

Le Diagramme des Phases Solides du Systeme $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

PIERRE CONFLANT, JEAN-CLAUDE BOIVIN ET DANIEL THOMAS

*Laboratoire de Cristallogénie, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille,
B.P. 40—59650 Villeneuve d'Ascq, France*

Received July 24, 1975; in revised form February 9, 1976

The phase diagram $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ has been investigated in the solid state by high temperature X-ray analysis and D.T.A. methods. Four compounds ($\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$, Bi_2CaO_4 , $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_7\text{O}_{22}$, and $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$), which melt incongruently, and four solid solutions (fcc, bcc, and two rhombohedral) have been characterized. Quenchings of the fcc solid solution lead to several metastable fluorite-type ss. These, as well as the quenched forms of the rhombohedral and bcc solid solutions, have defect oxygen lattice consistent with the formula $\text{Bi}_{(2-2n)}\text{Ca}_{(2n-1)}\text{O}_{(2-n)}\square_n$.

Introduction

L'étude d'un certain nombre de systèmes oxyde de bismuth-oxyde métallique a été entreprise au laboratoire: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ (1), $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ (2), $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ (3), $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RuO}_2$ (4), dans le but de préciser la nature des phases rencontrées, d'en étudier les propriétés électriques et magnétiques, de déterminer leur structure lorsqu'elles peuvent être obtenues à l'état monocristallin, comme c'est le cas pour $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (5), $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ (6) et CuBi_2O_4 (7). Le système oxyde de bismuth-oxyde de calcium n'a fait l'objet, jusqu'à présent, que de quelques investigations ponctuelles: Aurivillius (8) met en évidence par chauffage à 900°C une phase de composition variable, de symétrie rhomboédrique; Levin et Roth (9) confirment l'existence de cette phase et identifient, à haute température, une solution solide de symétrie cubique à faces centrées, riche en Bi_2O_3 .

Dans un article récent (10) ont été décrits les résultats obtenus lors d'une étude isotherme à 650°C : quatre composés définis et une solution solide existent à cette température. L'étude complète du système entre 600°C et la fusion a permis de suivre l'évolution de ces phases et de proposer une représentation du diagramme des phases solides. La seconde

partie est consacrée à la description des résultats obtenus lors de la trempe des diverses phases d'équilibre. L'ensemble de ces investigations conduit à la mise en évidence de 13 phases dont 10 inédites.

Partie Experimentale

Les mélanges, de composition $(1-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$, $x\text{CaO}$, sont réalisés par broyage intime d'oxyde de bismuth et de carbonate de calcium "specpure" (Johnson-Matthey). Les expériences sont effectuées sous atmosphère ambiante, en creusets d'or. L'alumine frittée peut également convenir à condition d'en limiter strictement l'emploi aux températures inférieures à celle du solidus, l'action de Bi_2O_3 liquide provoquant la formation d'une phase de type sillénite. Par contre, le platine doit être proscrit: une attaque se manifeste déjà dans l'état solide, et conduit pour $x > 0.60$ et $T > 750^\circ\text{C}$, à la formation d'un oxyde ternaire.

L'allure des courbes de liquidus n'a pas été déterminée en raison des difficultés qui apparaissent lorsque l'échantillon devient liquide et qui conduisent à des résultats peu reproductibles.

La possibilité d'une intervention de l'oxygène atmosphérique, peu probable aux tem-

pertures atteintes, est écartée par analyse chimique et préparation des phases isolées en tube d'or scellé.

Les mesures de densité ont été effectuées suivant la technique décrite par Barker (11).

Le Diagramme d'Equilibre des Phases Solides

Il est établi essentiellement à partir de l'examen des diagrammes de diffraction X à haute température, l'échantillon étant déposé sur une grille d'or. Afin d'atteindre les conditions d'équilibre, les vitesses de chauffage et de refroidissement sont de l'ordre de 3°C h^{-1} . Les résultats obtenus sont confirmés par ceux de l'étude isotherme lorsque les phases peuvent être stabilisées à température ambiante par trempe à l'air ou dans l'azote liquide. Enfin, les températures de formation, de décomposition ou de transition des phases sont précisées par analyse thermique différentielle. L'exploitation des résultats obtenus par ces diverses méthodes permet de proposer une

représentation du diagramme d'équilibre (Fig. 1) qui met en évidence l'existence des quatre composés définis précédemment signalés et de quatre solutions solides.

Solution Solide α_1

Signalée par Levin et Roth (9), elle est isotype de la variété cubique à faces centrées δ de Bi_2O_3 , de structure type CaF_2 déficitaire (voir l'étude par trempe). Elle résulte d'une transformation eutectoïde: le point singulier se situe à $x=0.11$ et 680°C . Son domaine d'existence, qui couvre, à 730°C , la zone $0 \leq x \leq 0.14$, se prolonge jusqu'en $x=0.45$ à 840°C . Son paramètre, mesuré à haute température, subit peu d'évolution pour $x < 0.20$ ($a = 5.63 \text{ \AA}$ à 770°C) en raison de la proximité des rayons ioniques de Bi^{3+} et Ca^{2+} ; il diminue ensuite sensiblement lorsque le taux de lacunes devient important ($a = 5.57 \text{ \AA}$ à 840°C pour $x = 0.40$).

A partir de $x = 0.40$, c'est à dire lorsqu'un ion Bi^{3+} sur quatre a été substitué par un ion Ca^{2+} , le diagramme de diffraction X à haute

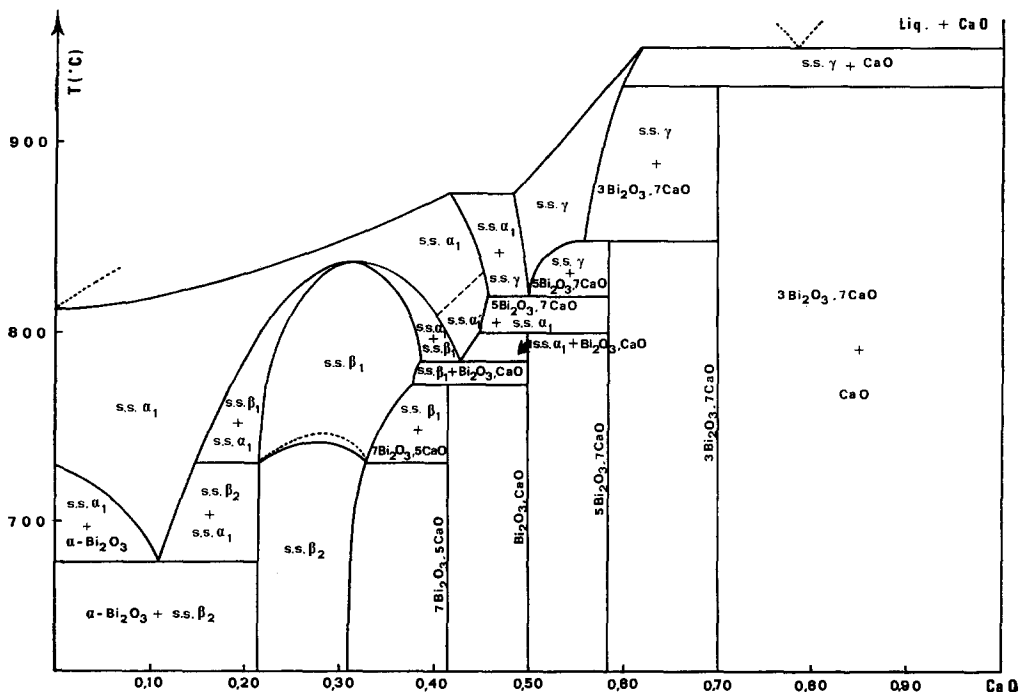


FIG. 1. Diagramme d'équilibre du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.

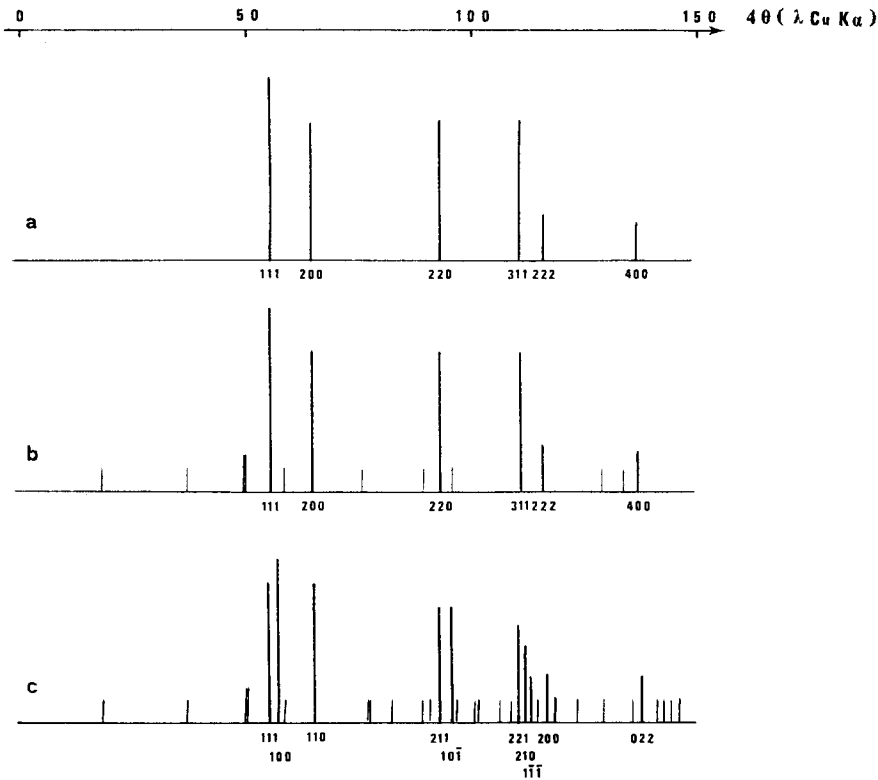


FIG. 2. Spectres de poudre et indexation des sous-réseaux des solutions solides (a) α_1 (cfc); (b) α'_1 (cfc); (c) α''_1 (rhomboédrique).

température montre que les réflexions dues à α_1 sont accompagnées de réflexions fines, de faible intensité, qui subsistent, malgré un recuit prolongé, dans le domaine biphasé (α_1, β_1). La position de certaines de ces réflexions supplémentaires varie légèrement dans l'intervalle $0.40 \leq x \leq 0.45$; par contre, leur intensité ne subit pas d'évolution appréciable. Dans la mesure où l'équilibre est atteint, il y a donc vraisemblablement apparition d'une surstructure de α_1 , notée α'_1 . Dans cette hypothèse, le sous-réseau demeure cubique à faces centrées (Fig. 2): $a = 5.553(2)$ Å pour $x = 0.42$ à 780°C .

α'_1 existe dans un domaine de température étroit dont la limite croît avec x . C'est la raison des difficultés rencontrées pour la stabiliser à température ambiante, même par trempé dans l'azote liquide. Les quantités trempées sont trop faibles pour effectuer une mesure de densité permettant de vérifier

l'hypothèse d'une surstructure. D'autre part, il n'a pas été possible de l'obtenir à l'état monocristallin. Enfin, l'indexation du diagramme de poudre serait hasardeuse: la présence de deux raies très proches à $4\theta \simeq 50^\circ$ (Fig. 2) indique que les paramètres de la maille de surstructure sont des multiples importants de 5.55 Å.

Solution Solide β_2

Elle s'obtient facilement par chauffage de 600°C jusqu'au voisinage de 740°C des mélanges de composition $0.22 \leq x \leq 0.31$. Dès $x = 0.01$, la solution solide limite coexiste avec $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ monoclinique, ce qui exclut la présence d'un domaine significatif de solution solide de CaO dans $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Il s'agit de la phase obtenue par Aurivillius (8) lors de trempes effectuées à plus haute température et pour laquelle il propose, par analogie avec le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$, une

maille rhomboédrique et un modèle structural. L'étude d'une plaquette monocristalline par les méthodes de Laüé, de Weissenberg et de précession confirme cette similitude: dans la maille hexagonale, aucune autre condition que $-h + k + l = 3n$ n'est relevée, ce qui implique l'un des groupes d'espace $R32$, $R3m$ ou $R\bar{3}m$.

Les paramètres, mesurés sur des échantillons trempés, varient peu dans la zone $0.22 \leq x \leq 0.31$ (Fig. 3); la densité experi-

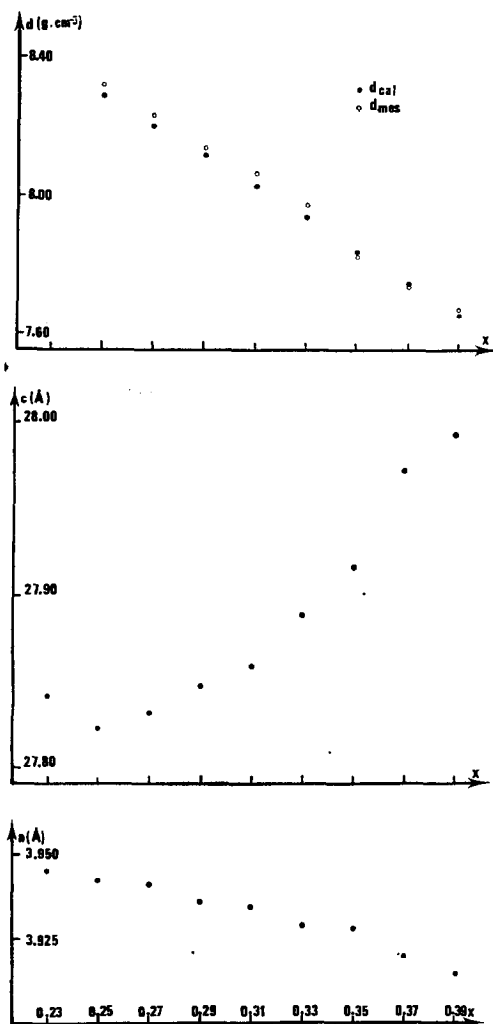


FIG. 3. Evolution des paramètres et de la densité de la ss rhomboédrique en fonction de la composition: $0.23 \leq x \leq 0.31$: trempé à 705°C ; $0.33 \leq x \leq 0.39$: trempé à 760°C .

mentale est en accord avec le modèle de solution solide proposé par Sillen et Aurivillius (12) pour $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$: la maille hexagonale contient neuf groupements formulaires $\text{Bi}_{2(1-x)/(2-x)}\text{Ca}_{x/(3-2x)}\text{O}_{(3-2x)/(2-x)}$.

Solution Solide β_1

La transformation $\beta_2 \rightarrow \beta_1$, vers $735\text{-}740^{\circ}\text{C}$, se traduit sur la courbe d'A.T.D. par un accident endothermique très marqué; certaines réflexions subissent un déplacement important mais l'indexation du spectre de β_1 indique que la maille est toujours de symétrie rhomboédrique. L'évolution des paramètres en fonction de la température (Fig. 4) montre que la dilatation de la maille n'est due qu'à l'accroissement du paramètre c . L'égalité des intensités des réflexions correspondantes de β_1 et β_2 indique bien que la transformation n'affecte pas les cations et qu'il s'agit vraisemblablement d'un réarrangement du réseau oxygéné lacunaire.

β_1 ne peut être stabilisée au-dessous de 735°C : toutes les trempes fournissent la variété de basse température β_2 . Ceci est aisément vérifié en suivant l'évolution de la phase trempée au cours du second cycle de chauffage: la transition $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ est observée à la fois par A.T.D. et diffraction X à haute température.

Dans la zone $0.33 \leq x \leq 0.39$, la trempé fournit une variété métastable de β_2 ; la densité mesurée (Fig. 3) montre qu'il s'agit d'une solution solide du même type que β_2 stable.

L'ensemble du domaine de β_2 mis en évidence dans ce travail ($0.22 \leq x \leq 0.39$) est en bon accord avec les valeurs obtenues par Aurivillius (8) par trempé à 900°C ($0.18 \leq x \leq 0.40$).

Solution Solide γ

Elle se manifeste à partir de 820°C . Son domaine, très restreint jusqu'à 850°C , s'accroît nettement à partir de cette température. Le spectre de poudre indique que la maille est cubique centrée. La densité mesurée ($7.35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) sur un échantillon trempé à 870°C ($a = 4.262(1) \text{ \AA}$) montre qu'il s'agit, comme pour les solutions solides précédentes, d'un modèle de substitution à lacunes anioniques ($d_{\text{calc}} = 7.40 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). γ est vraisemblablement

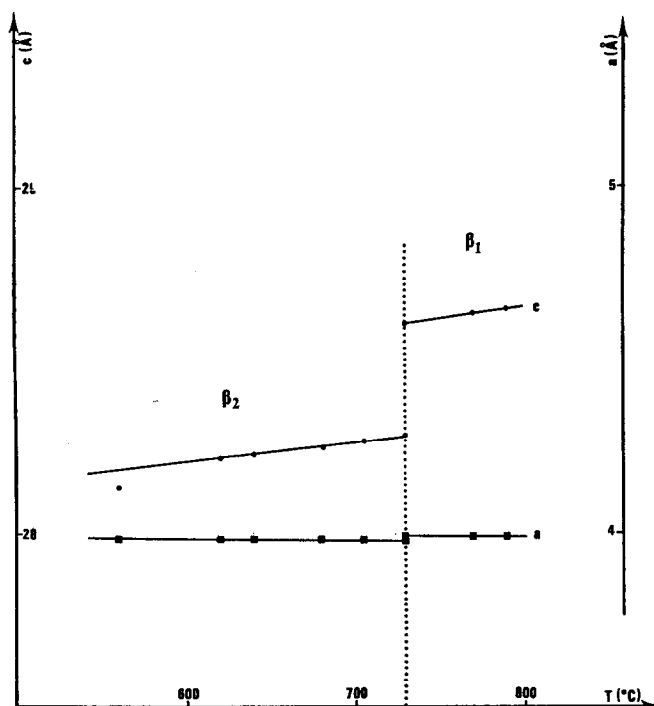


FIG. 4. Evolution des paramètres de la ss rhomboédrique ($x = 0.25$) en fonction de la température.

isotype de la solution solide décrite par Sillen et Sillen (13) dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO}$.

Composés Définis

Dans l'intervalle $0.40 < x \leq 0.70$ sont isolés quatre composés, à fusion non congruente. Les spectres de poudre ont été décrits antérieurement (10); aucune phase monocristalline n'a pu, jusqu'ici, être isolée.

- $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$ ($7\text{Bi}_2\text{O}_3, 5\text{CaO}$), stable jusque 775°C , se décompose ensuite en un mélange de β_1 et du composé défini Bi_2CaO_4 .

- Bi_2CaO_4 ($\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{CaO}$) est stable jusque 800°C . Au-delà il donne α_1 et $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_7\text{O}_{22}$.

- $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_7\text{O}_{22}$ ($5\text{Bi}_2\text{O}_3, 7\text{CaO}$), stable jusque 850°C , évolue ensuite en un mélange de solution solide γ et du composé $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$.

- $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$ ($3\text{Bi}_2\text{O}_3, 7\text{CaO}$) est stable jusque 930°C ; sa décomposition aboutit au mélange biphasé de solution solide γ et de CaO .

Les Phases Métastables

La partie riche en oxyde de bismuth est caractérisée par l'existence à haute tempéra-

ture, d'un domaine continu de solution solide α_1 . L'analyse radiocristallographique des produits trempés à partir d'échantillons préalablement portés dans ce domaine montre que la nature des phases obtenues est fortement conditionnée par la vitesse de refroidissement. Plusieurs phases métastables sont ainsi mises en évidence.

Trempe Énergiques

Elles sont effectuées par immersion dans l'azote liquide d'une petite quantité de produit réparti sur une plaque d'or.

- Domaine $0 \leq x < 0.05$: la trempe donne un mélange de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ monoclinique et d'une solution solide Q apparaissant dès $x = 0.01$.

- Domaine $0.05 \leq x < 0.11$: la solution solide Q est obtenue pure. L'indexation du diagramme de poudre montre qu'elle est de symétrie quadratique. Les paramètres varient peu jusque $x = 0.08$ puis évoluent plus nettement (Fig. 5). La variation de la densité mesurée est en bon accord avec le modèle de solution solide à nombre de cations constant:

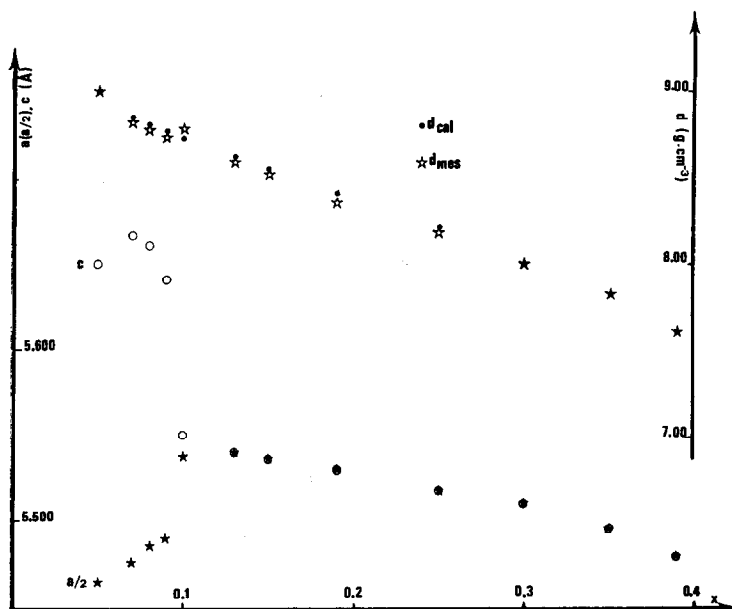


FIG. 5. Evolution des paramètres et de la densité des phases quadratique et cfc: $0.04 < x \leq 0.21$: trempe à 800°C ; $0.25 \leq x \leq 0.44$: trempe à 845°C .

la maille contient 16 groupements formulaires $\text{Bi}_{(2-2x)/(2-x)}\text{Ca}_{x/(2-x)}\text{O}_{(3-2x)/(2-x)}$. Q dérive donc de la variété métastable β de Bi_2O_3 et s'apparente à la solution solide mise en évidence par Frit et coll. (14) dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$.

• Domaine $0.11 \leq x \leq 0.45$: l'évolution, en sens inverse, des paramètres a et c de Q est telle qu'à partir de $x = 0.11$, le réseau devient cubique à faces centrées (Fig. 5). Il y a donc vraisemblablement stabilisation de la forme de haute température. Le même modèle permet d'interpréter l'évolution de la densité mesurée (Fig. 5). La symétrie cfc subsiste jusqu'à $x = 0.21$ à 800°C et $x = 0.45$ à 835°C . Ces résultats confirment l'étude radiocristallographique à haute température. Ils peuvent être rapprochés de ceux obtenus par Frit et coll. (14), qui parviennent à stabiliser à température ambiante la solution solide cfc à partir de la composition $\text{Bi}_{0.935}\text{Te}_{0.065}\text{O}_{1.53}\text{-}\square_{0.47}$. Dans $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, cette stabilisation a lieu à partir de la composition $\text{Bi}_{0.942}\text{Ca}_{0.058}\text{-}\text{O}_{1.47}\square_{0.53}$ ($x = 0.11$). Il est remarquable que, pour un nombre de lacunes $(1/(2-x))$ compris entre 0.47 et 0.53, la trempe ne

permette pas d'obtenir la phase de haute température: ceci est vrai, en particulier pour la valeur 0.50, c'est à dire pour l'oxyde de bismuth $\text{BiO}_{1.50}\square_{0.50}$, dont la forme δ ne peut être trempée.

• Domaine $0.45 < x \leq 1.00$: les phases d'équilibre sont stabilisées à température ambiante.

Trempe à l'Air

Elles conduisent généralement aux phases stables à température ambiante. Ainsi, pour $0.22 \leq x \leq 0.39$, c'est β_2 , isolée par Aurivillius par "refroidissement généralement rapide" qui est obtenue. Il faut néanmoins noter que:

• La solution solide Q , lorsqu'elle est stabilisée, est accompagnée d'une phase mal cristallisée et non identifiée.

• Dans le domaine $0 \leq x \leq 0.05$ apparaît une solution solide M de spectre identique à celui de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$: elle est donc vraisemblablement de symétrie monoclinique. Aucune variation des paramètres de la maille n'est décelable dans le domaine où elle se manifeste. Son existence est authentifiée par un recuit à

600°C, qui provoque l'apparition des réflexions dues à β_2 . Ainsi, le calcium, qui ne peut être incorporé directement dans le réseau de α - Bi_2O_3 , peut néanmoins s'y trouver bloqué lors de la transition cfc \rightarrow monoclinique. Une solution solide du même type est d'ailleurs mise en évidence dans le système Bi_2O_3 -SrO (1).

• Dans le domaine $0.40 \leq x \leq 0.45$, les réflexions dues au sous-réseau cfc s'élargissent et subissent un éclatement tandis qu'apparaissent des raies floues caractérisant la mise en place d'un ordre.

Refroidissements Lents ($\approx 3^\circ\text{C h}^{-1}$)

Ils permettent, dans la zone $0.40 \leq x \leq 0.45$, l'établissement d'un ordre à grande distance: les raies du sous-réseau sont accompagnées de raies fines, dont l'intensité ne varie pas de façon perceptible en fonction de la composition. Le refroidissement d'un mélange $x = 0.43$, suivi par diffraction X à haute température, provoque, à la température de l'eutectoïde (785°C), la disparition de α'_1 et l'apparition de la nouvelle phase notée α''_1 . L'éclatement de certaines réflexions fondamentales suggère que le sous-réseau est de symétrie rhomboédrique; l'indexation du spectre (Fig. 2) et l'affinement des paramètres de la sous-maille confirment l'hypothèse: $a = 3.889(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 58.50(1)^\circ$ pour $x = 0.43$ ($a = 3.800(1) \text{ \AA}$, $c = 9.633(2) \text{ \AA}$ pour la maille hexagonale correspondante). La densité expérimentale ($7.63 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) indique la présence d'une unité formulaire $\text{Bi}_{0.726}\text{Ca}_{0.274}\text{O}_{1.363}$ ($d_{\text{calc}} = 7.63 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) dans la maille rhomboédrique. L'indexation des réflexions supplémentaires n'a pu être menée à bien pour les mêmes raisons que dans le cas de α'_1 . Néanmoins, l'accord entre les densités mesurée et calculée indique que α''_1 est bien une phase unique. D'autre part, la filiation évidente que manifestent les sous-réseaux de α''_1 et α'_1 , le premier se déduisant du second par une très légère déformation ($a = 3.927 \text{ \AA}$, $\alpha = 60^\circ$ pour α'_1) milite fortement en faveur de l'assimilation de α'_1 à une surstructure de α_1 . Enfin le recuit vers 700°C de α''_1 conduit aux phases d'équilibre à cette température et indique que α''_1 est une forme métastable.

Le refroidissement lent de α_1 , suivi par diffraction X à haute température, permet également de caractériser une autre forme métastable: c'est une solution solide cubique centrée qui n'existe pure que dans un domaine de composition étroit: $0 \leq x \leq 0.015$. Au-delà, elle est accompagnée de β_2 . La même expérience, conduite dans un four tubulaire sur un échantillon plus important, fournit invariablement des mélanges polyphasés. La valeur du paramètre ($a = 10.248(4) \text{ \AA}$ pour $x = 0.01$) indique cependant qu'il s'agit d'une phase de type sillénite rencontrée dans de nombreux systèmes et souvent identifiée à la variété γ de Bi_2O_3 . C'est ainsi qu'elle se manifeste dans le système Bi_2O_3 -SrO (1), avec un domaine aussi restreint et dans le système Bi_2O_3 -PbO où elle possède une zone de stabilité beaucoup plus étendue (3).

Enfin, il a été vérifié que le recuit à 650°C des différentes formes métastables conduit bien aux phases d'équilibre à cette température.

Conclusion

L'étude du système Bi_2O_3 -CaO a permis de mettre en évidence quatre composés définis, à fusion non congruente, dont la stabilité croît en même temps que la teneur en CaO et quatre solutions solides. Cinq variétés métastables ont été obtenues suivant le domaine de composition et l'efficacité de la trempe.

L'existence, dans un important intervalle de composition, d'un domaine continu de solutions solides à réseau oxygéné déficitaire permet d'envisager des applications intéressantes dans le domaine des piles à électrolyte solide utilisables entre 700 et 900°C.

Bibliographie

1. R. GUILLERMO, Thèse, Lille (1973).
2. J. C. BOIVIN, D. THOMAS, ET G. TRIDOT, C. R. Acad. Sci. **276**, 1105 (1973).
3. J. C. BOIVIN, Thèse, Lille (1975).
4. F. ABRAHAM, Thèse, Lille (1975).
5. F. ABRAHAM, G. NOWOGROCKI, ET D. THOMAS, C. R. Acad. Sci. **280**, 279 (1975).

6. F. ABRAHAM, G. NOWOGROCKI, ET D. THOMAS, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **98**, 25 (1975).
7. J. C. BOIVIN, J. TREHOUX, ET D. THOMAS, à paraître.
8. B. AURIVILLIUS, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **16A** (17), 1 (1943).
9. E. M. LEVIN ET R. S. ROTH, *J. Res. Nat. Bur. Stand. Phys. Chem.* **68A**, 2, 197 (1964).
10. P. CONFLANT, J. C. BOIVIN, ET G. TRIDOT, *C. R. Acad. Sci.* **279C**, 457 (1974).
11. W. W. BARKER, *J. Appl. Cryst.* **5**, 433 (1972).
12. L. G. SILLEN ET B. AURIVILLIUS, *Z. Krist.* **101**, 483 (1939).
13. L. G. SILLEN ET B. SILLEN, *Z. Phys. Chem.* **49B**, 27 (1944).
14. B. FRIT, M. JAYMES, G. PEREZ, ET P. HAGENMULLER, *Rev. Chim. Minér.* **8**, 453 (1971).