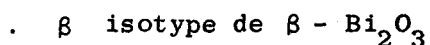
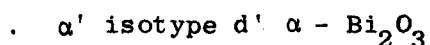
Conclusion :

Cette étude par paliers de température permet de répertorier 11 phases stables ou métastables à température ambiante :

- 4 composés définis inédits



- 7 solutions solides



Cette première série d'investigations permet de faire un bilan non limitatif de différentes phases du diagramme. En particulier elle n'inventorie pas les éventuelles formes de haute température inaccessibles par une trempe à l'air.

La délimitation précise des domaines de stabilité nécessite l'utilisation de méthodes d'investigations complémentaires et notamment une étude systématique par analyse thermique différentielle. Outre une détermination précise des températures de formation et de décomposition des phases cette technique permet de déceler la présence d'éventuelles transformations polymorphiques au sein des échantillons. Associée à la diffractométrie X à haute température et à une technique de trempe énergétique, elle permet d'expliquer l'ensemble des transformations qui affectent les différentes phases.

Remarque

Les résultats obtenus au cours de l'étude à température constante mettent en évidence le fait qu'aucun composé défini n'est stable jusqu'à la fusion. Le domaine de haute température se caractérise par une succession de solutions solides.

2 - Etude par analyse thermique différentielle, diffractométrie X à haute température et trempe brutale.

L'association de ces trois techniques permet de définir avec précision les domaines de stabilité des phases et d'explicitier les diverses transformations qui les affectent.

a) Etude du domaine  $0 < x < 0,33$

- Etude par A.T.D.

- La courbe d'analyse thermique différentielle réalisée sur  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (fig. 20 a) pur montre au chauffage l'existence de deux phénomènes endothermiques :

. Le premier débute à  $730^\circ\text{C}$ , il correspond à la transformation polymorphique  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  monoclinique - cubique à faces centrées.

. Le deuxième commence à  $812^\circ\text{C}$  et caractérise la fusion

- Au refroidissement, le diagramme d'A.T.D. (fig. 20 b) présente les caractéristiques suivantes :

. Le chauffage interrompu à  $780^\circ\text{C}$  et immédiatement suivi d'une descente en température conduit à un seul accident exothermique à  $674^\circ\text{C}$ . Il correspond à la transformation  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  C.F.C. - Monoclinique. Un cliché du produit ayant subi un tel cycle thermique montre la seule présence d' $\alpha$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . L'adjonction d'un palier de température de quelques heures entre le chauffage et le refroidissement (fig. 20 c) entraîne l'existence de deux pics exothermiques très accentués.



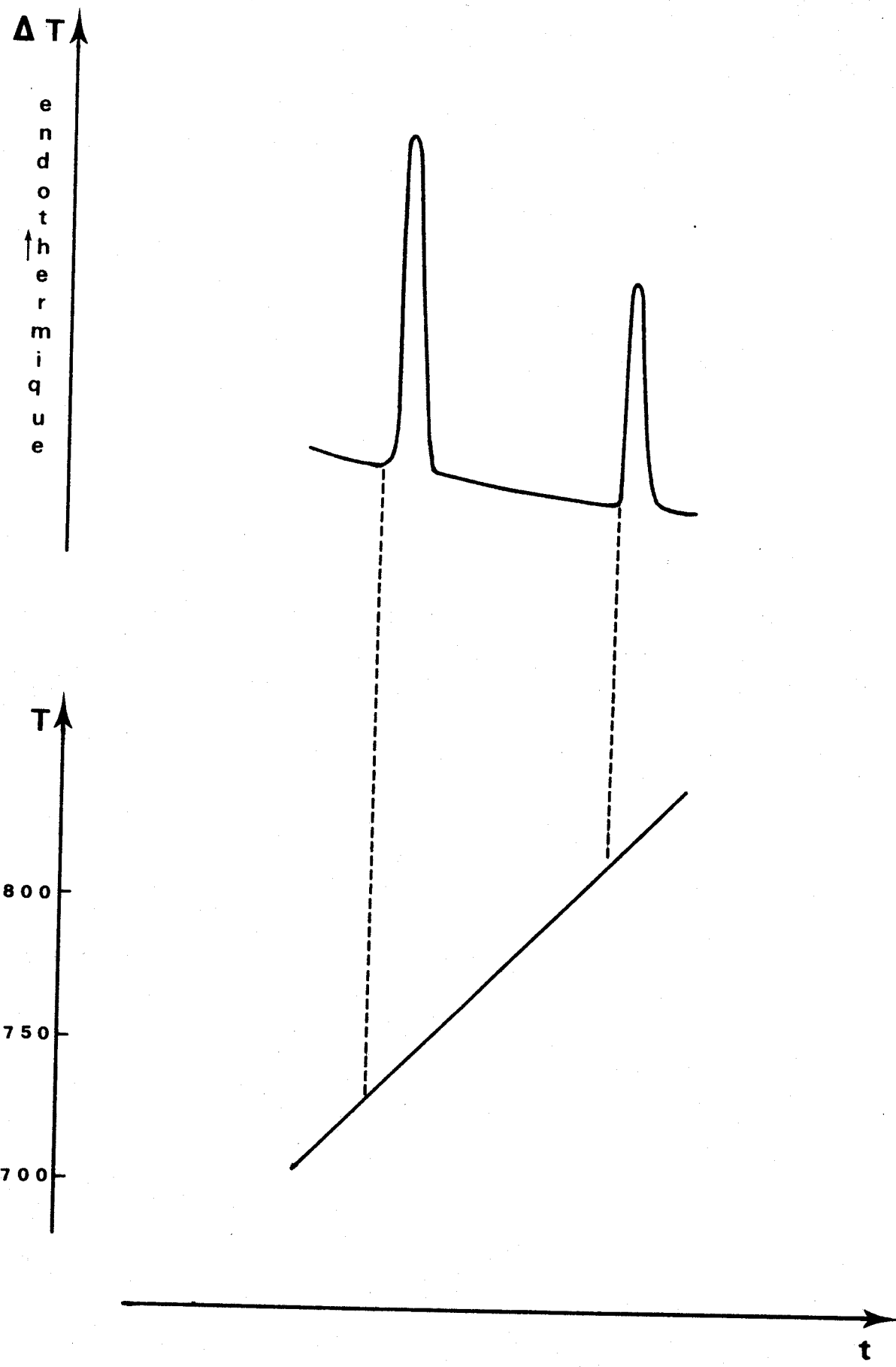


fig.20 a



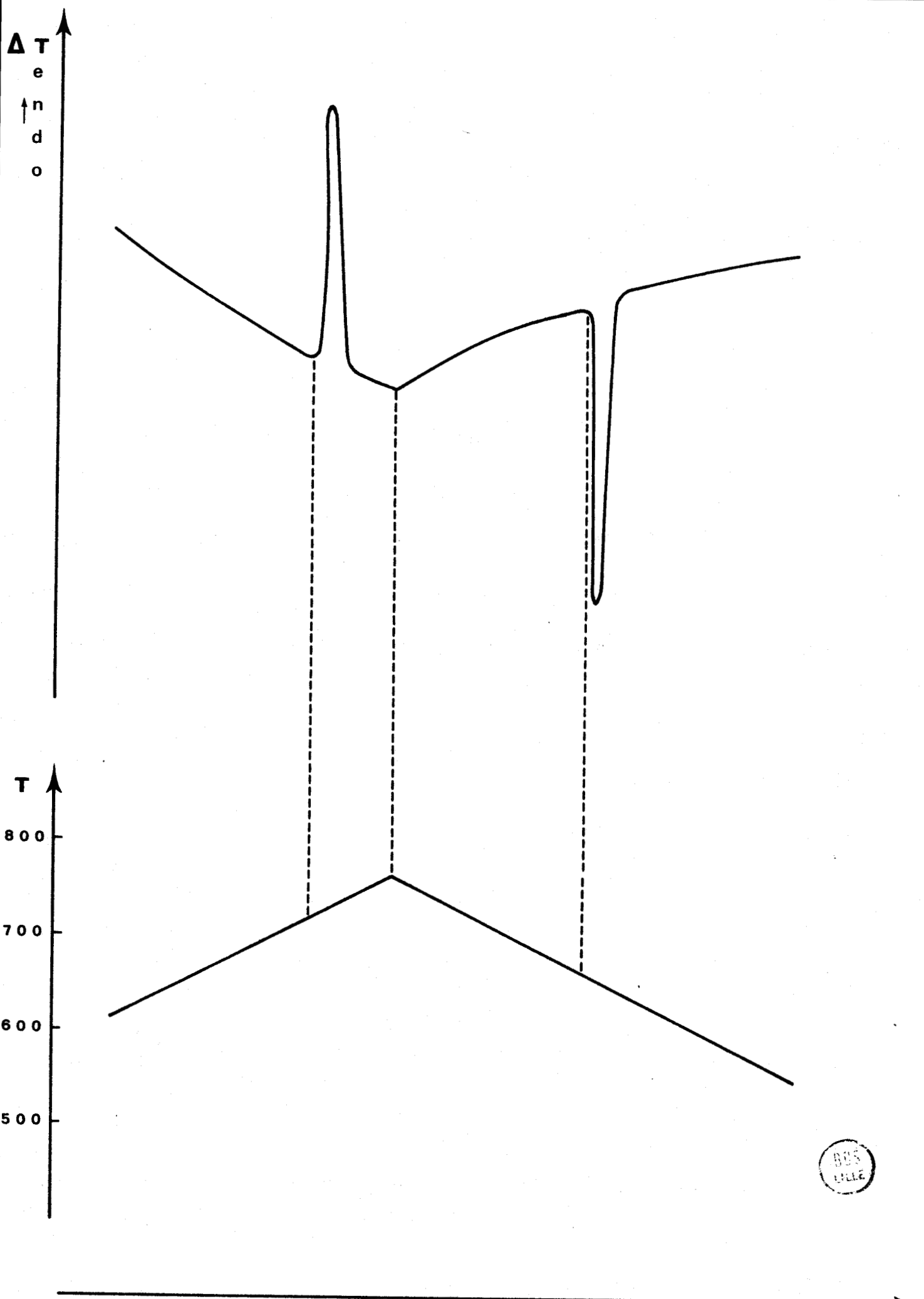


fig. 20 b



t

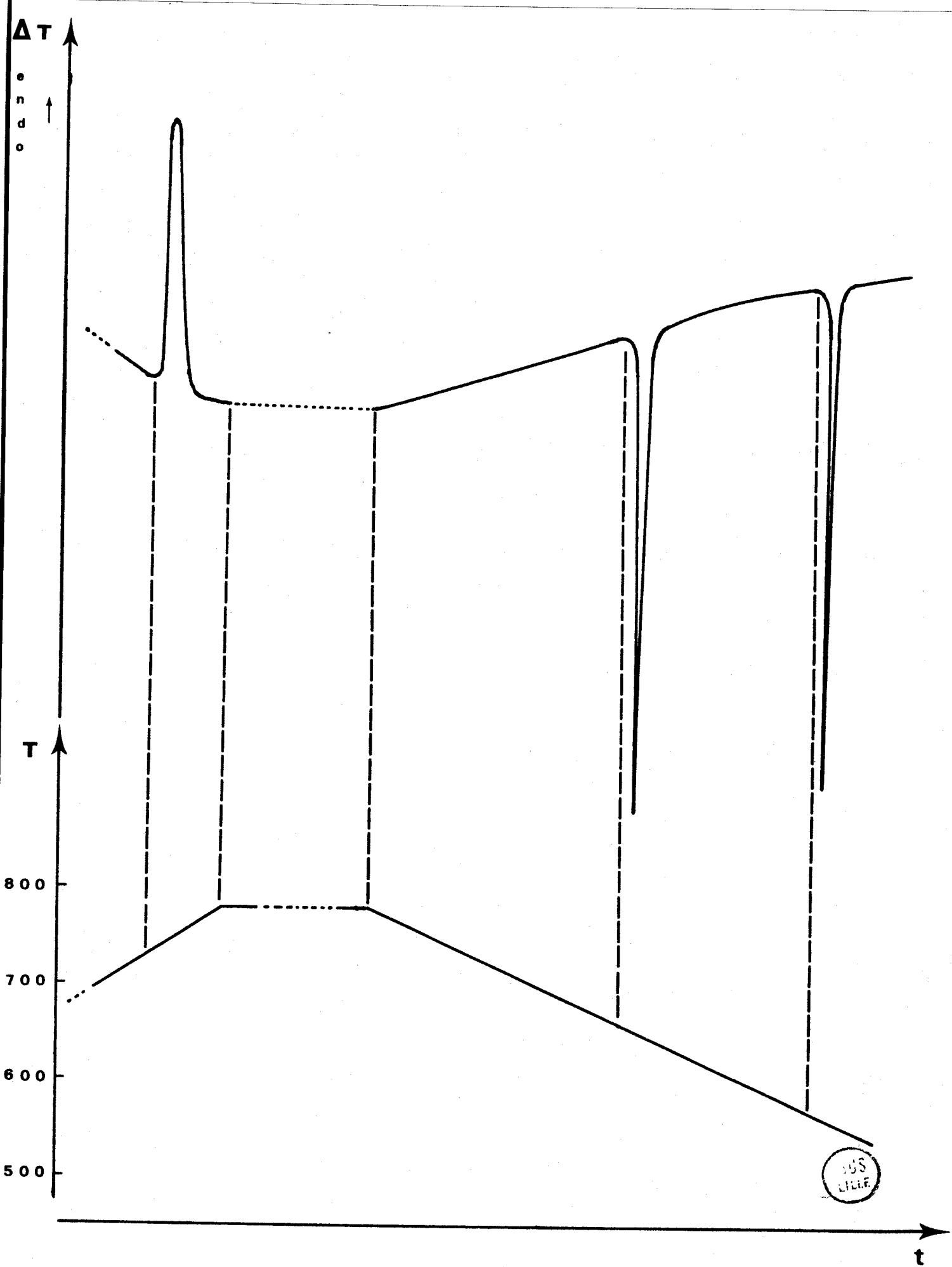


fig. 20 c

. Le premier à 660°C correspond à la transformation  
 $\delta \text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ .

. Le second à 572°C traduit l'évolution  $\beta \text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$   
 Une telle différence entre les deux courbes de refroidissement résulte vraisem-  
 blablement de la subsistance de germes d'  $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$  jusqu'à 780°C. Un refroi-  
 dissement immédiat les préserve et favorise la transformation

$\delta \text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ . Par contre, un maintien prolongé à 780°C les  
 détruit et la transformation  $\delta \text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$  se fait indirectement.

. Lorsque le mélange s'enrichit en oxyde de calcium un pic endother-  
 mique apparaît à 680°C. Il est perceptible dans tout le domaine  $0 < x < 0,21$ .  
 Son intensité croît et passe par un maximum pour  $x = 0,11$ , puis diminue pour  
 s'annuler en  $x = 0,23$ . Avant ce pic, les mélanges sont biphasés et constitués  
 d'  $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$  et de la solution solide limite  $\beta_2$ . Après le pic, l'analyse ra-  
 diocristallographique des produits trempés à l'air ne permet pas de conclure  
 sur la nature de la transformation. Elle se traduit généralement par la présen-  
 ce de mélanges triphasés :

$\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\beta_2$  et  $\beta$  pour  $x \leq 0,10$

$\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\beta_2$  et  $\alpha_1$  pour  $0,10 < x \leq 0,21$

Dans ce dernier domaine, la phase  $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$  demeure toujours en fai-  
 ble proportion (elle est même parfois inexistante). Il faut également remarquer  
 que l'intensité des raies de  $\beta_2$ , très faible en  $x = 0,12$  croît avec la frac-  
 tion molaire de CaO tandis que celle des réflexions d'  $\alpha_1$ , diminue. En  $x = 0,23$   
 seules subsistent les raies de  $\beta_2$ .

. La présence de mélanges triphasés traduit dans ce cas une certaine  
 inefficacité des trempes à l'air. Un refroidissement plus brutal peut être réa-  
 lisé de la manière suivante :

Les échantillons, disposés sur plaquette d'or, sont portés à une tem-  
 pérature correspondant à celle du maximum du pic, puis trempés dans l'azote li-  
 quide. Ce procédé permet de mettre en évidence :

pour  $x \leq 0,10$  un mélange biphasé

$\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3 + \alpha_1$  dans un étroit domaine de température  
 $680 < t < 695^\circ\text{C}$

$\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3 + \beta$  pour  $T > 695^\circ\text{C}$

pour  $x = 0,11$ , la phase  $\alpha_1$  pure

pour  $0,11 < x \leq 0,21$  un domaine biphasé constitué d'  $\alpha_1$  et  $\beta_2$ .

La température rigoureusement constante de début de pic, le passage de son intensité par un maximum et la présence de domaines biphasés de nature différente de part et d'autre de ce maximum indiquent la présence d'un eutectoïde.

Pour  $0 < x < 0,11$ , un second pic, dont la température varie avec la fraction molaire d'oxyde de calcium chevauche le précédent. Il est maximum pour  $x = 0$  et correspond alors à la transformation polymorphique

$\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ . Son intensité et sa température décroissent quand  $x$  augmente. Il disparaît totalement en  $x = 0,11$ . La position du point singulier peut se déterminer par considération de la courbe d'évolution relative des deux pics : la valeur extrapolée de  $\Delta T = f(x)$  en  $T = 0$  correspond à la composition de cet eutectoïde. La figure 21 permet de situer ce phénomène dans l'intervalle  $0,105 < x < 0,115$ .

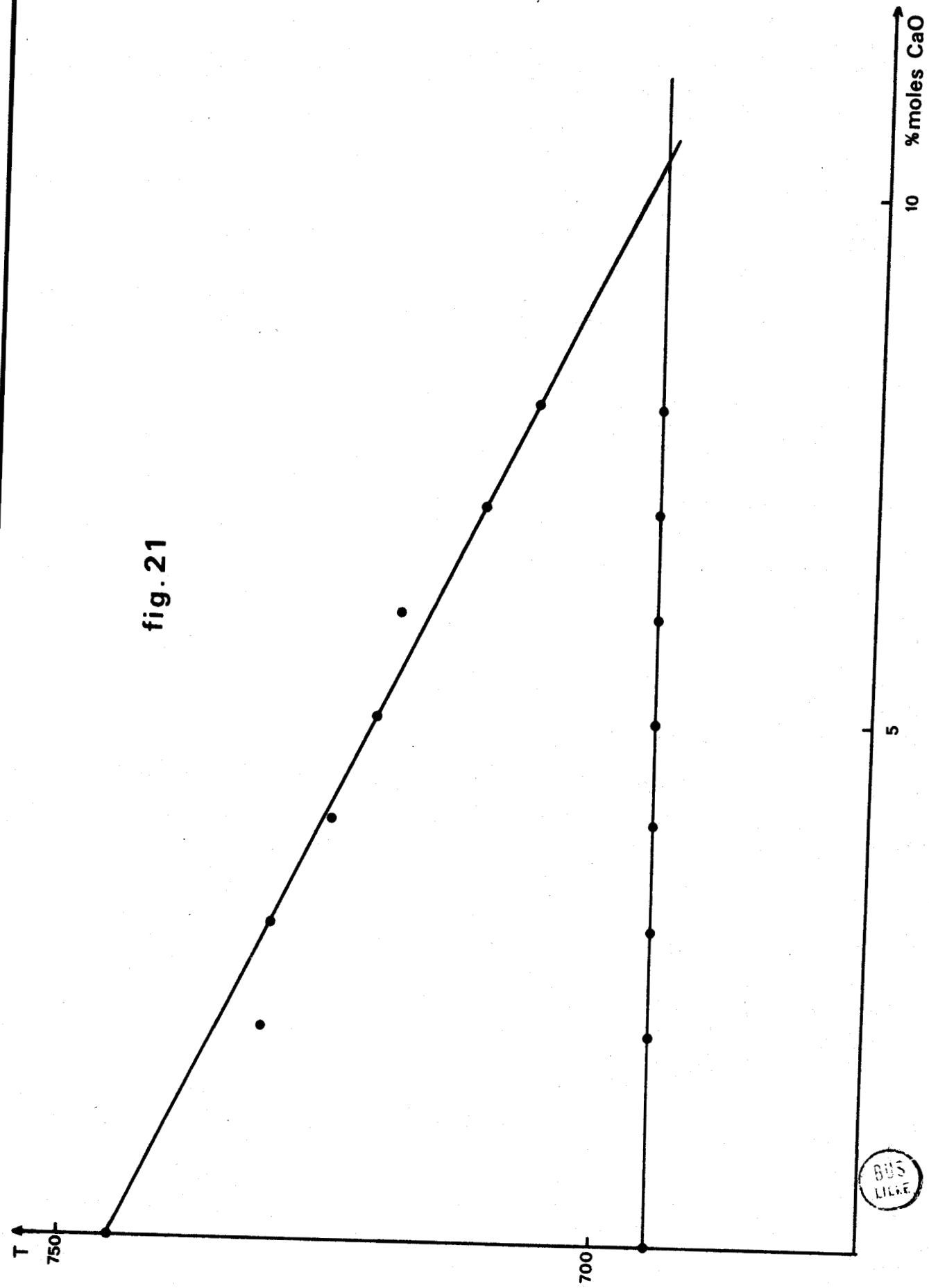
L'analyse radiocristallographique des produits trempés à l'air entre ce dernier pic et la fusion montre la présence systématique de la phase  $\beta$  souillée de  $\beta'$  et parfois accompagnée d'  $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$ . Des trempes brutales effectuées dans ce même intervalle de température montrent :

pour  $0 < x < 0,05$  un domaine biphasé constitué d'  $\alpha - \text{Bi}_2\text{O}_3$  et de  $\beta$

pour  $0,05 \leq x < 0,11$  le domaine monophasé de la solution solide  $\beta$

L'évolution des raies de cette solution solide peu perceptible jusqu'en  $x = 0,08$  s'accroît fortement à partir de cette composition. Elle se traduit par un rapprochement de certaines réflexions et par une évolution du spectre de  $\beta$  vers celui d'  $\alpha_1$ . En  $x = 0,11$  le cliché d'  $\alpha_1$  apparaît pur. Lors d'une trempe très brutale, la phase  $\beta'$  disparaît donc totalement. Il semble qu'elle soit bien une forme métastable de la variété  $\beta$ .

fig. 21



### Remarques

#### - Influence de la température de préparation des échantillons

Lorsque la température de préparation des échantillons demeure inférieure à 730°C, le diagramme d'A.T.D. se modifie quelque peu :

- le pic à 680°C n'est pas affecté
- le suivant se réduit à un léger épaulement
- jusqu'en  $x = 0,10$  un nouveau pic apparaît à 730°C. Cette température correspond à la transformation  $\alpha \text{ Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta \text{ Bi}_2\text{O}_3$ .

Les remarques mettent en évidence l'influence du passé thermique de l'échantillon sur le diagramme d'A.T.D.

La figure 22 permet de comparer les courbes d'A.T.D. de deux échantillons de même composition ( $x = 0,05$ ) préparés respectivement à 700°C (a) et 750°C (b), puis recuits à 650°C. Dans les deux cas, les clichés de diffraction X réalisés après traitement thermique sont rigoureusement identiques et montrent la présence exclusive d'  $\alpha \text{ Bi}_2\text{O}_3$  et de  $\beta_2$ .

#### - Evolution thermique des phases $\beta$ et $\beta'$ pures

La réalisation de trempes très brutales permettant d'obtenir la phase  $\beta$  pure, il s'avérait intéressant de suivre son évolution en fonction de la température. Une A.T.D. (fig. 23) réalisée sur  $\beta$  isolée à partir d'un mélange  $x = 0,05$ , présente un accident exothermique à 530°C. L'analyse radiocristallographique de l'échantillon trempé à l'air juste après ce pic montre le retour aux phases stables à basse température :  $\alpha \text{ Bi}_2\text{O}_3 + \beta_2$ . La suite de l'A.T.D. possède une allure identique à celle réalisée à partir d'un mélange  $\alpha \text{ Bi}_2\text{O}_3 + \beta_2$  de même composition.

La phase  $\beta'$  pure présente la même évolution thermique que  $\beta$  toutefois l'événement exothermique caractérisant sa décomposition se produit à une température légèrement plus basse (520°C).

#### Réversibilité des phénomènes

Dans cet intervalle de fraction molaire, les deux pics ne sont pas réversibles (fig. 24). Une descente en température, effectuée à partir de 780°C

sur différents mélanges montre l'existence d'un phénomène exothermique unique à 606°C. Les clichés de diffraction obtenus après le cycle thermique ne permettent pas d'interpréter simplement l'évolution. Suivant la composition, on observe des mélanges d'  $\alpha$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$  +  $\beta$ , de  $\beta'$ , d'une nouvelle phase cubique centrée et de  $\beta_2$ . Les phénomènes n'étant pas réversibles, il faut admettre l'existence d'une phase de haute température. L'hypothèse la plus vraisemblable réside dans la présence d'une solution solide. Son refroidissement conduirait alors à une forme unique de faible stabilité dont la décomposition en cours de refroidissement aboutirait aux phases précédemment signalées. Cette hypothèse paraît assez séduisante, d'autant qu'un recuit à 650°C des phases obtenues à l'issue du cycle thermique provoque la réapparition du mélange biphasé  $\alpha$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$  +  $\beta_2$ .

. Pour  $x = 0,11$

La courbe d'A.T.D., ne présente plus que deux accidents thermiques, le premier à 680°C caractérise la transformation du mélange biphasé  $\alpha$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  +  $\beta_2$ , le second à 819°C correspond à la fusion.

. Pour  $0,11 < x \leq 0,21$

Un pic supplémentaire, toujours très faible, apparaît derrière le phénomène à 680°C. Sa température évolue fortement avec la composition, elle passe de 720°C pour  $x = 0,14$  à 794°C pour  $x = 0,21$ . Pour les compositions  $x = 0,12$  et  $x = 0,13$  ce pic n'est pas décelable, il se produit alors que celui à 680°C n'est pas terminé, ce qui se traduit par une légère altération de ce dernier.

Les différentes trempes à l'air réalisées ne permettent pas d'identifier la nature de la transformation ainsi mise en évidence. Les clichés effectués avant et après le pic montrent tous deux la présence de  $\beta_2$  +  $\alpha_1$ . Ce résultat traduit l'inefficacité de la trempe et constitue un argument supplémentaire en faveur de l'existence d'une solution solide de haute température.

- Des trempes brutales effectuées dans l'azote liquide permettent de lever toute ambiguïté :

L'analyse radiocristallographique des échantillons trempés brutalement montrent bien avant le pic la présence des phases  $\alpha_1$  +  $\beta_2$ . Par contre,



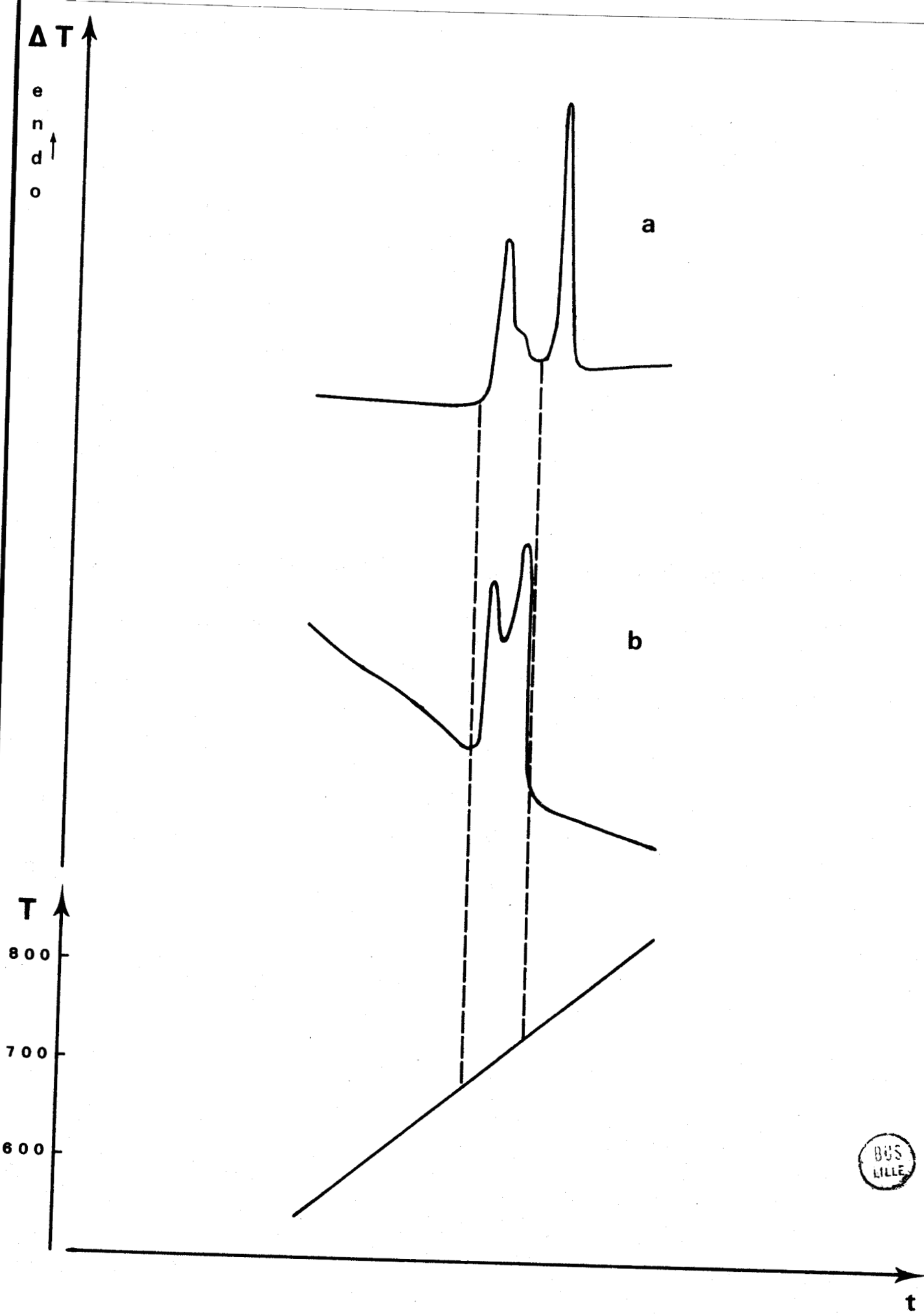


fig. 22

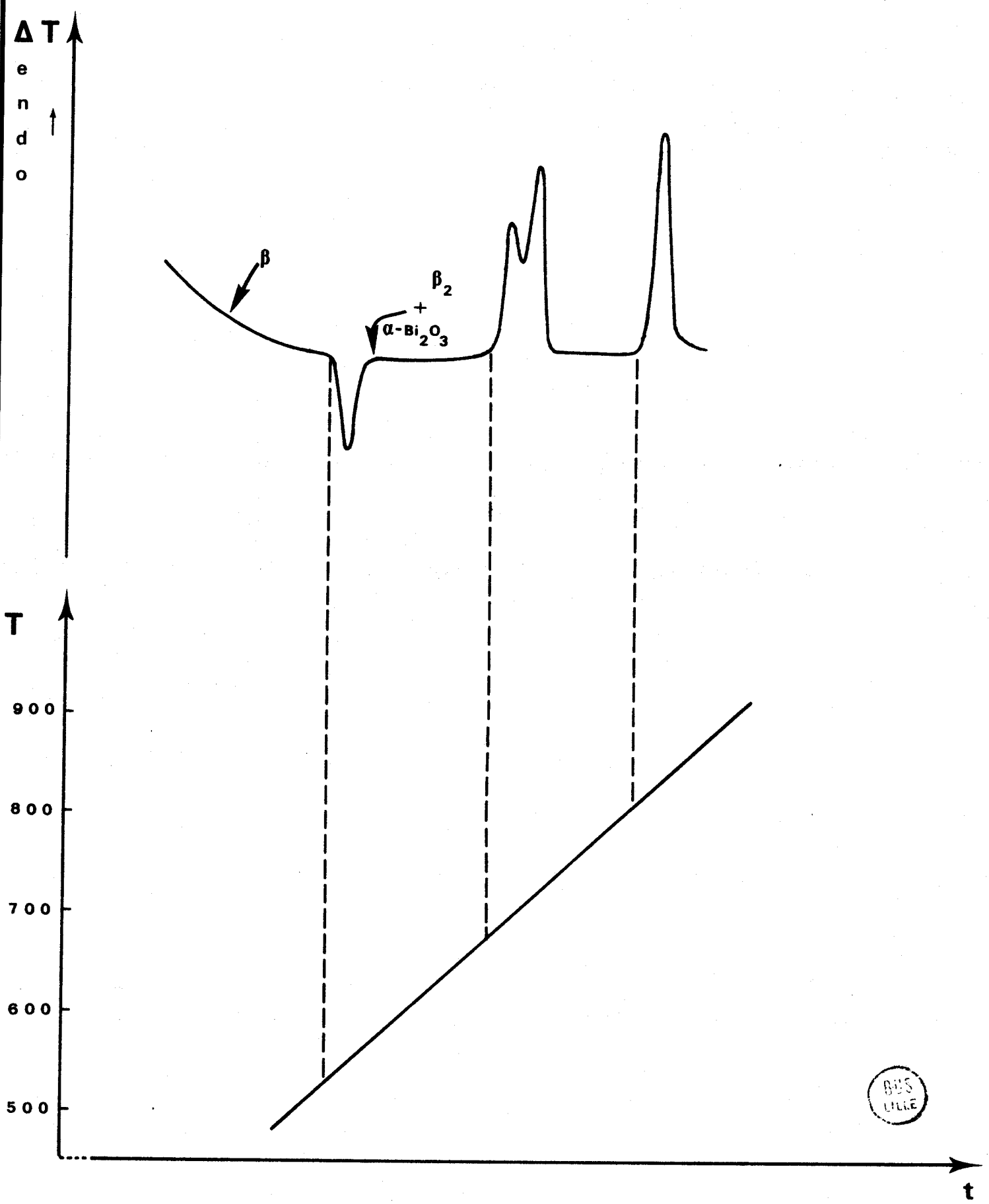


fig. 23

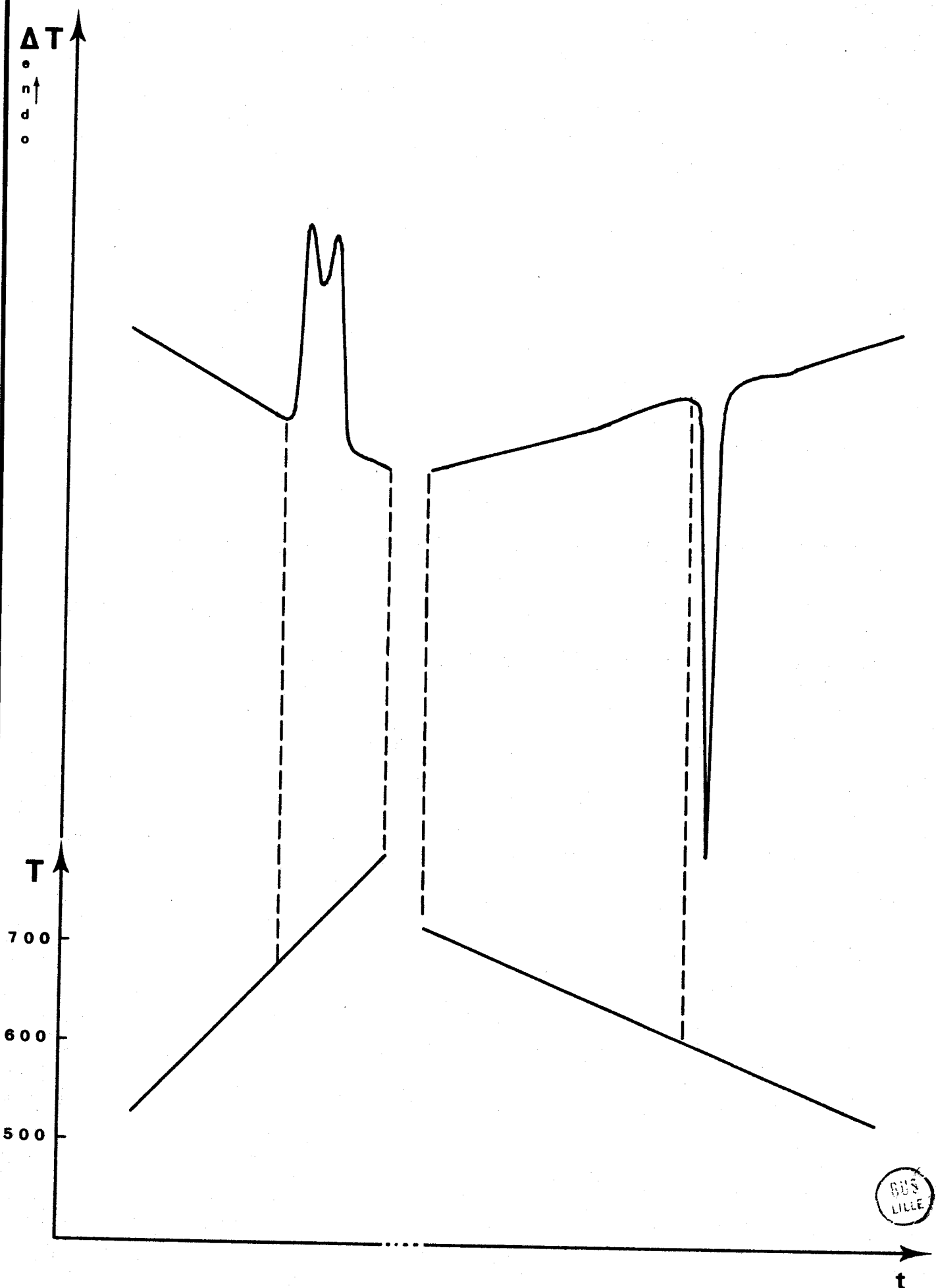


fig. 24

aux températures situées entre ce pic et la fusion, la phase  $\alpha_1$  apparaît seule sur les clichés.

- Les refroidissements effectués dans cette zone caractérisent la réversibilité des phénomènes thermiques. Cependant l'analyse radiocristallographique des échantillons ayant subi le cycle thermique complet montre que le mélange n'est plus constitué d'  $\alpha$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\beta_2$  mais de  $\beta_2$  et  $\beta$ . Là encore, l'hypothèse d'une solution solide de haute température permet d'interpréter la succession des phénomènes. Dans ce cas,  $\beta$  en serait une forme métastable.

- A partir de  $x = 0,16$ , un nouveau phénomène endothermique se manifeste à  $732^\circ\text{C}$ . Presque imperceptible à cette composition, cet accident thermique s'amplifie rapidement quand  $x$  croît. Il peut être attribué avec certitude à une transformation qui affecte  $\beta_2$ . En effet, dans ce domaine, seule la proportion relative de  $\beta_2$  augmente. Le phénomène se prolonge d'ailleurs au-delà de  $x = 0,22$ , composition pour laquelle le domaine devient monophasé ( $\beta_2$ ). La température de décrochement, constante dans le domaine biphasé, passe de  $732^\circ\text{C}$  ( $x = 0,22$ ) à  $746^\circ\text{C}$  (pour  $x = 0,30$ ). Dans l'intervalle monophasé, la température et l'intensité du pic sont maximum en  $x = 0,30$ . Au-delà elles décroissent simultanément et la température atteint  $732^\circ\text{C}$  en  $x = 0,33$ .

Pour  $0,22 \leq x < 0,33$

Le domaine monophasé caractérise la solution solide  $\beta_2$ . Les A.T.D. réalisées dans cet intervalle de composition montrent 3 accidents endothermiques (fig. 25) :

- le premier, signalé précédemment, évolue en fonction de la fraction molaire en CaO. Sa température passe par un maximum pour  $x = 0,30$ .

Les trempes à l'air et les trempes brutales réalisées après ce pic conduisent toutes à  $\beta_2$  pure. Il faut donc vraisemblablement l'associer à une transformation polymorphique intempable de  $\beta_2$ .

- le deuxième évolue également en fonction de la composition. Il débute à  $790^\circ\text{C}$  pour  $x = 0,23$  et passe par un maximum ( $836^\circ\text{C}$  pour  $x = 0,32$ ).

Les trempes à l'air ne permettent pas d'interpréter cette nouvelle transformation, les clichés réalisés ne mettant en évidence que la phase  $\beta$  (parfois associée à  $\alpha_1$ ).

Par contre, les trempes brutales, réalisées après ce pic, montrent la présence de la phase  $\alpha_1$  seule. Une étude systématique réalisée par paliers de température très rapprochés et trempe brutale montre que les deux domaines monophasés sont séparés par une zone biphasée  $\beta_2 + \alpha_1$  dont l'importance et la position évoluent en fonction de la composition et de la température. Pour  $x = 0,32$  à  $836^\circ\text{C}$  elle se réduit à un point.

- Le dernier pic caractérise la fusion du mélange. Il évolue de  $818^\circ\text{C}$  pour  $x = 0,11$  à  $868^\circ\text{C}$  pour  $x = 0,33$ .

Les phénomènes thermiques observés à l'A.T.D. sont parfaitement réversibles. L'analyse des échantillons recueillis à la fin d'un cycle thermique les identifie aux composés initiaux.

#### Conclusion

L'analyse thermique différentielle, associée à une technique de trempe brutale fournissent une première ébauche du diagramme.

Seuls deux points demeurent obscurs :

. La présence de la solution solide  $\beta$  qui rompt la continuité entre  $\delta \text{Bi}_2\text{O}_3$  et une solution solide  $\alpha_1$  isomorphe de  $\delta - \text{Bi}_2\text{O}_3$ .

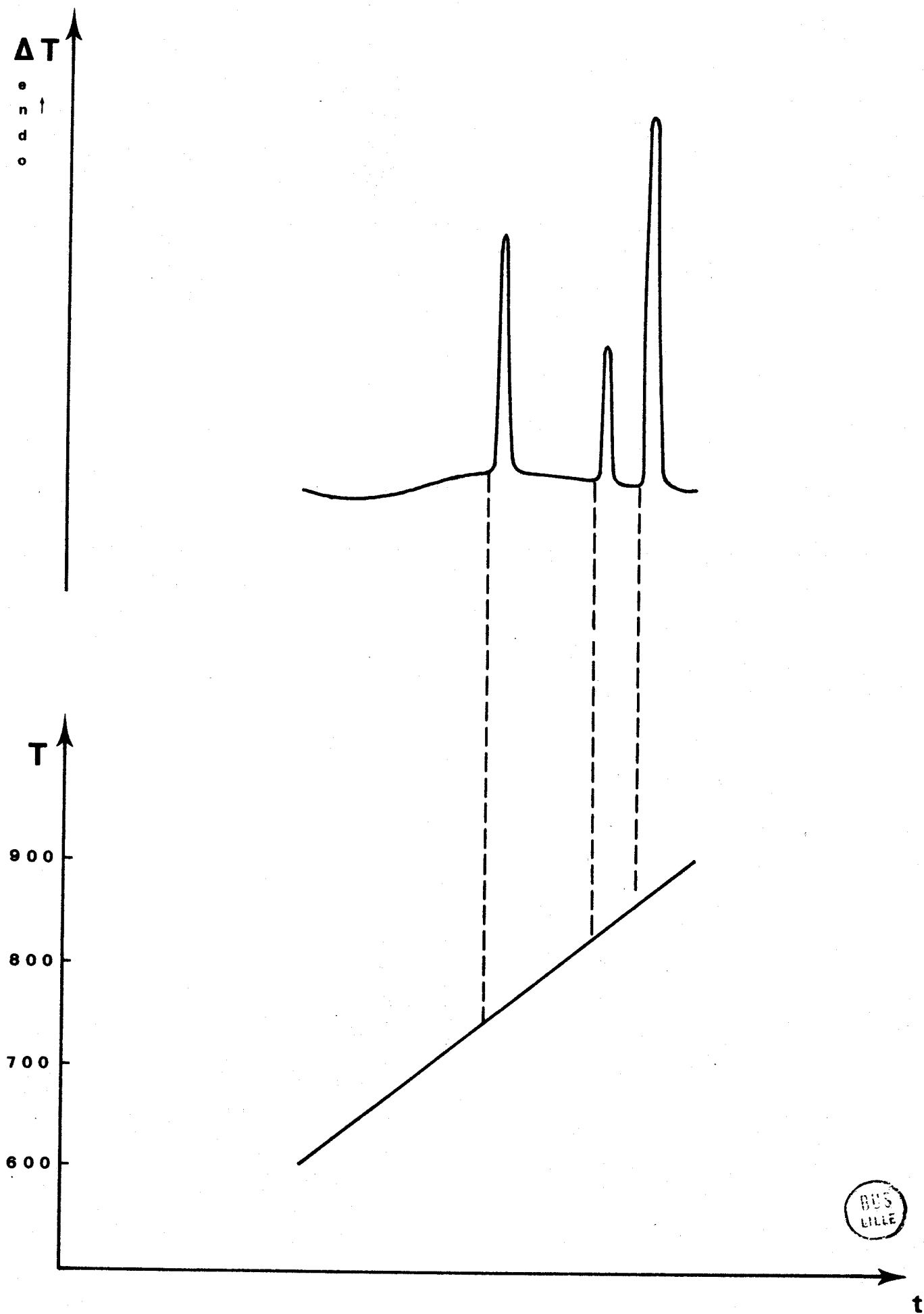
. La transformation qui affecte  $\beta_2$  et qu'aucune trempe ne permet de mettre en évidence.

L'explication de ces deux points nécessite l'utilisation de la diffractométrie X à haute température.

#### Etude par diffractométrie X à haute température

Les investigations s'effectuent par chauffage de l'échantillon déposé sur grille d'or. Après introduction de l'ensemble porte échantillon - échantillon dans un four programmé, l'enregistrement du spectre X s'effectue sur film photographique. L'analyse des clichés ainsi réalisés permet de vérifier et de compléter les résultats précédents.

Les spectres obtenus pour un échantillon de composition  $x = 0,06$  lors d'un chauffage (fig. 26 a) et d'un refroidissement (fig. 26 b) programmés peuvent se résumer de la manière suivante :



BUS  
LILLE

fig. 25 (  $x = 0.30$  )

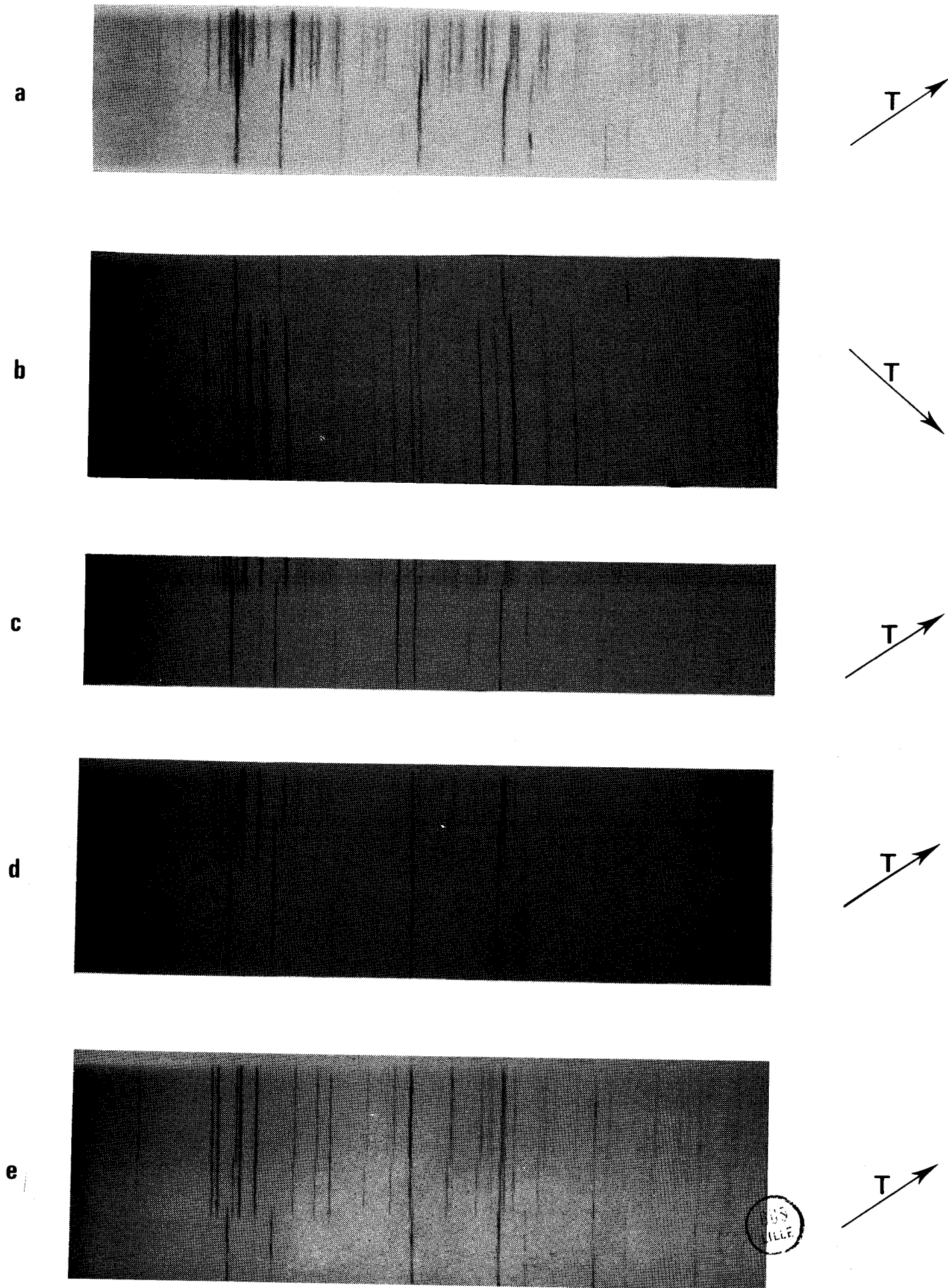


fig. 26

Jusqu'à 680°C, deux systèmes de raies coexistent, ils caractérisent l'oxyde de bismuth et la solution solide  $\beta_2$ .

A partir de 680°C, les réflexions associées à  $\beta_2$  disparaissent tandis que s'affirment celles liées à la solution solide  $\alpha_1$ . Le domaine biphasé se constitue donc d' $\alpha_1$  et d' $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Dès leur apparition et tant qu'elles coexistent avec celles d' $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , les raies dues à  $\alpha_1$  montrent une légère évolution vers les petits angles. Simultanément, l'intensité des réflexions d' $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  diminue. A 718°C, celles-ci disparaissent totalement et les raies d' $\alpha_1$  subsistent seules. La présence d' $\alpha_1$  dans ce domaine où, par refroidissement, seule la phase  $\beta$  pouvait être mise en évidence, vient étayer l'hypothèse identifiant  $\beta$  à une forme métastable de  $\alpha_1$ . Cette dernière ne peut être trempée jusqu'en  $x = 0,10$ . Elle conduit dans ce cas à  $\beta$  ou  $\beta'$  suivant la vitesse de refroidissement.

Un refroidissement programmé ( $\sim 8^\circ\text{C}/\text{h.}$ ) effectué de 750°C jusqu'à 495°C montre l'irréversibilité de la transformation. Vers 600°C, les réflexions de  $\alpha_1$  disparaissent laissant place à deux systèmes de raies caractérisant respectivement  $\beta_2$  et une phase cubique centrée.

Les mêmes cycles thermiques réalisés sur chambre Haute Température pour différents échantillons de fraction molaire en CaO comprise entre 0 et 0,10 permettent de confirmer les résultats précédemment obtenus (la phase  $\beta$  étant remplacée par la phase  $\alpha_1$ ). Pour  $x = 0,01$ , le refroidissement conduit à la phase cubique centrée pure, l'existence de la phase  $\beta_2$  n'étant perceptible qu'à partir de  $x = 0,02$ . Un recuit de cette dernière à 650°C reconduit d'ailleurs aux phases d'équilibre. La solution solide cubique centrée est donc une phase métastable s'obtenant par refroidissement très lent d' $\alpha_1$ .

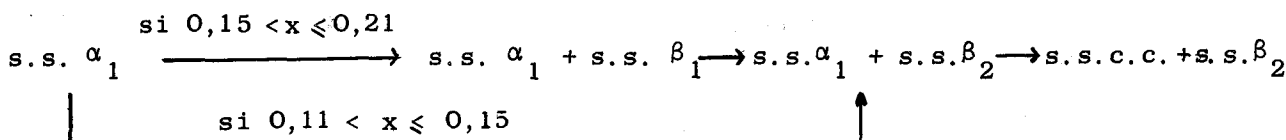
Pour  $x = 0,11$

Les spectres obtenus lors d'un chauffage programmé (fig. 26 c) montrent à 680°C la disparition simultanée des raies d' $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et de  $\beta_2$  substituées par celles d' $\alpha_1$ . Le refroidissement conduit comme précédemment au mélange biphasé de cubique centrée et de  $\beta_2$ .



Pour  $0,11 < x \leq 0,21$

Les clichés de diffraction haute température (fig. 26 d) montrent qu'à 680°C les réflexions caractéristiques d'  $\alpha$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$  disparaissent. Le domaine demeure biphasé et constitué de  $\beta_2 + \alpha_1$ , dont l'intervalle d'existence en température croît lorsque le mélange s'enrichit en CaO. L'apparition d'  $\alpha_1$  s'accompagne sur les clichés d'une diminution brutale de l'intensité relative des réflexions dues à  $\beta_2$ . A 732°C le spectre de cette dernière évolue brusquement par déplacement de certaines réflexions. La symétrie demeure rhomboédrique mais la nouvelle phase n'est plus trempable. Nous la noterons  $\beta_1$ . A température supérieure à 732°C et pour  $0,15 < x \leq 0,21$ , le domaine reste donc biphasé et constitué cette fois d'  $\alpha_1 + \beta_1$ . Au-dessus de la ligne de formation d'  $\alpha_1$ , cette dernière demeure seule présente jusqu'à la fusion. Un refroidissement programmé dans cet intervalle de composition montre la réversibilité d'une partie seulement des phénomènes, la dernière étape ne l'étant pas. Schématiquement la suite des transformations peut s'écrire :



Dans tout le domaine  $0,01 < x \leq 0,21$  un refroidissement lent aboutit donc à un mélange biphasé  $\beta_2 +$  cubique centré. Un recuit prolongé à 650°C conduit aux phases initiales  $\alpha$   $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \beta_2$ .

Pour  $0,21 < x \leq 0,31$

Les clichés de diffraction haute température effectués sur un mélange  $x = 0,27$  (fig. 26 e) montrent que :

Jusqu'à 742°C la solution solide  $\beta_2$  existe seule.

A 742°C certaines raies de  $\beta_2$  subissent une brusque variation. Le nouveau spectre ainsi obtenu caractérise la solution solide  $\beta_1$ , forme de haute température de  $\beta_2$ . Les clichés permettent d'envisager l'éventualité d'un très étroit domaine biphasé  $\beta_1 + \beta_2$  séparant les deux solutions solides. Cependant, la possibilité d'une influence de la cinétique jointe à l'étroitesse de l'éventuel domaine de chevauchement ne permettent pas de trancher.

A 820°C, les raies caractéristiques d'  $\alpha_1$  apparaissent. Les deux systèmes de réflexions coexistent sur une dizaine de degrés, puis les raies de  $\beta_1$  s'estompent pour ne laisser subsister que celles d'  $\alpha_1$  qui persistent jusqu'à la fusion.

D'autres investigations réalisées sur différents mélanges, montrent que la température d'apparition du domaine biphasé  $\beta_1 + \alpha_1$  varie en fonction de la composition (785°C pour  $x = 0,23$ , 836°C pour  $x = 0,32$ ) et passe par un maximum. La hauteur du domaine d'existence s'amenuise à mesure que la température de formation s'élève et s'annule au niveau du maximum. La transformation  $\beta_1 \rightarrow \alpha_1$  se fait alors directement. Un refroidissement programmé montre la réversibilité parfaite des phénomènes dans cette zone. Notons toutefois qu'une orientation préférentielle provoque l'annulation de l'intensité de certaines réflexions. L'analyse radiocristallographique après homogénéisation du produit récupéré en fin de cycle thermique conduit à une identité totale de son spectre avec celui de  $\beta_2$  ce qui confirme bien l'existence d'une orientation préférentielle au cours du refroidissement.

### Conclusion

L'étude radiocristallographique à haute température permet donc d'interpréter le phénomène mis en évidence par A.T.D. à l'intérieur du domaine de  $\beta_2$ , comme caractérisant une transformation polymorphique. Les 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.

### RESUME ET CONCLUSION

Cette étude a permis la mise en évidence de trois phases d'équilibre dans le domaine  $0 < x < 0,33$  :

- Une phase  $\alpha_1$  cubique à faces centrées stable jusqu'à la fusion. Dans l'intervalle  $0 < x < 0,22$  elle apparaît dès 680°C. Au delà sa limite inférieure est constituée par la solution solide rhomboédrique.

- Une phase  $\beta_2$  de symétrie rhomboédrique dont le domaine s'étend à 650°C de  $x = 0,22$  à  $x = 0,31$ .

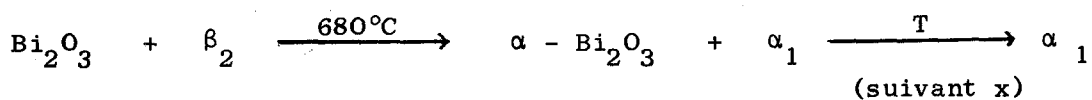
- Une phase  $\beta_1$ , également de symétrie rhomboédrique, forme de haute température de  $\beta_2$ . A 780°C elle s'étend de  $x = 0,23$  à  $x = 0,39$ .

Ces résultats permettent d'interpréter facilement les phénomènes mis en évidence par A.T.D. et par trempe. Pour  $x < 0,10$ , la phase stable à haute température est la solution solide  $\alpha_1$ , cubique à faces centrées que les trempes les plus brutales ne permettent jamais d'isoler dans ce domaine. La solution solide  $\beta$ , isotype de la variété  $\beta - \text{Bi}_2\text{O}_3$  est une forme métastable d'  $\alpha_1$  ainsi d'ailleurs que la phase  $\beta'$  et la solution solide monoclinique. Cette dernière n'apparaît que lors des refroidissements relativement lents des mélanges de compositions inférieures à  $x = 0,05$  préalablement chauffés dans le domaine d'existence d'  $\alpha_1$ . Enfin, une autre phase métastable de symétrie cubique centrée, apparaît lors du refroidissement très lent de  $\alpha_1$ . De plus, les trempes ont permis, outre la mise en évidence des phases métastables, la détermination précise des limites des domaines d'existence des différentes phases.

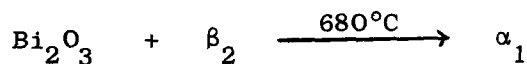
Cette étude permet de proposer le diagramme des phases solides du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CaO}$  (fig. 27) dans l'intervalle de composition  $0 < x < 0,33$ .

Schématiquement, l'évolution peut se résumer de la manière suivante :

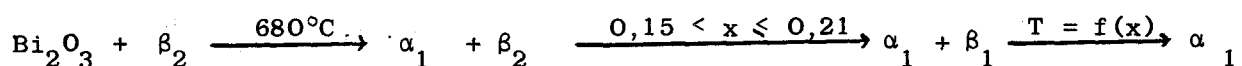
$$\underline{0 < x \leq 0,10}$$



$$\underline{x = 0,11 \text{ (point eutectoïde)}}$$



$$\underline{0,12 \leq x \leq 0,21}$$



$$0,12 \leq x \leq 0,15$$

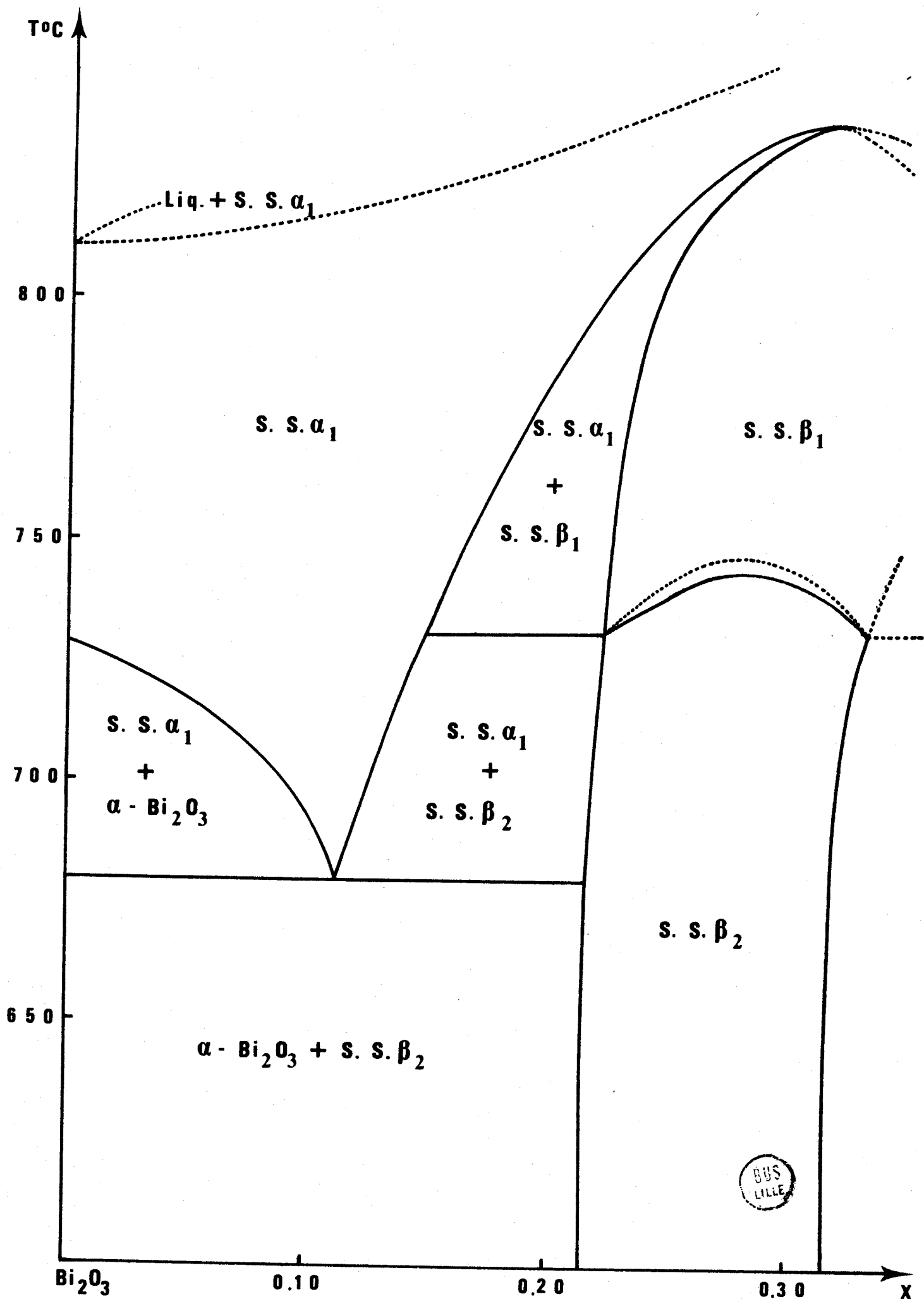
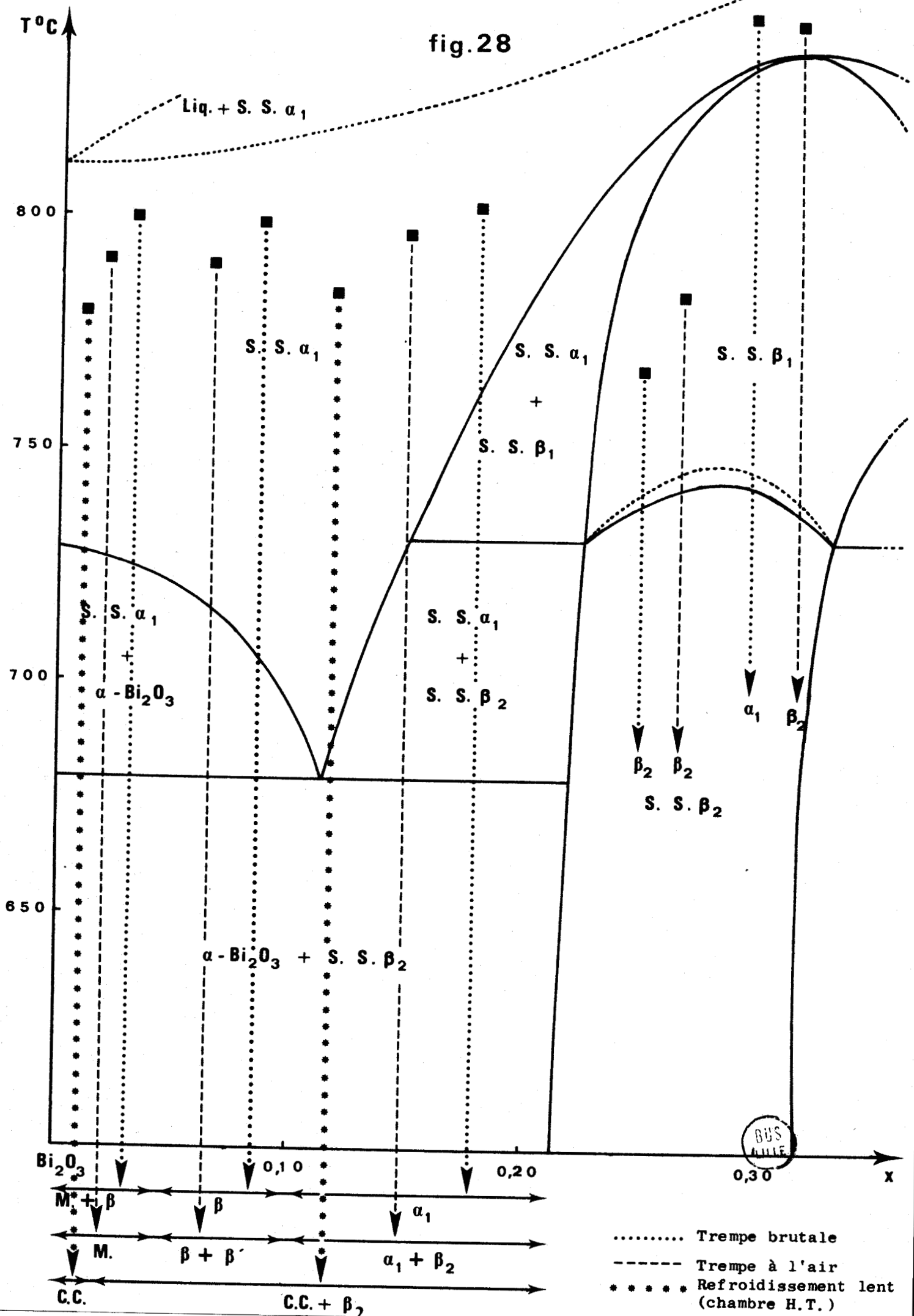
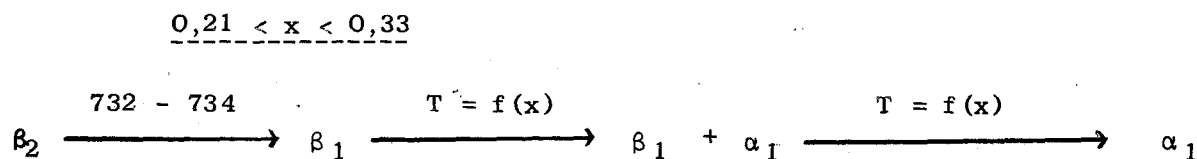


fig. 27

fig.28





Les résultats obtenus lors des différentes trempes sont rassemblés figure 28.

b - Etude du domaine  $0,33 \leq x \leq 0,50$

- Etude par A.T.D. et trempe brutale

L'étude à température constante a permis de mettre en évidence dans ce domaine 2 composés définis de formule  $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$  ( $x = 0,416$ ) et  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  ( $x = 0,50$ ). Elle a montré en outre qu'à partir de  $x = 0,33$ , le domaine devenait biphasé, les réflexions caractéristiques du composé défini  $7 \text{Bi}_2\text{O}_3, 5 \text{CaO}$  apparaissant sur les clichés au côté de celles de  $\beta_2$ .

Les A.T.D. réalisées dans cet intervalle de composition mettent en évidence (fig. 29) :

- Un accident endothermique à température constante ( $732^\circ\text{C}$ ) dont l'intensité diminue lorsque  $x$  croît pour disparaître totalement en  $x = 0,416$ . L'existence de ce phénomène (lié à la présence de  $\beta_2$ ) doit rendre compte de la transformation polymorphique  $\beta_2 \rightarrow \beta_1$  déjà envisagée précédemment. Le domaine étant biphasé, la température de début du phénomène demeure constante. Seules varient en fonction de la composition, les proportions relatives de "  $\beta_2$  limite" et du composé  $7 \text{Bi}_2\text{O}_3, 5 \text{CaO}$ . Des trempes effectuées après ce pic viennent confirmer cette interprétation : en effet, quelle que soit leur brutalité, l'analyse radiocristallographique qui leur fait suite, conduit à l'identification des phases stables à température ambiante, soit  $\beta_2 + 7 \text{Bi}_2\text{O}_3, 5 \text{CaO}$ . Ce résultat ne peut s'interpréter que dans la mesure où le pic à  $732^\circ\text{C}$  rend compte d'une transformation polymorphique de  $\beta_2$ .

- Un deuxième accident endothermique se manifeste également à température constante ( $774^\circ\text{C}$ ) à partir de  $x = 0,33$ . Son intensité très faible pour

cette composition, croît jusqu'en  $x = 0,416$ . Pour cette valeur, elle est maximum. Elle décroît ensuite pour s'annuler en  $x = 0,50$ .

Le maximum d'intensité correspond à la composition  $x = 0,416$  soit  $7 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 5 \text{ CaO}$ . L'existence de ce phénomène thermique est directement liée à la présence de cette phase.

Des trempes à l'air, effectuées après ce pic, permettent de mettre en évidence :

. Pour  $0,33 \leq x < 0,39$  la formation de la solution solide  $\beta_2$ .

. Pour  $0,39 \leq x \leq 0,42$  la présence d'un domaine biphasé  $\alpha_2 + \beta_2$ .

. Pour  $0,42 < x < 0,50$  un domaine biphasé constitué d'  $\alpha_2$  et du composé défini  $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{ CaO}$ .

Pour les mélanges situés dans le domaine  $0,33 \leq x < 0,39$  un maintien de quelques heures à  $765^\circ\text{C}$  provoque l'annulation du pic à  $774^\circ\text{C}$ . Des trempes effectuées à partir de cette température révèlent la présence de la solution solide  $\beta_2$  pure, caractérisant ainsi une extension du domaine de  $\beta_1$ . La limite passe de  $x = 0,32$  à  $732^\circ\text{C}$  à  $x = 0,39$  à  $774^\circ\text{C}$ . Une série de trempes effectuées entre ces deux températures confirme cette évolution et permet la détermination précise des frontières de son domaine d'existence.

Cette évolution se confirme lors du maintien quelques heures à température constante des mélanges de compositions comprises entre  $0,39 \leq x < 0,429$ . En effet, l'analyse radiocristallographique des produits trempés à l'air montre une diminution de l'intensité relative des réflexions dues au composé  $7 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 5 \text{ CaO}$  vis-à-vis de celles relevées sur les clichés obtenus à partir des mêmes mélanges trempés à  $700^\circ\text{C}$ .

La persistance, à  $774^\circ\text{C}$  du phénomène endothermique caractérisant la décomposition de la phase  $7 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 5 \text{ CaO}$  montre que la réaction entre ce composé et  $\beta_1$  reste relativement lente.

Un recuit prolongé à  $700^\circ\text{C}$  de la solution solide  $\beta_2$ , obtenue par trempe de  $\beta_1$  dans ce domaine conduit à un mélange biphasé  $\beta_2 + 7 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 5 \text{ CaO}$ .

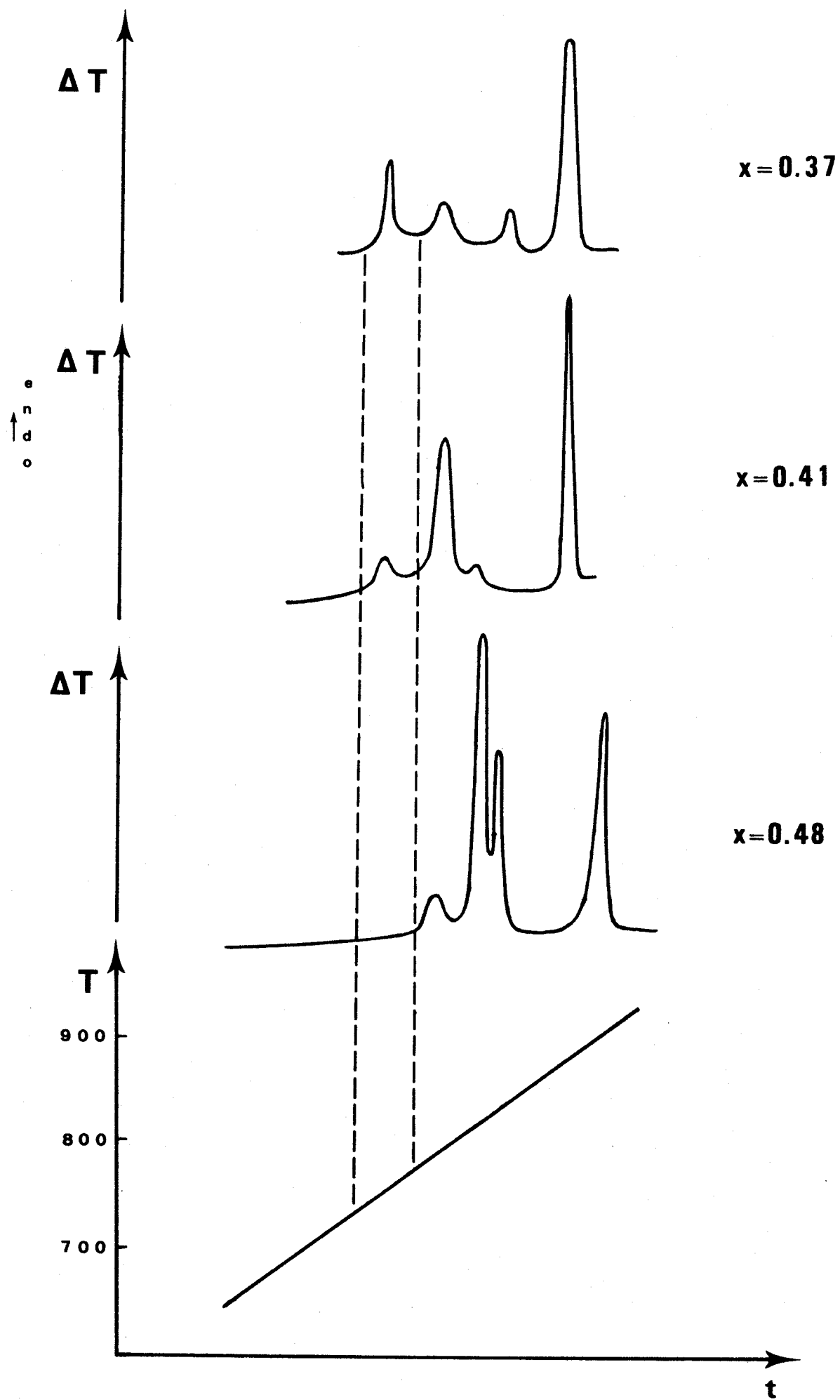


fig. 29



La présence de deux domaines biphasés de nature différente  $\beta_2 + \alpha_2$  et  $\alpha_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CaO}$  encadrant la valeur  $x = 0,42$  laisse supposer l'existence d'un composé défini. En fait, l'étude préliminaire à température constante a montré qu'aux températures supérieures la phase  $\alpha_2$  présentait les caractéristiques d'une solution solide et que la composition 0,42 correspondait en fait à un eutectoïde. Des trempes à l'air, effectuées dans ce domaine, permettent de vérifier l'existence de ce dernier et d'en confirmer la composition.

Une série de trempes brutales réalisées à partir de la température de début de pic (774°C) permet de mettre en évidence une transformation masquée à l'A.T.D. par la largeur du pic. 774°C correspond bien à la décomposition de  $7 \text{Bi}_2\text{O}_3, 5 \text{CaO}$ , mais contrairement à ce qu'indiquaient les différentes trempes réalisées au terme du pic, cette étape conduit à un mélange biphasé  $\beta_2 + \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CaO}$ . Ce domaine, extrêmement restreint en température, s'étend sur une dizaine de degrés.

A partir de 784°C, le schéma décrit précédemment se vérifie, c'est-à-dire deux domaines biphasés de nature différente de part et d'autre de la composition  $x = 0,42$ .

Une autre modification importante se manifeste lors de l'étude par trempe à l'azote liquide : la phase  $\alpha_2$  est remplacée dans tous les domaines où elle se manifestait par une autre phase que nous noterons  $\alpha'_2$  (fig. 30). Il apparaît qu' $\alpha_2$  est en fait une forme métastable.

#### Remarque

A partir de 774°C, l'existence, pour  $0,39 < x < 0,50$ , d'un petit domaine biphasé constitué de  $\beta_2$  et du composé  $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CaO}$  permet d'expliquer certaines anomalies observées sur les courbes d'analyse thermique différentielle. En effet, à partir de  $x = 0,39$  deux très petits pics se dessinent respectivement à 800 et 820°C. L'expérience montre qu'ils sont liés à l'existence du composé  $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CaO}$ . La formation de ce dernier dès 774°C et sa particulière stabilité permettent d'expliquer ces phénomènes. En effet, sa cinétique de décomposition étant très faible, des traces persistent dans le domaine  $0,39 < x < 0,42$  ce qui entraîne des perturbations dans les phénomènes thermiques observés. Un recuit de plusieurs heures à 790°C permet d'atteindre l'équilibre ; il s'accompagne de la disparition de ces deux pics dans la zone considérée.

Après le second pic, l'évolution thermique des échantillons diffère sensiblement suivant qu'ils se situent avant ou après  $x = 0,42$ , ce qui nécessite donc un examen particulier de chaque domaine :

$$\underline{0,33 \leq x < 0,42}$$

Un dernier accident se manifeste avant la fusion. Sa température variable avec la composition, diminue quand  $x$  augmente. Elle passe de  $834^{\circ}\text{C}$  pour  $x = 0,33$  à  $804^{\circ}\text{C}$  pour  $x = 0,41$ .

Différentes trempes à l'air effectuées entre ce pic et la fusion mettent en évidence un domaine biphasé  $\alpha_2 + \beta_2$ .

Une série de trempes brutales réalisées dans ce même intervalle montrent :

- pour  $0,33 \leq x < 0,39$  l'existence d'un étroit domaine biphasé  $\beta_2 + \alpha'_2$  séparant les deux solutions solides  $\beta_2$  et  $\alpha'_2$ .

- pour  $0,39 \leq x < 0,42$  un domaine monophasé constitué de la solution solide  $\alpha'_2$  pure. Celle-ci apparaît comme la forme stable à haute température,  $\alpha_2$  étant une forme métastable.

$$\underline{0,42 \leq x \leq 0,43}$$

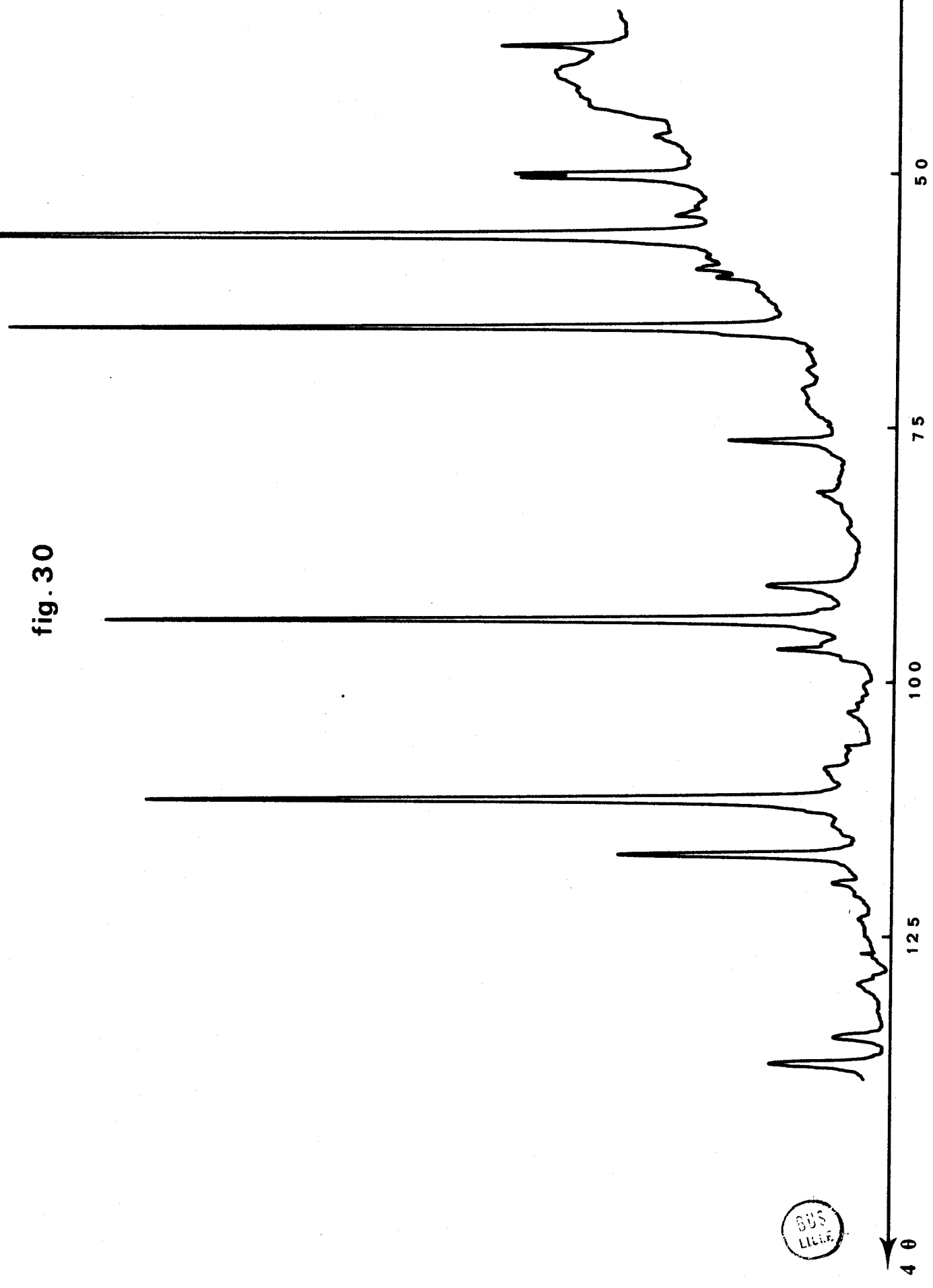
Un recuit prolongé effectué à  $790^{\circ}\text{C}$ , suivi d'une montée programmée en température ne met en évidence aucun phénomène thermique en dehors de celui caractérisant la fusion. En l'absence de recuit préalable, deux pics endothermiques se manifestent, liés à la présence du composé  $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CaO}$ . La vitesse de chauffe élevée, jointe à la cinétique lente de la réaction  $\beta_1 + \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CaO} \rightarrow \alpha'_2$  expliquent la persistance des effets thermiques au-delà des limites attendues.

$$\underline{0,44 \leq x \leq 0,50}$$

Dans ce domaine un pic endothermique apparaît à  $800^{\circ}\text{C}$ . Son intensité croît avec la teneur en  $\text{CaO}$ . Elle passe par un maximum pour  $x = 0,50$ , puis décroît jusqu'en  $x = 0,583$ , valeur pour laquelle elle s'annule.

Des trempes à l'air, effectuées sur les mélanges examinés par A.T.D., permettent de mettre en évidence après ce pic un domaine biphasé constitué de

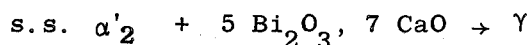
fig. 30



BUS  
LILLER

la solution solide  $\alpha_2$  et du composé  $5 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$ . Ce phénomène thermique rend donc compte de la décomposition du composé  $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CaO}$ . Une trempe plus brutale conduit à un mélange d' $\alpha'_2$  et de  $5 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$ .

Un dernier accident thermique se manifeste à  $820^\circ\text{C}$ . Son intensité devient maximum en  $x = 0,50$ . Il rend compte de la formation d'une nouvelle phase notée " $\gamma$ ". Elle résulte de la réaction à l'état solide :



et s'obtient pure en  $x = 0,50$ .

Des trempes à l'air réalisées après ce pic mettent en évidence pour  $x < 0,50$ , l'existence d'un domaine biphasé  $\alpha_2 + \gamma$ . Une série de trempes brutales réalisées dans ce même intervalle de concentration permet de préciser les limites de ce domaine biphasé. La limite inférieure passe de  $x = 0,45$  pour  $820^\circ\text{C}$  à  $x = 0,43$  pour  $860^\circ\text{C}$ . Elle est donc pratiquement verticale, ce qui explique que pour les compositions  $0,42$  et  $0,43$  l'entrée dans ce domaine reste imperceptible par A.T.D., la quantité de  $\gamma$  formée demeurant trop faible pour créer un effet thermique décelable.

### Conclusion

Cette étude par A.T.D. permet la mise en évidence des transformations qui affectent les divers échantillons. L'étude par trempe qui lui est associée, conduit à une détermination précise des domaines d'existence des différentes phases.

L'analyse radiocristallographique à haute température qui lui fait suite, va permettre de confirmer et de préciser les résultats obtenus.

#### - Etude par diffractométrie X à haute température

Un grand nombre d'investigations ayant été réalisées par cette méthode, nous ne rapporterons dans ce mémoire qu'un échantillonnage significatif de ces manipulations.

$$\underline{x = 0,37}$$

A basse température, ce mélange est biphasé et constitué de  $\beta_2$  et du composé défini  $7 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 5 \text{ CaO}$ . L'échantillon, analysé par D.X.H.T., subit un chauffage de  $640^\circ\text{C}$  à  $854^\circ\text{C}$ . Le programme du four est fixé à  $5,3^\circ\text{C/h.}$ , vitesse suffisamment lente pour assurer un bon établissement de l'équilibre. \*

Dans ces conditions, il est possible de mettre en évidence :

- la transformation  $\beta_2 \rightarrow \beta_1$  vers 735°C. A partir de cette température, l'intensité des réflexions du composé  $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$  s'atténue pour disparaître totalement vers 765°C.
- L'homogénéité du domaine monophasé  $\beta_1$  entre 765 et 810°C.
- A partir de 810°C, la matérialisation des réflexions caractéristiques de la solution solide  $\alpha_1$  accompagnant une diminution progressive de l'intensité des raies de  $\beta_1$  qui disparaissent totalement à 830°C.

$$\underline{x = 0,41}$$

Si la nature des phases initiales n'est pas affectée et se constitue toujours d'un mélange biphasé  $\beta_2 + 7 \text{Bi}_2\text{O}_3, 5 \text{CaO}$ , l'évolution en fonction de la température diffère notablement de la précédente. Un chauffage réalisé de 618°C jusque 866°C à une vitesse de 6,2°C/h., permet d'observer les phénomènes suivants :

- Vers 730°C, la transformation  $\beta_2 \rightarrow \beta_1$
- Dès 770°C, apparaissent, presque imperceptibles, les réflexions du composé  $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CaO}$ . Cette évolution s'accompagne d'une brusque augmentation de l'intensité des raies de  $\beta_1$ .
- A partir de 785°C, le domaine demeure biphasé mais il se constitue dès lors d'un mélange de  $\beta_1$  et de  $\alpha'_2$ .
- A 806°C, les réflexions de  $\beta_1$  disparaissent à leur tour ne laissant subsister jusqu'à la fusion que les réflexions caractérisant  $\alpha_1$  (les raies de faible intensité différenciant  $\alpha'_2$  d' $\alpha_1$  disparaissent en même temps que  $\beta_1$ .)

$$\underline{x = 0,416}$$

Cette composition correspond à celle du composé défini  $7 \text{Bi}_2\text{O}_3, 5 \text{CaO}$ . L'étude par D.X.H.T. effectuée de 698°C à 862°C à la vitesse de 4,1°C/h. permet de mettre en évidence les transformations suivantes :

- A 774°C, les réflexions caractéristiques du composé  $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$  disparaissent tandis que se visualisent les spectres de  $\beta_1$  et de  $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CaO}$ .
- A 790°C, les raies de  $\alpha'_2$  se substituent au système précédent, le domaine devient alors monophasé.

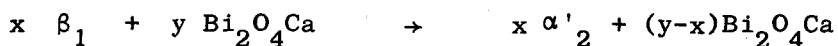
- Vers 815°C, les raies de faible intensité différentiant  $\alpha'_2$  de  $\alpha_1$  disparaissent,  $\alpha_1$  demeure seule présente jusqu'au voisinage de la fusion. Quelques degrés avant celle-ci apparaît, très faiblement, le système de raies caractérisant  $\gamma$ .

$$\underline{x = 0,45}$$

Cette composition correspond initialement au domaine biphasé  $7 \text{ Bi}_2\text{O}_3$ ,  $5 \text{ CaO}$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ . Le spectre d'un tel mélange, réalisé entre 694°C et 862°C avec une programmation de 4,2°C/h. met en évidence les transformations suivantes :

- A 774°C, les réflexions caractérisant le composé  $7 \text{ Bi}_2\text{O}_3$ ,  $5 \text{ CaO}$  disparaissent. Elles laissent place au spectre de la phase  $\beta_1$ .

- Vers 785°C, les raies de la solution solide  $\alpha'_2$  se substituent à celles de  $\beta_1$ . Toutefois la réaction à l'état solide :



s'effectuant assez difficilement, les réflexions caractéristiques de  $\beta_1$  demeurent présentes sur les clichés jusqu'à 800°C. A cette température, les raies des différentes phases en présence disparaissent pour ne laisser subsister que celles caractérisant le domaine monophasé de la solution solide  $\alpha'_2$ .

- Vers 835°C, le système redevient biphasé, le spectre caractérisant la solution solide  $\gamma$  apparaît en effet à cette température tandis que s'estompent simultanément les raies de faible intensité différentiant  $\alpha'_2$  de  $\alpha_1$ . Ce domaine biphasé s'étend jusqu'à la fusion.

$$\underline{x = 0,48}$$

Les échantillons de départ se constituent d'un mélange des deux composés  $7 \text{ Bi}_2\text{O}_3$ ,  $5 \text{ CaO}$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ . Jusqu'à 800°C, l'évolution reste la même qu'en  $x = 0,45$ . A cette température, les réflexions du composé  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  disparaissent tandis que s'affirme le spectre caractérisant le composé défini  $5 \text{ Bi}_2\text{O}_3$ ,  $7 \text{ CaO}$ . Le domaine biphasé se compose alors d' $\alpha'_2$  et du composé  $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_7\text{O}_{22}$ . L'intervalle de stabilité demeure très restreint. Dès 820°C, le

spectre de  $5 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$  s'estompe alors que s'affirme celui de la solution solide  $\gamma$ . Simultanément  $\alpha_1$  se substitue à  $\alpha_2'$ . Ce domaine biphasé  $\alpha_1 + \gamma$  persiste jusqu'à la fusion.

$$\underline{x = 0,50}$$

Cette valeur correspond au composé défini  $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CaO}$ . Ses réflexions caractéristiques figurent seules sur les clichés jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ . A cette température, elles disparaissent brutalement et sont remplacées par deux systèmes de raies caractérisant respectivement la phase  $\alpha_2'$  et le composé  $5 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$ . Ce domaine biphasé s'étend jusqu'à  $820^\circ\text{C}$ . Au-delà, le domaine redevient monophasé, caractérisé par la présence de la solution solide  $\gamma$ .

### Conclusion

L'analyse radiocristallographique à haute température permet de mettre en évidence la décomposition du composé défini  $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$  à  $774^\circ\text{C}$  et celle de  $\text{Bi}_2\text{O}_4\text{Ca}$  à  $800^\circ\text{C}$ . Elle permet en outre de préciser et d'interpréter les résultats obtenus par A.T.D. et par trempes.

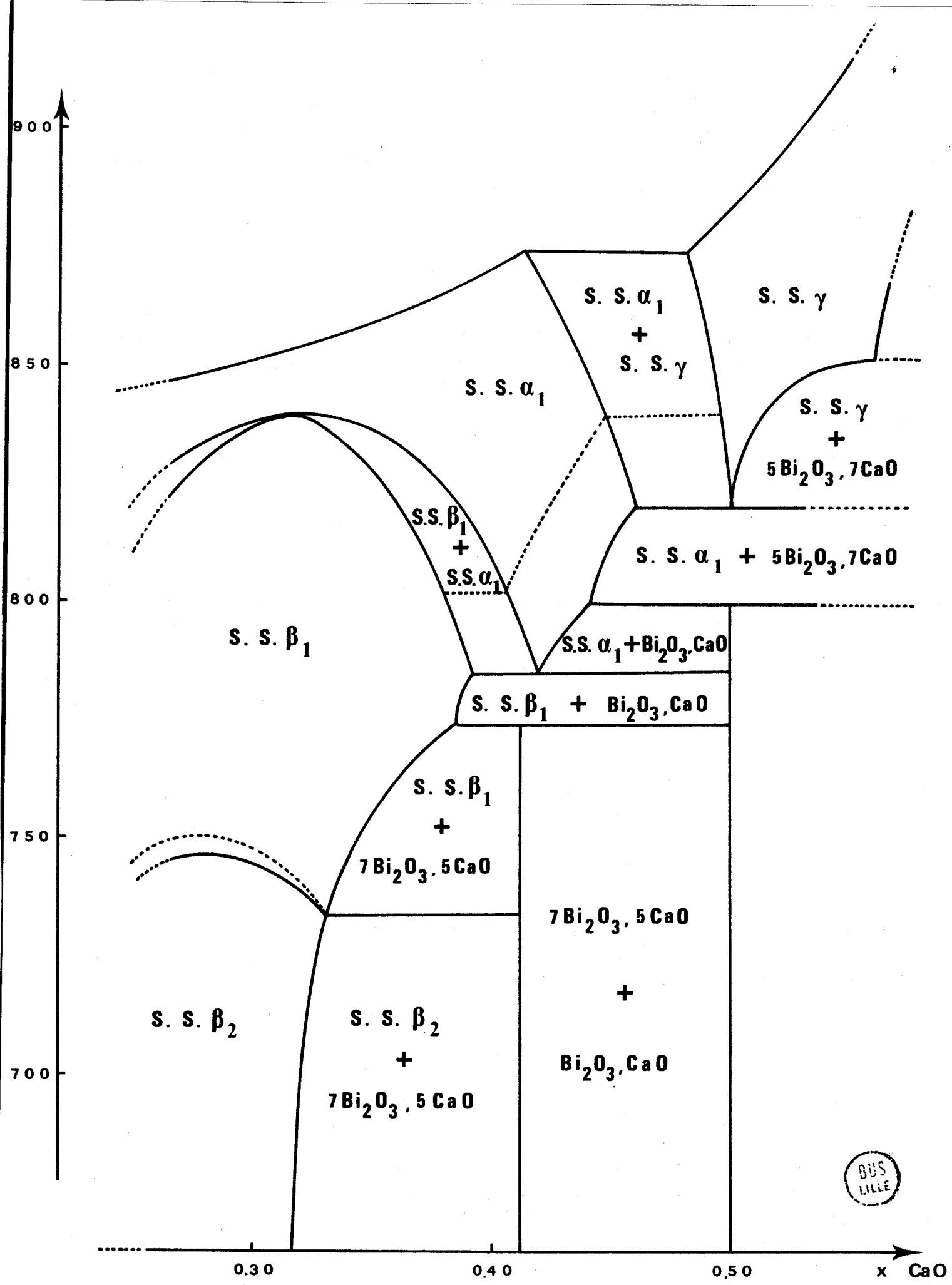
### Résumé et conclusions

L'étude de l'intervalle  $0,33 < x < 0,50$  montre l'existence de deux composés définis ( $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$  et  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$ ) et permet de préciser leur évolution ainsi que celle des différentes phases résultant de leur décomposition. Elle met en évidence :

. Une phase  $\alpha_2'$  qui dérive vraisemblablement de  $\alpha_1$  par établissement d'un ordre à grande distance. Son domaine de stabilité se limite aux "basses températures". Au chauffage la "surstructure" disparaît, conduisant à la phase  $\alpha_1$ . La température de transformation varie avec la composition.

. Une phase dénommée  $\gamma$  dont le spectre de poudre s'indexe aisément dans un système cubique, réseau de Bravais centré. Sa limite inférieure évolue peu en fonction de la température. Elle se forme au-dessus de  $820^\circ\text{C}$  pour  $x = 0,50$  et au-dessus de  $860^\circ\text{C}$  pour  $x = 0,49$ .

L'ensemble des résultats obtenus permet d'établir le diagramme des phases solides du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CaO}$  dans l'intervalle de composition  $x = 0,33, 0,50$  (fig. 31). La figure 32 représente les résultats obtenus par trempe des phases de haute température. Les tableaux (II) et (III) rassemblent les données relatives aux spectres de poudre des composés.

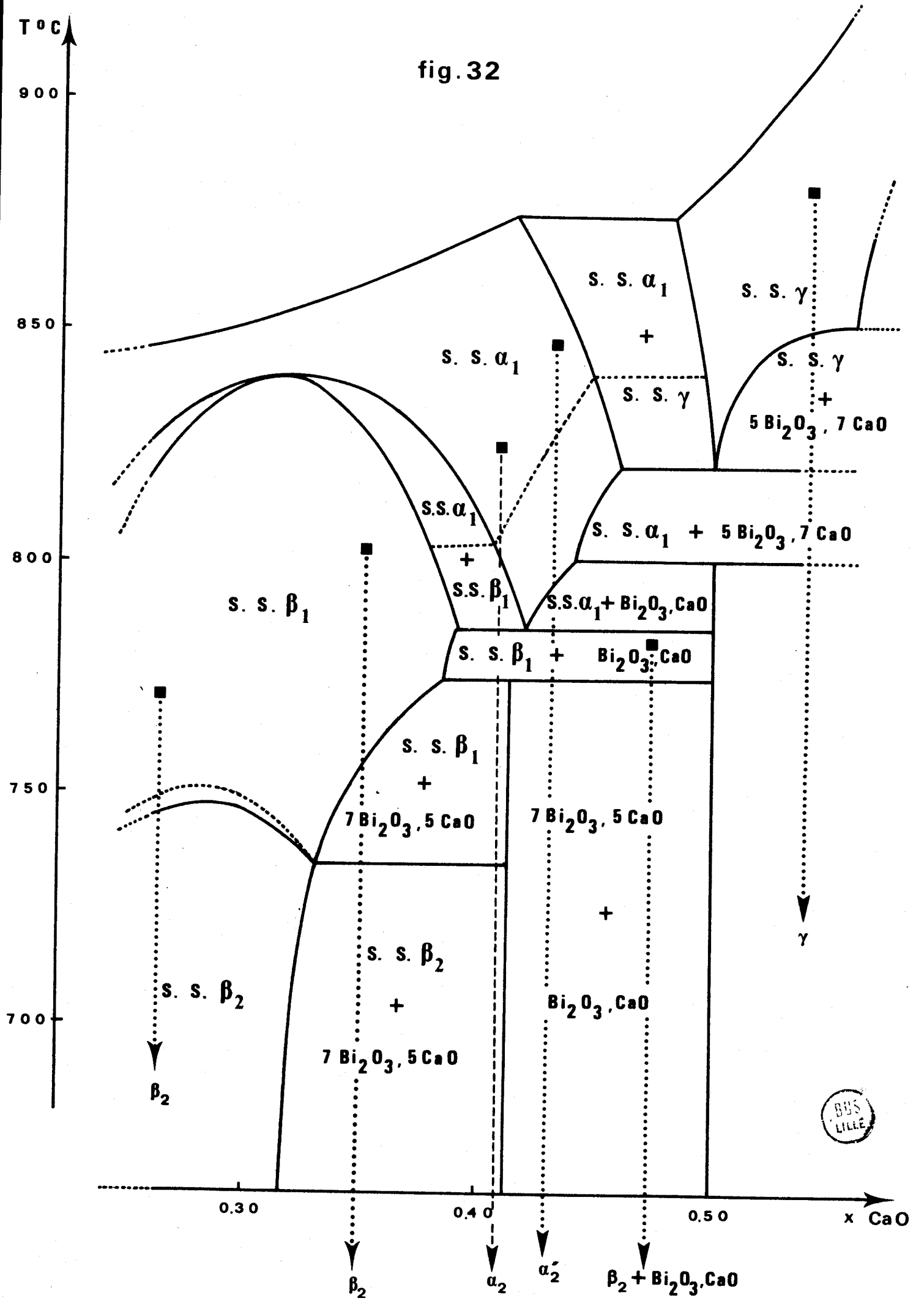


BUS  
LILLE

fig. 31



fig. 32



$2 \theta \text{ Cu K}\alpha_1$	d	I	$2 \theta \text{ CuK}\alpha_1$	d	I
9,05	9,763	f	41,40	2,179	f
9,95	8,882	Mf	42,15	2,142	f
19,77	4,486	Mf	43,87	2,062	Mf
20,82	4,262	f	43,32	2,042	Tf
24,40	3,645	Mf	44,87	2,018	Mf
24,65	3,608	Tf	45,05	2,011	f
25,35	3,510	Mf	45,75	1,981	f
25,82	3,447	Mf	46,00	1,971	Tf
26,27	3,389	f	46,60	1,947	Tf
26,45	3,367	Mf	46,90	1,935	MF
27,95	3,189	F	47,62	1,908	Mf
28,80	3,097	F	48,22	1,885	Mf
29,00	3,076	F	48,47	1,876	Mf
29,37	3,038	F	48,95	1,859	Mf
29,90	2,985	Mf	55,30	1,660	Mf
30,37	2,940	Mf	55,65	1,650	Mf
31,12	2,870	f	56,02	1,640	Mf
33,22	2,694	F	56,50	1,627	Mf
33,57	2,667	MF	56,82	1,619	Mf
37,77	2,379	f	57,15	1,610	Mf
37,95	2,369	Tf	57,75	1,595	MF
38,70	2,325	Tf	59,60	1,550	Mf
39,20	2,296	Tf	60,00	1,540	Mf
39,72	2,267	Tf	60,82	1,521	Mf
40,62	2,219	Tf	69,75	1,347	Mf



TABLEAU II

Spectre Debye-Scherrer de  $7 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 5 \text{ CaO}$ .

$2 \theta K\alpha_1$	d	I	$2 \theta K\alpha_1$	d	I
10,02	8,815	Mf	32,75	2,732	MF
10,67	8,280	Mf	33,27	2,690	F
14,90	5,940	MF	33,75	2,653	f
15,37	5,758	f	35,82	2,504	MF
16,90	5,241	f	37,07	2,422	f
17,72	4,999	Mf	37,75	2,381	Tf
18,82	4,709	Mf	38,60	2,330	Mf
20,12	4,408	Mf	38,90	2,313	Mf
23,50	3,782	F	40,27	2,237	Mf
23,72	3,747	Mf	40,50	2,225	Mf
24,82	3,583	f	40,87	2,205	f
26,10	3,411	Mf	42,00	2,149	f
26,70	3,335	Tf	42,70	2,115	Mf
26,87	3,314	Mf	43,95	2,058	Mf
27,40	3,252	MF	44,45	2,036	Mf
27,67	3,220	f	45,25	2,002	f
28,05	3,178	Mf	45,57	1,988	Mf
28,37	3,142	TF	46,70	1,943	Mf
29,07	3,068	Mf	47,25	1,922	MF
30,02	2,973	F	47,80	1,901	mf
30,42	2,935	MF	48,15	1,888	MF
31,52	2,835	f	49,07	1,854	MF
31,92	2,800	Mf			

TABLEAU III

Spectre Debye-Scherrer de  $Bi_2O_3$ , CaO



c - Etude du domaine  $0,50 < x \leq 1$

Dans ce domaine, l'étude à température constante permet la mise en évidence de deux composés définis :

- l'un de formule  $5 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$  ( $x = 0,583$ )
- l'autre pour  $x = 0,70$  de formule  $3 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$ .

Etude par analyse thermique différentielle et trempe

Les diagrammes d'analyse thermique différentielle effectués dans cette zone de composition (fig. 33) font apparaître :

. Un premier pic endothermique à  $800^\circ\text{C}$ . Son intensité, maximale pour  $x = 0,50$ , devient nulle pour  $x = 0,583$ . Les trempes réalisées après le pic montrent qu'il correspond à la décomposition de  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$ . Il conduit à un domaine biphasé constitué de la solution solide limite  $\alpha'_2$  et du composé  $5 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$ .

. Un deuxième événement endothermique, intervenant à  $820^\circ\text{C}$ . Le maximum d'intensité se situe également en  $x = 0,50$ . Une étude systématique par trempe met en évidence la présence de deux domaines biphasés de natures différentes de part et d'autre de cette composition. Il s'agit d'un mélange  $\alpha_2 + \gamma$  pour  $x < 0,50$  et de  $\gamma + 5 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$  pour  $x > 0,50$ .

En  $x = 0,50$ , la phase  $\gamma$  apparaît pure. Toutefois lorsque les trempes sont effectuées à température un peu plus élevée ( $845^\circ\text{C}$ ) le domaine d'existence de  $\gamma$  s'élargit notablement montrant qu'il s'agit d'une solution solide, dont le pic traduit la formation. La composition  $x = 0,50$  à  $820^\circ\text{C}$  correspond à un mélange eutectoïde.

. Un pic endothermique à  $850^\circ\text{C}$ . Il se manifeste dès  $x = 0,51$ . Son intensité passe par un maximum en  $x = 0,583$ . Il disparaît totalement en  $x = 0,70$ . Pour  $x = 0,51$ , la température de décrochement est de  $840^\circ\text{C}$ . Elle croît ensuite avec  $x$  pour atteindre  $850^\circ\text{C}$  en  $0,55$ . A partir de cette composition elle demeure rigoureusement constante jusqu'en  $x = 0,70$ . Cet événement thermique traduit la décomposition de la phase  $5 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$ . L'étude par trempe montre qu'elle conduit à un mélange de la solution solide  $\gamma$  et du composé  $3 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$ .

. Un autre pic endothermique se matérialise pour  $x = 0,61$  à  $930^{\circ}\text{C}$ . Son intensité, maximale pour  $x = 0,70$ , diminue pour finalement s'annuler en  $x = 1$ . Il correspond à la décomposition de  $3 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$  en un mélange biphasé constitué de la solution solide  $\gamma$  et de  $\text{CaO}$ .

. Un dernier pic endothermique le suit immédiatement. Il est perceptible à partir de  $x = 0,63$  et a lieu à température constante ( $950^{\circ}\text{C}$ ). Il correspond vraisemblablement à la traversée du solidus du système dans ce domaine, les produits recueillis après le pic étant toujours partiellement fondus, aucune autre transformation ne pouvant être mise en évidence.

### Conclusion

L'étude par A.T.D. associée à des investigations par trempe permet d'explicitier les phénomènes mis en évidence dans ce domaine de concentration. Une étude par D.X.H.T. de quelques mélanges caractéristiques s'avère nécessaire pour confirmer et préciser les résultats obtenus.

### Etude par D.X.H.T.

$$\underline{\underline{x = 0,55}}$$

Pour cette valeur de la fraction molaire en oxyde de calcium, le produit de départ est constitué d'un mélange des deux composés  $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CaO}$  et  $5 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$ . L'échantillon est chauffé entre  $756^{\circ}\text{C}$  et  $932^{\circ}\text{C}$  à la vitesse de  $4,4^{\circ}\text{C/h}$ . Le cliché réalisé met en évidence :

- Vers  $800^{\circ}\text{C}$  la disparition des réflexions caractéristiques du composé  $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CaO}$  auxquelles se substituent celles de la solution solide  $\alpha'_2$ . Simultanément l'intensité relative des réflexions caractérisant le composé  $5 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$  se renforce. Cette étape correspond donc à la décomposition du composé  $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CaO}$  en un mélange biphasé  $\alpha'_2 + 5 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$ .

- Vers  $820^{\circ}\text{C}$ , l'intensité des réflexions caractérisant la solution solide  $\alpha'_2$  diminue fortement tandis que s'affirment les raies de la solution solide  $\gamma$ . La présence simultanée de 3 phases montre que la réaction  $\alpha'_2 + 5 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO} \rightarrow \gamma$  s'effectue difficilement. Les réflexions dues à  $\alpha'_2$  s'affaiblissent progressivement pour ne disparaître totalement qu'au niveau du palier de décomposition de  $5 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$ .

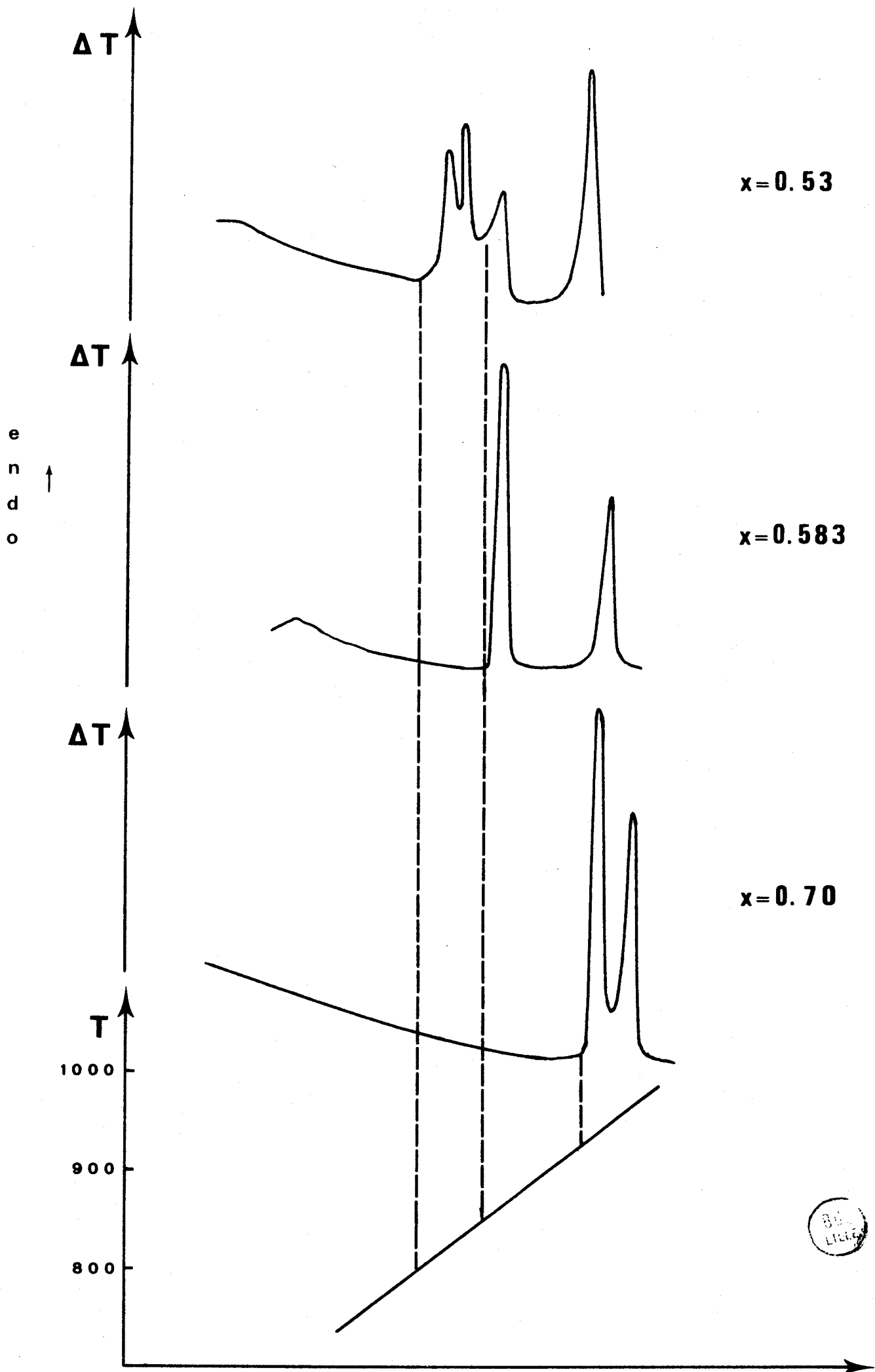
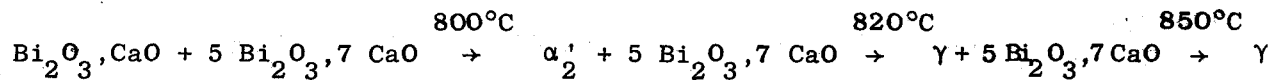


fig. 33



- A partir de 850°C et jusqu'à la température de fusion, les réflexions caractérisant la solution solide  $\gamma$ , demeurent seules présentes. Il faut noter que dans le domaine biphasé les réflexions caractéristiques de  $\gamma$  évoluent avec la température de manière sensible vers les grands angles. Par contre, le déplacement progressif cesse lors de l'entrée dans le domaine monophasé.

En résumé, les phénomènes affectant un échantillon  $x = 0,55$  peuvent se schématiser de la manière suivante :



$$\underline{\underline{x = 0,583}}$$

Cette fraction molaire correspond au composé  $5 \text{Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{CaO}$  pur. Le spectre de diffraction haute température confirme sa décomposition à 850°C. A cette température apparaissent les réflexions caractéristiques de la solution solide  $\gamma$  et celles, extrêmement faibles à cette composition, du composé  $3 \text{Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{CaO}$ . A partir de 900°C les réflexions de  $\gamma$  subsistent seules jusqu'à la fusion.

$$\underline{\underline{x = 0,65}}$$

Le produit initial est constitué d'un mélange des deux composés définis  $5 \text{Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{CaO}$  et  $3 \text{Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{CaO}$ . Le cliché de D.X.H.T. met en évidence vers 850°C la disparition des réflexions du composé  $5 \text{Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{CaO}$ . Aux raies caractéristiques de ce composé se substituent celles de la solution solide  $\gamma$ . Le domaine est alors biphasé et constitué de  $\gamma$  et de  $3 \text{Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{CaO}$ . Lorsque la température continue à s'élever, les réflexions caractéristiques de  $\gamma$  subissent une forte évolution vers les grands angles, qui s'accompagne d'une augmentation notable de leur intensité relative. Ces deux phénomènes traduisent une forte inclinaison de la limite de la solution solide.

Vers 930°C les raies du composé défini disparaissent tandis que se manifestent très faiblement celles de  $\text{CaO}$ . La fusion commence vers 950°C.

$$\underline{\underline{x = 0,70}}$$

Les proportions sont celles du composé défini  $3 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$ . La diffractométrie X à haute température montre qu'il se décompose à  $930^\circ\text{C}$  en un mélange de solution solide  $\gamma$  et de  $\text{CaO}$ . Aucune modification n'affecte plus l'échantillon jusqu'à la fusion qui débute à  $950^\circ\text{C}$ .

$$\underline{\underline{x = 0,85}}$$

La produit initial, biphasé, se constitue d'un mélange de  $3 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$  et de  $\text{CaO}$ . Le spectre de diffraction X enregistré entre  $845$  et  $990^\circ\text{C}$  confirme la décomposition de  $3 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$  à  $930^\circ\text{C}$  et l'apparition d'un domaine biphasé formé de la solution solide  $\gamma$  et de  $\text{CaO}$ .

Vers  $950^\circ\text{C}$  les réflexions dues à  $\gamma$  s'annulent à leur tour. L'examen du produit traduit un début de fusion. Cette température correspond donc au passage dans un domaine biphasé  $\text{CaO} + \text{liquide}$ .

L'analyse d'échantillons plus riches en oxyde de calcium manifeste un processus d'évolution analogue. Seule l'intensité relative des spectres des constituants évolue proportionnellement au rapport des composants.

### Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus par D.X.H.T. permet de confirmer ceux obtenus précédemment. Ils montrent en particulier que dans cet intervalle toutes les phases d'équilibre peuvent être trempées et qu'il n'existe pas de forme métastable de la solution solide  $\gamma$ .

La figure 34 propose, à partir des résultats obtenus, une représentation d'un diagramme des phases solides du système dans l'intervalle  $x = 0,5-1$ .

Les tableaux IV et V rassemblent les données relatives aux spectres de poudre des composés  $5 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$  et  $3 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$ .



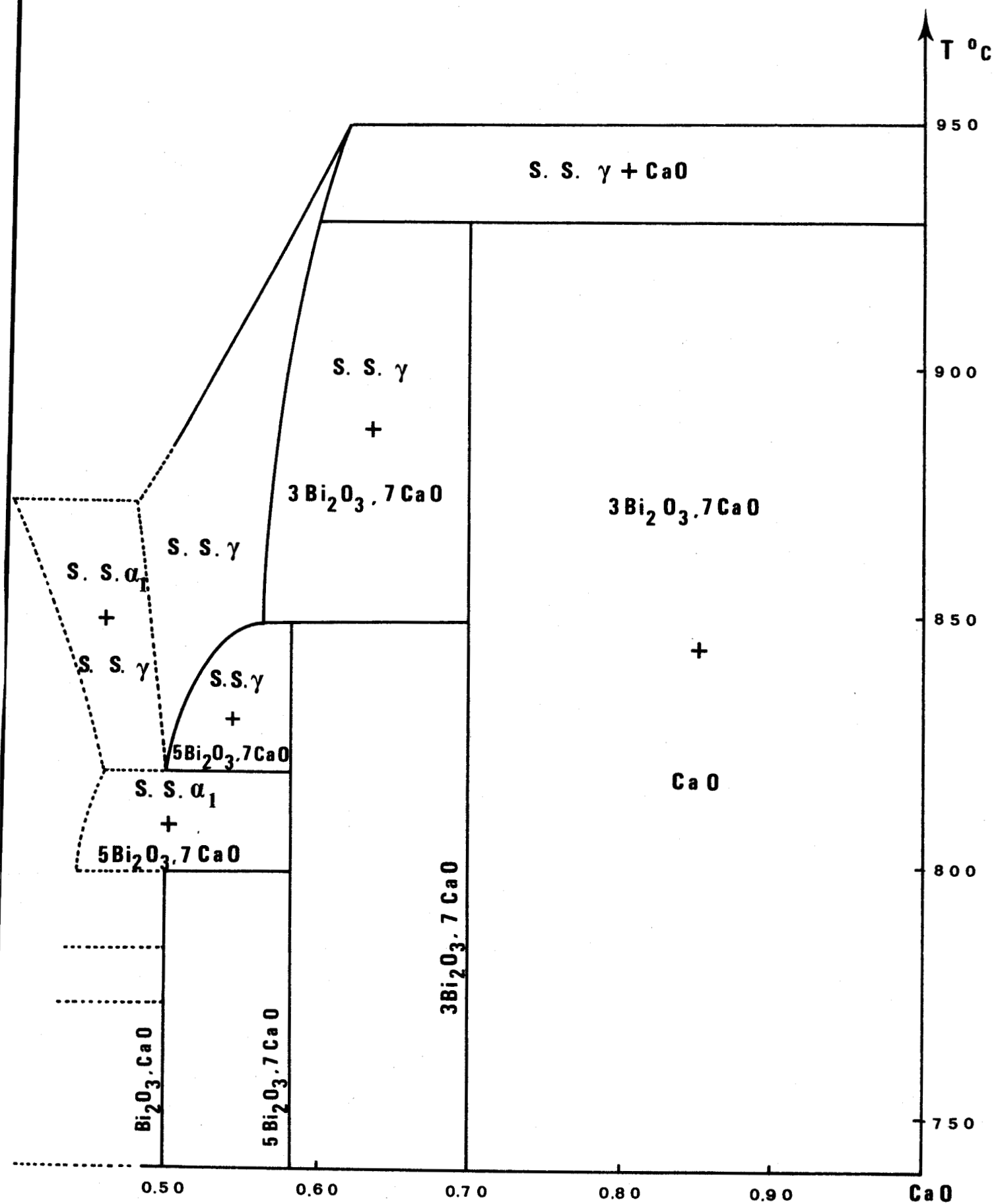


fig. 34



$2 \theta \text{ K}\alpha_1$	d	I	$2 \theta \text{ K}\alpha_1$	d	I
10,17	8,686	MF	44,65	2,027	F
15,75	5,621	Mf	46,97	1,932	Mf
20,45	4,339	f	48,60	1,871	Mf
21,42	4,143	F	50,50	1,805	MF
24,62	3,612	f	50,75	1,797	MF
26,70	3,335	f	52,17	1,751	MF
29,35	3,040	TF	52,70	1,735	Mf
29,80	2,995	TF	53,00	1,726	MF
30,10	2,966	F	53,27	1,717	MF
31,85	2,807	Mf	55,50	1,654	Mf
32,22	2,775	F	56,20	1,635	F
36,65	2,449	f	58,52	1,575	Tf
39,90	2,257	MF	59,70	1,547	MF
40,67	2,216	Mf	59,92	1,542	Mf
41,60	2,169	MF			

TABLEAU IV

Spectre Debye-Scherrer de  $5 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO}$ .



2 $\theta$ CuK $\alpha_1$	d	I	2 $\theta$ CuK $\alpha_1$	d	I
9,50	9,301	f	31,70	2,820	MF
10,32	8,560	Mf	32,32	2,767	Mf
11,22	7,875	Mf	33,02	2,710	f
12,30	7,189	f	33,77	2,651	f
12,95	6,830	f	35,35	2,536	Mf
17,60	5,034	f	35,60	2,519	f
17,85	4,964	tf	35,87	2,500	Tf
18,92	4,685	f	36,02	2,490	Tf
19,25	4,606	Mf	36,45	2,462	f
20,22	4,386	f	37,50	2,396	f
20,57	4,313	f	37,77	2,379	f
21,10	4,206	Mf	38,35	2,345	f
21,40	4,148	Mf	38,87	2,314	Tf
22,40	3,965	Mf	39,20	2,296	Mf
22,55	3,939	Mf	39,55	2,276	Mf
22,80	3,896	Mf	39,77	2,264	Mf
23,35	3,806	Mf	40,00	2,252	Tf
24,17	3,678	Mf	41,05	2,196	f
25,35	3,510	f	41,80	2,159	Tf
25,62	3,473	f	42,05	2,146	f
25,95	3,430	Tf	42,62	2,119	f
26,57	3,351	f	43,15	2,094	Tf
26,85	3,317	Mf	44,25	2,045	MF
27,00	3,299	Tf	44,80	2,021	f
27,12	3,284	f	45,17	2,005	f
27,30	3,263	f	45,37	1,997	Tf
27,57	3,231	f	45,77	1,980	Mf
27,85	3,200	f	49,60	1,836	f
28,50	3,129	Mf	50,17	1,816	Mf
28,90	3,086	MF	50,62	1,801	Mf
29,95	2,980	F	51,20	1,782	MF
31,10	2,873	MF	51,77	1,764	MF



TABLEAU V  
Spectre Debye-Scherrer de 3 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7 CaO.

Le diagramme des phases solides

L'ensemble des résultats recueillis au cours de cette étude permet de proposer une représentation du diagramme des phases solides du système  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$  (fig. 35).

Son examen montre nettement l'existence de 2 zones distinctes, l'une de basse température où, hormis la solution solide rhomboédrique toutes les phases stables rencontrées sont stoechiométriques, l'autre de haute température où se succèdent les solutions solides.

La ligne de liquidus, dont la détermination reste aléatoire à cause de l'agressivité et de la volatilité des oxydes fondus, n'est pas représentée sur la figure.



R E S U M E

E T

C O N C L U S I O N S

## RESUME ET CONCLUSIONS

La présente étude a permis de déterminer précisément le nombre et la nature des phases solides dans le système oxyde de calcium - oxyde de bismuth. Elle révèle l'existence de 4 composés définis et de 10 solutions solides :

- $7 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 5 \text{ CaO} (\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26})$
- $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CaO} (\text{Bi}_2\text{CaO}_4)$
- $5 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO} (\text{Bi}_{10}\text{Ca}_7\text{O}_{22})$
- $3 \text{ Bi}_2\text{O}_3, 7 \text{ CaO} (\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16})$
- $\alpha_1$  et ses différentes variétés métastables  $M, \beta, \beta', \alpha_2$  et  $\alpha'_2$ , cc.
- $\beta_1, \beta_2$ .
- $\gamma$

Nos investigations fixent les limites en composition et précisent l'évolution de chacune de ces phases en fonction de la température.

La solution solide  $\alpha_1$  signalée par LEVIN et ROTH se forme au-dessus de  $680^\circ\text{C}$ . Son domaine d'existence s'étend à  $730^\circ\text{C}$  de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pur à la fraction molaire 0,14 en oxyde de calcium. Il se prolonge jusqu'en  $x = 0,45$  à  $840^\circ\text{C}$ . L'analyse radiocristallographique des produits trempés met en évidence, dans la partie riche en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , quatre phases métastables :

- La solution solide  $\beta$  de symétrie quadratique se manifeste lors de la trempe de mélanges préalablement portés dans le domaine d'existence d'  $\alpha_1$ . Elle est généralement accompagnée d'une phase  $\beta'$  mal cristallisée. Seules des trempes très brutales permettent de l'isoler pure dans le domaine  $0,05 \leq x \leq 0,09$ .

- La solution solide  $M$  de symétrie monoclinique, isotype de la variété  $\alpha$ -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , apparaît pour  $x < 0,05$ , lors des trempes à l'air de  $\alpha_1$ .

Les trempes très brutales conduisent dans ce même intervalle à un mélange d'  $\alpha$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et de la solution solide  $\beta$ .

- La solution solide cubique centrée, apparaît par refroidissement très lent d'  $\alpha_1$ . Elle est pure dans l'étroit domaine  $0 < x \leq 0,015$ .

- Dans l'intervalle  $0,40 < x < 0,45$  les trempes de  $\alpha_1$  mettent en évidence la phase métastable  $\alpha_2$ . Les trempes très brutales montrent suivant la température à partir de laquelle elles sont effectuées la préservation de  $\alpha_1$  ou la formation de  $\alpha'_2$  qui ne se différencie de la première que par la présence de quelques réflexions supplémentaires. L'existence d'  $\alpha'_2$  est confirmée par diffractométrie X à haute température.

La solution solide  $\beta_2$  de symétrie rhomboédrique, déjà signalée par AURIVILLIUS, s'étend à  $600^\circ\text{C}$  de  $x = 0,22$  à  $x = 0,31$ . L'A.T.D. et la diffractométrie X à haute température montrent qu'au chauffage, elle se transforme en  $\beta_1$ . L'évolution se manifeste à l'intérieur du domaine monophasé à température variable suivant la composition. Elle passe de  $732^\circ\text{C}$  pour  $x = 0,22$  à  $744^\circ\text{C}$  pour  $x = 0,27$  puis à  $732^\circ\text{C}$  en  $x = 0,33$ .

Le domaine d'existence de  $\beta_1$  s'agrandit fortement avec la température. Il est maximum vers  $780^\circ\text{C}$  et s'étend alors de  $x = 0,22$  à  $x = 0,39$ . Les trempes effectuées à partir de cette température conduisent à  $\beta_2$  dans le même domaine. Une partie de  $\beta_2$  ainsi obtenue est métastable : un recuit effectué à  $650^\circ\text{C}$  confirme les limites observées initialement à cette température. Le domaine d'existence de  $\beta_2$  obtenu par trempe de  $\beta_1$  à  $780^\circ\text{C}$  est en bon accord avec les valeurs indiquées par AURIVILLIUS (5) ( $0,182 - 0,40$ ) qui opérait par trempe des échantillons à  $900^\circ\text{C}$ .

Une dernière solution solide dénommée  $\gamma$  se manifeste à partir de  $820^\circ\text{C}$ . L'étroitesse de son domaine d'existence la fait assimiler jusqu'à  $850^\circ\text{C}$  à un composé défini de fraction molaire  $0,50$  en  $\text{CaO}$ . A cette température son domaine d'existence s'accroît fortement ( $x = 0,49$ ,  $x = 0,56$ ). Son spectre de diffraction X s'indexe dans le système cubique réseau de Bravais centré.  $a = 4,257 \text{ \AA}$  ( $x = 0,53$ ).

Dans le domaine de fraction molaire  $0,40 < x \leq 0,70$  existent en plus, quatre composés définis :

-  $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$  ( $x = 0,416$ ) stable jusque  $775^\circ\text{C}$ , température à laquelle il se décompose en un mélange de  $\beta_1$  et du composé défini  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$ .



-  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  ( $x = 0,50$ ) stable jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ . Au-delà, il se décompose en  $\alpha'_2$  et  $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_7\text{O}_{22}$ .

-  $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_7\text{O}_{22}$  ( $x = 0,589$ ) stable jusqu'à  $850^\circ\text{C}$  et qui évolue ensuite en un mélange de solution solide  $\gamma$  et du composé  $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$ .

-  $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$  stable jusque  $930^\circ\text{C}$ , sa décomposition à cette température aboutissant au mélange biphasé  $\gamma + \text{CaO}$ .

L'ensemble de ces éléments nous a permis de proposer une représentation du diagramme des phases solides. Il est caractérisé par un nombre très important de composés définis et de solutions solides. Cette multiplicité des phases résulte sans doute de la proximité des valeurs des rayons ioniques des deux cations.

Le but fixé est donc atteint. A partir des résultats formulés, il devient maintenant possible d'envisager l'étude de la réductibilité des diverses phases débouchant ultérieurement sur une définition précise des critères optima à obtenir pour la charge des fours dans la métallurgie du plomb.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.C. BOIVIN, D. THOMAS et G. TRIDOT, C.R. Acad. Sc., 268, série C, 1969, p. 1149.
- 2 - J.C. BOIVIN, D. THOMAS et G. TRIDOT, C.R. Acad. Sc., 276 série C, 1973, p. 1105.
- 3 - J.C. BOIVIN et G. TRIDOT, C.R. Acad. Sc., 278, série C, 1974, p. 865.
- 4 - R. GUILLERMO Thèse 3ème cycle, Lille, 1973.
- 5 - B. AURIVILLIUS, Ark. Kem. Mineral. Geol., t. 16 A, n° 17, 1943, p. 1.
- 6 - L.G. SILLEN et B. AURIVILLIUS, Z. Krist., t. 101, 1939, p. 483.
- 7 - E.N. LEVIN et R.S. ROTH, J. Res. Nation. Bur. Stand. Phys. and Chem., t. 68 A, n° 2 1964, p. 197.
- 8 - L.G. SILLEN, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr., t. 103, 1941, p. 274.
- 9 - L.G. SILLEN Ark. Kem. Mineral. Gesl., t. 12 A, n° 18, 1937.
- 10 - G. GATTOW et H. SCHRODER, Z. Anorg. Allg. Chem., t. 318, 1962, p. 176.
- 11 - A.A. ZAV'YALOVA et R.M. IMANOV, Soviet Physics Crystallography, t. 13, n° 1, 1968, p. 37.
- 12 - G. GATTOW et D. SCHUTZE, Z. Anorg. Allg. Chem., t. 328, 1964 p. 44.
- 13 - C.N.R. RAO, G.V. SUBBA RAO et S. RAMDAS, J. Phys. Chem., t. 73, 1964, p. 672.

Table des matières

CHAPITRE I	TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES	p. 4
CHAPITRE II	LE SYSTEME $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$	p. 10
	I - Mise au point bibliographique	p. 11
	1 - Le système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$	
	2 - Polymorphisme de $\text{Bi}_2\text{O}_3$	
	II - Généralités	
	1 - Produits de départ	p. 13
	2 - Conditions opératoires	p. 14
	3 - Préparation des mélanges	p. 17
	III - Mise en évidence des différentes phases du diagramme	
	1 - Etude par paliers isothermes	p. 18
	2 - Etude par A.T.D., D.X.H.T. et trempe	
	a - Etude du domaine $0 < x < 0,33$	p. 30
	b - Etude du domaine $0,33 < x < 0,50$	p. 41
	c - Etude du domaine $0,50 < x < 1$	p. 51
	3 - Le diagramme des phases solides	p. 57
	IV - Résumé et conclusions	p. 61

