

Nouveau diagramme de phase pour le système $(1 - x)V_2O_5 \cdot xPbO$ dans le domaine $x < 2/3$

P. GREGOIRE, D. JOSSO, P. GARNIER,* ET G. CALVARIN

Laboratoire de Chimie-Physique du Solide (UA au CNRS n° 453), Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Grande Voie des Vignes, 92295 Chatenay Malabry Cedex, France

Received July 29, 1985; in revised form December 31, 1985

Phase diagram of the system $(1 - x)V_2O_5 \cdot xPbO$ is revised in the rich V_2O_5 region ($x < 0.66$). Two new eutectic compositions are evidenced: $x = 0.4975$ (15) ($T_{E1} = 478^\circ C$) and $x = 0.5035$ (15) ($T_{E2} = 480^\circ C$). Some melting points are also refined. © 1986 Academic Press, Inc.

Les transitions de phase des composés définis du système $PbO-V_2O_5$ et les conditions d'obtention de phases vitreuses et de leur recristallisation ont été étudiées par plusieurs auteurs. Les résultats relatifs au diagramme de phases dans le domaine des compositions riches en V_2O_5 , présentent des contradictions.

Le diagramme publié par Amadori (1) et complété par Shimohira et coll. (2) signale trois composés à fusion congruente ($Pb_2V_2O_7$, $Pb_3V_2O_8$, et $Pb_8V_2O_{13}$) et un composé à fusion non congruente ($Pb_4V_2O_9$), ainsi que la présence d'un eutectique ($T_E = 502^\circ C$) pour la composition équimolaire PbO, V_2O_5 . En contradiction avec ce dernier résultat d'autres auteurs (3-5) indiquent la présence d'une phase PbV_2O_6 cristallisée correspondant donc à la composition de l'eutectique. En outre cette phase, orthorhombique ($Pnma$)

présenterait, selon Jordan (5), une transition à $545^\circ C$ avant la fusion ($600 \pm 5^\circ C$) alors que Baiocchi observe cette fusion à $480^\circ C$ (6). Enfin récemment deux nouvelles phases cristallisées de composition PbV_2O_6 ont été obtenues par trempe (7, 8). Les températures caractéristiques du diagramme $PbO-V_2O_5$ données dans la littérature, sont rassemblées dans la Tableau I. Certains facteurs expérimentaux qui pourraient expliquer ces divergences ne sont pas toujours précisés par les différents auteurs. Mis à part Bertoluzza et coll. (3) qui indiquent la provenance des produits de départ et la préparation par fusion dans des creusets en quartz, aucune indication n'est donnée par les autres auteurs concernant la température du mélange fondu, la nature du creuset, la vitesse de refroidissement et la pression pendant la solidification.

L'objectif de la présente étude est d'établir un nouveau diagramme de phase du système $PbO-V_2O_5$ dans la région riche

* To whom correspondence is to be addressed.

TABLEAU I
TEMPERATURES CARACTERISTIQUES (°C) DU DIAGRAMME PbO-V₂O₅

T (°C)	Amadori (1)	Shimohira (2)	Jordan (5)	Baiocchi (6)	Mal'tsev (9)	Ce travail
T _F ^a (V ₂ O ₅)		672			674	674 ± 0.5
T _F (PbV ₂ O ₆)			600 ± 5	480		489 ± 0.5
T _F (Pb ₂ V ₂ O ₇)				730 ± 3		710 ± 0.5
T _E ^a (x = 1/2) ^b	480	502			465	
T _{E1} (x = 0.503)						478 ± 0.5
T _{E2} (x = 0.497)						480 ± 0.5

^a T_F, température de fusion; T_E, température de l'eutectique.

^b x, fraction molaire de V₂O₅.

en V₂O₅, à l'aide de l'analyse calorimétrique différentielle (A.C.D.) précise et de la diffraction X, en indiquant explicitement les paramètres expérimentaux qui pourraient influencer sur les résultats.

Méthodes expérimentales

Des échantillons de compositions (1 - x)V₂O₅ · xPbO ont été préparés pour 0 < x < 2/3, à partir de mélanges d'oxydes commerciaux PbO et V₂O₅ Merck, qualité pour analyses. Les mélanges sont portés pendant une heure à 720°C, c'est à dire notablement audessus de la température du liquidus déterminé par Amadori (cf. Fig. 1), puis refroidis lentement (3°C min⁻¹). Les préparations ont été effectuées, sous air, à la pression atmosphérique, soit dans un four (creusets en platine ou en alumine), soit directement dans le calorimètre (creusets en platine). Aucune corrosion des creusets de platine n'a été observée.

D'après les études publiées, l'oxyde V₂O₅ liquide devient nonstoechiométrique en oxygène et sa formule chimique doit s'écrire V₂O_{5-ε}. Les travaux de Desagher et coll. (9) permettent de calculer l'écart à la stoechiométrie: dans les conditions de préparation utilisées ici (720°C, sous air à la pression atmosphérique) ε vaut 0,002. En

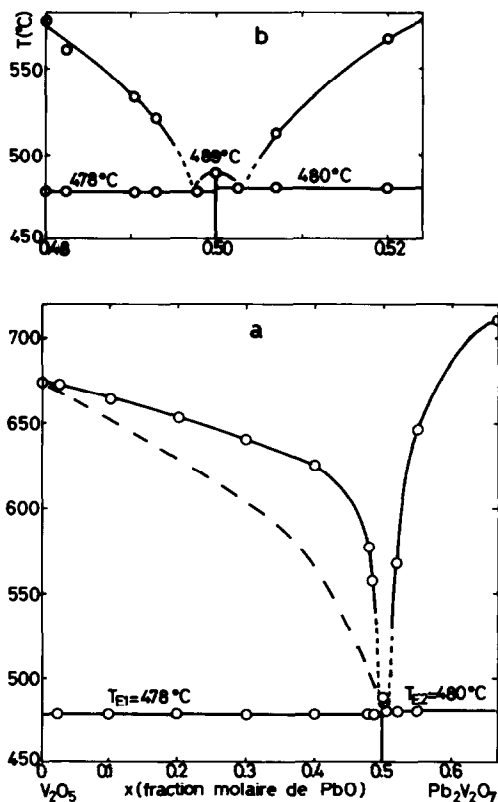


FIG. 1. (a) Diagramme de phase du système V₂O₅-PbO dans le domaine riche en V₂O₅. La ligne pointillée correspond aux résultats de Amadori (1). (b) Allure du diagramme au voisinage du composé défini PbV₂O₆.

outre la présence d'oxyde de plomb PbO dans le bain abaisse de façon importante cet écart à la stoechiométrie (10). Signalons également que Baiocchi et coll. (6) ont indiqué récemment que PbV_2O_6 avait la même composition que le bain et qu'il n'y avait pas de corrélations entre ses propriétés macroscopiques et la température du bain. Nous pouvons donc considérer que les vanadates de plomb préparés ont la composition nominale résultant des pesées. Une confirmation sera donnée ci-après lors de l'étude très précise, par A.C.D., du système au voisinage immédiat du métavanadate PbV_2O_6 .

La structure cristalline des échantillons a été contrôlée par diffraction des rayons X. Le diagramme de phase a été déterminé par analyse calorimétrique différentielle à l'aide d'un calorimètre type DSC 111 (SETARAM) constitué d'un bloc thermostaté qui impose à l'échantillon sa température programmable et d'un fluxmètre mesurant les transferts de chaleur entre l'échantillon et le bloc. Les mesures ont été réalisées, à la pression atmosphérique, en montée de température avec une vitesse de programmation de 2°C min^{-1} . Les températures caractéristiques des phénomènes thermiques ont été conventionnellement prises au pied des pics. La répétabilité des mesures de températures, à la vitesse de programmation choisie, est de $0,5^\circ\text{C}$.

Résultats

Notons d'abord que les résultats obtenus, tant en A.C.D. que par diffraction X, ne sont pas influencés par la nature des creusets (Al_2O_3 ou Pt) dans lesquels les composés ont été préalablement fondus.

La caractérisation par diffraction X des produits obtenus met en évidence les mélanges de phase suivants:

— V_2O_5 et PbV_2O_6 pour $0 < x < 0,5$

— PbV_2O_6 et $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ pour $0,5 < x < 2/3$

Les quantités relatives des phases en présence obéissent à la règle des moments. Pour $x = 0,50$ seul PbV_2O_6 apparaît. Le métavanadate PbV_2O_6 observé à la structure orthorhombique *Pnma*. Les paramètres de la maille, affinés par une méthode de moindres carrés sont donnés dans le Tableau II; un léger écart est observé par rapport à ceux publiés par Jordan (5).

Ces résultats montrent sans ambiguïté l'existence d'un composé défini pour $x = 0.50$ dans les conditions expérimentales décrites (pression atmosphérique).

Les températures de fusion des 3 composés définis, déterminées par ACD sont données dans le Tableau I. Nous avons observé pour $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ une fusion congruente, alors que Mal'tsev et coll. (11) indiquait une fusion non-congruente. La température de fusion de PbV_2O_6 que nous avons mesurée est proche de celle mesurée par Baiocchi. Par contre le désaccord avec la mesure de Jordan et coll. (5) ($T_f = 600^\circ\text{C}$) ne peut être expliqué car cet auteur ne mentionne pas l'origine des produits de départ, la méthode de préparation, ni les conditions de mesure de T_f .

L'existence de PbV_2O_6 suppose celle de 2 eutectiques situés de part et d'autre de $x = 0.50$ contrairement au diagramme de Amadori. Nous avons effectivement mesuré des températures de palier eutectique différentes pour les deux domaines ($T_{E1} = 478^\circ\text{C}$ pour $x < 0.5$ et $T_{E2} = 480^\circ\text{C}$ pour $0.5 < x < 2/3$). L'ensemble des résultats est représenté sur la figure et dans le Tableau I.

La proximité des températures T_f , T_{E1} , et T_{E2} ainsi que la pente très élevée des li-

TABLEAU II
PARAMÈTRES (Å) ET VOLUME (Å^3) DE LA MAILLE
ORTHORHOMBIQUE (*Pnma*) DE PbV_2O_6 À 21°C

Auteurs	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i>
Ce travail	9,7645(20)	3,6634(5)	12,6952(20)	454,12
Jordan (5)	9,771(10)	3,684(4)	12,713(3)	457,6

liquidus issus de ces deux derniers points nous a conduit à étudié par A.C.D. de façon très précise cette région du diagramme. Pour cela, nous avons préparé 9 compositions différentes, situées dans l'étroit domaine de composition $0,48 \leq x \leq 0,52$. Ces composés ont été obtenus par ajouts successifs de PbO à partir de la composition 0,48 dans le but d'éliminer au plus les erreurs relatives de composition. Nous pouvons donc localiser (cf. Fig. 1) les compositions eutectiques dans les intervalles [0,496–0,499] pour E_1 et [0,502–0,505] pour E_2 (cf. figure). Ces compositions, ainsi que les températures du liquidus au voisinage de $x = 0,50$ ne peuvent pas être définies de façon plus précise; en effet le pic relatif au phénomène thermique lié au palier eutectique a une "largeur" minimale dans l'échelle de température d'environ 15°C. Il n'est donc pas possible au cours du chauffage de mettre en évidence les effets thermiques successifs d'un liquidus et d'un solide séparés par moins de 20°C environ. L'étude lors du refroidissement n'apporte pas d'information supplémentaire du fait de l'existence d'effets de surfusion.

L'existence des deux paliers eutectiques et du composé défini pour $x = 0,5$ sont cohérents avec les résultats structuraux qui mettent en évidence des mélanges de phases de part et d'autre de cette composition. Notons également que le point fusion $T_F = 489^\circ\text{C}$ de PbV_2O_6 (cf. Fig. 1) apparaît comme un maximum exactement situé à la composition nominale $x = 0,500 \pm 0,002$ telle qu'elle résulte des pesées.

Les divergences entre nos résultats et ceux de Amadori sont probablement dues à la meilleure précision expérimentale (à $\dot{T} = 2^\circ\text{C min}^{-1}$, la reproductibilité des mesures de températures vaut 0,5°C et celle des

compositions 0,002). En effet les deux points eutectiques E_1 et E_2 et le point de fusion de PbV_2O_6 sont très proches à la fois en température $T_{E_2} - T_{E_1} = 2^\circ\text{C}$ et $T_F - T_{E_2} = 9^\circ\text{C}$, et en composition, $x_{E_1} - x_{E_2} = 0,006$. Cela explique que ces trois points aient pu être confondus en un seul point eutectique par Amadori.

Le nouveau diagramme présenté sur la figure a été déterminé par des mesures réalisées sous le pression atmosphérique; d'autres essais réalisés avec des creusets sertis ont conduit à des résultats plus complexes (nature des phases, températures caractéristiques) qui laissent envisager une influence importante de la pression sur le diagramme. Cette étude est actuellement approfondie.

Références

1. M. AMADORI, *Atti R. Ist. Veneto Sci.* **76**, 419 (1917).
2. T. SHIMOHIRA, S. IWAI, ET H. TAGAI, *J. Ceram. Assoc. Japan* **75**, 12, 352 (1967).
3. A. BERTOLUZZA, R. SIMONI, ET P. MONTA, *Rend. Acc. Naz. Lincei*, **55**, 477 (1973).
4. R. S. SAXENA ET C. P. SHARMA, *Bull. Chem. Soc. Japan* **41**, 377 (1968).
5. B. D. JORDAN ET C. CALVO, *Canad. J. Chem.* **52**, 2701 (1974).
6. E. BAIOCCHI, M. BETTINELLI, A. MONTENERO, ET L. DISIPIO, *J. Solid State Chem.* **43**, 63 (1982).
7. G. CALESTANI, G. D. ANDRETTI, A. MONTENERO, ET M. BETTINELLI, *Acta Crystallogr. Sect. C* **41**, 177 (1985).
8. G. CALESTANI, G. D. ANDRETTI, A. MONTENERO, M. BETTINELLI, ET J. REBIZANT, *Acta Crystallogr. Sect. C* **41**, 179 (1985).
9. S. DESAGHER, L. T. YU, ET R. BUVET, *J. Chim. Phys.* **72**, 3, 290 (1975).
10. E. A. PASTUKHOV, O. A. ESIN, ET N. A. VATOLIN, *Russ. J. Phys. Chem.* **43**, 12, 1774 (1969).
11. V. T. MAL'TSEV, V. P. CHERPILLO, ET Z. N. MACHAVARIANI, *Russ. J. Inorg. Chem.* **20**, 7, 1093 (1975).