



HAL
open science

**Contribution à l'étude thermodynamique du système
Pb-Bi-(Hg)-Fe-(Al,Cr)-O : étude des systèmes
Bi₂O₃-PbO-Al₂O₃ et Bi₂O₃-PbO-Fe₂O₃**

Fayssal Oudich

► **To cite this version:**

Fayssal Oudich. Contribution à l'étude thermodynamique du système Pb-Bi-(Hg)-Fe-(Al,Cr)-O : étude des systèmes Bi₂O₃-PbO-Al₂O₃ et Bi₂O₃-PbO-Fe₂O₃. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0273 . tel-01751314

HAL Id: tel-01751314

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751314>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

présentée par

Fayssal OUDICH

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

en Sciences des Matériaux

Contribution à l'étude thermodynamique du système Pb-Bi-(Hg)-Fe-(Al,Cr)-O :

Etude des systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$

Soutenue le 16 décembre 2014 devant la commission d'examen

Présidente :

Ingrid PRORIOI-SERRE Chargée de Recherche - HDR CNRS, UMET, Lille1

Rapporteurs :

Guy REUMONT Professeur des Universités, UMET - Université Lille1

Alexander PISCH Chargé de recherche - HDR, Lafarge LCR, St Quentin Fallavier

Examineurs :

Michel FRANÇOIS Professeur des Universités, IJL - Université de Lorraine

Nicolas DAVID Maître de conférences - HDR, IJL - Université de Lorraine
Co-directeur de thèse

Michel VILASI Professeur des Universités, IJL - Université de Lorraine
Directeur de thèse

Invités :

Clotilde BOULANGER Professeur des Universités, IJL - Université de Lorraine

Stéphane GOSSÉ Ingénieur de recherche, LM2T, CEA-Saclay

*À la mémoire de mes feus grands-parents Ali et Aïcha, que Dieu ait leur âme.
À mes parents Lahcen et Khira.
À mes frères Mourad, Hamza et Founes.
À notre unique sœur Aïcha.*

Remerciements

Je voudrais tout d'abord témoigner ma gratitude et mon profond respect à Monsieur le Professeur Michel Vilasi qui est mon Directeur de thèse, pour m'avoir donné la chance d'approfondir mes connaissances en recherche sur les matériaux à travers le présent projet de thèse. Je le remercie de m'avoir bien accueilli au sein de son laboratoire et parmi son équipe, et d'avoir veillé au bon déroulement de ma thèse, observant constamment écoute, disponibilité et patience à mon égard. Non seulement il m'a donné libre accès aux locaux, au matériel et à l'information, mais aussi et surtout, il m'a toujours prodigué aide et conseils, et m'a accordé son entière confiance.

Mes vifs remerciements aussi à Messieurs Dames les membres du Jury de ma soutenance de thèse, Monsieur Guy Reumont, Monsieur Alexander Pisch, Madame Ingrid Proriol-Serre, Monsieur Michel François, Madame Clotilde Boulanger et Monsieur Stéphane Gossé, qui ont bien voulu accepter d'examiner et de rapporter sur mes travaux de thèse, ainsi que pour leur intérêt et leur disponibilité, comme je tiens à les remercier d'avance pour leurs discussions et remarques qui me permettront davantage d'éclairer certains aspects de mes travaux et d'améliorer la qualité de ce manuscrit.

Je suis également reconnaissant à mon Co-directeur de thèse, Monsieur Nicolas David, d'abord pour sa sympathie, sa convivialité et son dévouement, puis pour son aide précieuse, mettant à mon service sa grande expérience tant théorique que pratique, ainsi que pour son souci permanent de voir mon projet s'achever dans d'excellentes conditions et dans les délais impartis. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère admiration et de ma haute considération.

Je voudrais aussi remercier en particulier Madame Sandrine Mathieu et Monsieur Olivier Rouer, du Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses X, pour leur sympathie et leur aide précieuse apportée quant à la caractérisation des échantillons, comme je remercie encore une fois Monsieur Michel François pour sa disponibilité et sa contribution combien précieuse et incontournable s'agissant de l'étude cristallographique d'un nouveau composé. Mes remerciements également à Messieurs Cédric Carteret et Jaafar Ghanbaja pour m'avoir aidé dans la caractérisation des phases.

Je n'oublierais pas de remercier Messieurs Stéphane Mathieu et Jamal Bougdira pour leur accueil, leur bienveillance et leur soutien, ainsi que le reste des membres de l'équipe, combien nombreux, dont je cite Messieurs et Dames Jean-Marc Fiorani, Carine Petitjean,

Pierre-Jean Panteix, Anne Vernière, Patrice Berthod, Sébastien Cahen, Christophe Rapin, Delphine Renaux, Brigitte Vigolo, Lionel Aranda, Thierry Schweitzer, Pascal Villeger, Jean-Jacques Kuntz, Léo Portebois, Younès Bouizi, Antonio Da Silva, Mélissa Fauchard, Tuti Katrina, Yann Graz et Elodie Conrath. Je les remercie tous pour leur encouragement et leur soutien permanents, ainsi que pour l'atmosphère de travail très agréable et conviviale.

Je voudrais témoigner aussi ma reconnaissance à l'ensemble du corps administratif et pédagogique de l'Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, en particulier Madame la Directrice Brigitte Jamart et Monsieur le Professeur Zoubir Ayadi, pour leur accueil convivial et honorable ainsi que pour leurs encouragements depuis mon arrivée en tant qu'étudiant, et durant mon initiation à l'enseignement au cours de mon doctorat. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude profonde et à vie.

Un grand merci enfin à toutes les autres personnes, combien nombreuses, qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de mon projet.

Table des matières

Introduction générale.....	7
Chapitre I : Protocole expérimental et techniques de caractérisation	11
1. Préparation des échantillons	13
2. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X	15
3. Caractérisation morphologique et compositionnelle	15
4. Analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques	19
Chapitre II : Modélisation thermodynamique par la méthode CALPHAD.....	20
Introduction	22
1. Présentation de la méthode CALPHAD	22
2. Description thermodynamique des corps purs.....	24
3. Les solutions désordonnées	24
4. Les solutions ordonnées – « Compound Energy Formalism ».....	26
5. La phase liquide – modèle du liquide ionique	28
6. La phase gazeuse	30
Références bibliographiques	31
Chapitre III : Etude du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$	32
Introduction	34
1. Revue bibliographique	35
1.1. Les données diagrammatiques	35
1.2. Le composé $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (1:2)	37
1.3. Le composé BiAlO_3 (1:1)	38
1.4. La sillénite	39
2. Etude expérimentale du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$	41
2.1. Protocole expérimental	41
2.2. Résultats et discussion	42
3. Modélisation thermodynamique	49
3.1. Les données et modèles considérés	49
3.2. Les résultats du calcul thermodynamique	52
Conclusion.....	54
Références bibliographiques	55

Chapitre IV : Etude du système PbO–Al₂O₃	57
Introduction	59
1. Revue bibliographique	59
2. Etude expérimentale du système PbO–Al ₂ O ₃	65
2.1. Protocole opératoire.....	65
2.2. Résultats et discussion	65
3. Modélisation thermodynamique du système PbO–Al ₂ O ₃	67
3.1. Données et modèles considérés	67
3.2. Résultats et discussion	68
Conclusion.....	72
Références bibliographiques	72
Chapitre V : Etude de la section isotherme à 600°C de Bi₂O₃–PbO–Al₂O₃.....	74
Introduction	76
1. Protocole expérimental	77
2. Résultats des essais sous air	78
2.1. Synthèses à partir de mélanges d’oxydes contenant de l’alumine cristalline.....	79
2.2 Synthèses à partir de mélanges d’oxydes contenant de l’alumine amorphe.....	83
3. Résultat des essais sous une atmosphère P _{O₂} contrôlée	87
Conclusions	98
Références bibliographiques	99
Chapitre VI : Etude de la section isotherme à 600°C de Bi₂O₃–PbO–Fe₂O₃.....	100
Introduction	102
1. Bibliographie.....	102
2. Rappels des travaux sur la section isotherme à 600°C sous air	105
3. Exploration des équilibres entre phases	107
3.1. Protocole expérimental	107
3.2. Résultats des essais sous air.....	109
3.3. Résultats des essais sous atmosphère P _{O₂} contrôlée	113
4. Etude structurale de la phase quaternaire BiPbFeO ₄ (τ)	117
4.1. Elaboration du composé monphasé	117
4.2. Résolution structurale de BiPbFeO ₄	119
4.2.1 Equipement utilisé et résolution	119
4.2.2 Description de la structure de BiPbFeO ₄	121
Conclusions	125
Références bibliographiques	127
Conclusions générales et perspectives	128
Annexes	133

Introduction générale

La production de l'énergie nucléaire engendre des déchets radioactifs de haute activité à vie longue qui présentent de hauts risques de radiotoxicité pour l'homme et l'environnement, ce qui en fait un sujet de préoccupation dans plusieurs pays. Dans ce contexte, l'Agence pour l'Energie Nucléaire (AEN) a mis en place des directives visant à mettre en coopération plusieurs pays à l'échelle mondiale à travers un ensemble de projets, dont le but est d'assurer une utilisation sûre, respectueuse de l'environnement et économique de l'énergie nucléaire. Les études et recherches actuelles sur l'exploitation de cette ressource se tournent actuellement vers des stratégies de séparation et de transmutation, dont le but est de multi-recycler le combustible en cycle fermé et réduire significativement la radiotoxicité des déchets de haute activité notamment les actinides mineurs pour en faciliter la gestion et le conditionnement. Ces stratégies exigent la mise en place d'une nouvelle génération de réacteurs (Génération IV), comme ceux dits rapides ainsi que des systèmes hybrides sous-critiques.

En France le groupe de recherche (GDR CNRS) GEDEON puis GEDEPEON (GESTion des DEchets et Production des Energies par des Options et Nouvelles) initié fin des années 90, par une convention entre le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Electricité de France (EDF) puis Framatome ANP (devenue Areva NP), avait pour objectif de coordonner les efforts de recherche sur la transmutation des déchets à vie longue [1]. Dans un premier temps, le groupe s'était consacré essentiellement à l'étude de faisabilité des réacteurs sous-critiques pilotés par accélérateur dédiés à la transmutation des déchets, connus sous le nom d'ADS (*Accelerator-Driven Systems*), et dont le principe de fonctionnement est schématisé en annexe 1, partie A1.1.

Ainsi, plusieurs programmes de recherche portant sur les différents aspects des ADS, avaient été soutenus, notamment ceux portant sur la compréhension des phénomènes physico-chimiques de corrosion dans la cible de spallation et la résistance des matériaux impliqués (voir annexe 1, partie A1.2). Depuis 2012, ces travaux entrent dans le cadre des projets NEEDS (Nucléaire, Energie, Environnement, Déchets, Société), grand défi lancé par le CNRS dans le but de fédérer l'effort interdisciplinaire de recherche sur le nucléaire, et afin d'envisager tous les aspects de la relation entre la société, la nature et la technologie nucléaire [2].

Le présent travail de thèse s'inscrit dans ce contexte et représente une contribution à l'étude thermodynamique du système Pb-Bi-(Hg)-Fe-(Al,Cr)-O initiée au laboratoire, peu après la création du GDR. Cette contribution fait suite à divers travaux dont la thèse de

doctorat de Diop [3] qui avait pour buts d'étudier le processus de corrosion de l'acier T91 dans le LBE et de développer des revêtements protecteurs pour l'acier T91 à base d'oxydes d'aluminium, de chrome ou de bore. Ce travail visant à enrichir une base de données thermodynamiques du système complexe précédemment cité, a conduit en conséquence à la description des sous-systèmes suivants: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$. Dans un premier temps, tous les sous-systèmes d'ordre deux manquants, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, ont fait l'objet d'une exploration expérimentale et d'une modélisation Calphad. Les équilibres des deux sections ternaires $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$ ont ensuite été déterminés à 600°C.

L'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail est présenté dans les six chapitres constituant ce manuscrit:

Le premier chapitre décrit les matières premières et les méthodes expérimentales utilisées, ainsi que les techniques de caractérisation.

Le second chapitre rappelle le principe de la méthode de modélisation thermodynamique CALPHAD, et expose les modèles qui ont été utilisés au cours des modélisations relatives aux différents systèmes.

Le troisième et le quatrième chapitre sont consacrés respectivement à l'étude des deux systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$. Chacun commence par une revue bibliographique complète sur l'étude des équilibres et sur les composés ou phases observées dans chaque système. Ensuite, les résultats sont détaillés sur l'étude expérimentale des équilibres dans les deux systèmes, et finalement, une modélisation thermodynamique est proposée.

Le cinquième chapitre est dédié à l'étude de la section isotherme à 600°C du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$, conduite d'abord sous air, puis sous une atmosphère P_{O_2} contrôlée.

Enfin, dans le sixième chapitre, après un rappel bibliographique des travaux antérieurs sur le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$, sont proposés les résultats de l'étude de la section isotherme à 600°C sous air du système dans la continuité des travaux de Diop, ensuite quelques résultats sur l'étude de la section sous une pression P_{O_2} contrôlée. Le chapitre se termine par les résultats de l'étude structurale d'un composé observé au sein du système.

Références bibliographiques

- [1] GEDEPEON: <http://www.gedeon.prd.fr/>
- [2] “NEEDS 2012 : appel à projets du Projet fédérateur Environnement”, <http://www.cnrs.fr/>
- [3] I. Diop, Thèse, Université Henri Poincaré-Nancy, France (2008).

Chapitre I

Protocole expérimental
et techniques de caractérisation

Sommaire

1. Préparation des échantillons	13
2. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	15
3. Caractérisation morphologique et compositionnelle.....	15
4. Analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques.....	19

1. Préparation des échantillons

Les échantillons ont été préparés à partir des mélanges de poudres de pureté élevée. Les caractéristiques de ces poudres sont présentées dans le tableau I.1 ci-dessous. Le choix des poudres utilisées est mentionné dans chaque chapitre selon le système étudié. Le mélange est tout d'abord broyé et homogénéisé manuellement dans un mortier en porcelaine, puis comprimé à froid en pastilles de diamètre $\phi = 10$ mm et de masse comprise entre 0,5 et 1 g sous une pression de 100 à 300 bars à l'aide d'une presse hydraulique. Les pastilles sont conservées provisoirement dans une étuve entre 30 et 40°C, en attente de leur introduction dans le four sous air ou à l'intérieur d'une ampoule scellée sous vide en présence d'un tampon pour les recuits sous une pression d'oxygène contrôlée. Dans un premier temps des creusets en alumine ont été utilisés. Ils ont été rapidement remplacés par des creusets en or afin d'éviter toute réaction indésirable avec l'alumine du creuset. Les échantillons sont pesés initialement avant l'introduction dans le four. Les recuits ont été conduits sous air à différentes températures à partir de 600°C en fonction de l'étude proposée par rapport à chaque système. Leurs durées de maintien isotherme ont été prolongées jusqu'à plusieurs semaines, notamment pour les systèmes contenant l'alumine cristalline. Les fours utilisés sont tubulaires pour les recuits sous air (Carbolite), et à moufle (Nabertherm) pour les recuits sous une pression d'oxygène contrôlée dans des ampoules. La température des fours a été contrôlée grâce à un thermocouple K calibré. A la fin des recuits, les échantillons ont été trempés dans l'eau à l'aide d'un demi-tube en silice, puis pesées à nouveau.

Tableau I.1 : Données relatives aux matières premières utilisées pour la synthèse des échantillons

Matière première	Caractéristiques	Fournisseur
Al ₂ O ₃ - α (cristalline)	En poudre fine $\phi < 10$ μ m, pureté 99,7 % Obtenu par une décomposition à 600 °C - 15 min du	Aldrich
Al ₂ O ₃ (amorphe)	nitrate d'aluminium nonahydraté Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, pureté > 99 %	Acros Organics
Bi ₂ O ₃ - α	En poudre, de haute pureté : Puratronic, 99,999 %	Alfa Aesar
PbO (Litharge)	En poudre fine $\phi < 10$ μ m, +99,9 % Obtenu par une décomposition à 600 °C – 15 min du	Aldrich
Fe ₂ O ₃ (partiellement amorphe)	nitrate de fer nonahydraté FeN ₃ O ₉ – 9H ₂ O. Qualité : NORMAPUR™ pour analyses. 98,0% minimum	PROLABO

S'agissant des traitements thermiques sous une pression d'oxygène P_{O_2} contrôlée, un montage expérimental spécifique a été développé, dans lequel la pression interne est fixée à l'aide de tampons. Il est schématisé dans la figure I.1. Dans ce montage, les pastilles sont placées dans des creusets en or puis introduites dans un tube en silice ouvert des deux côtés. Ces tubes sont eux-mêmes placés à l'intérieur d'un autre tube en silice fermé à une extrémité contenant le mélange tampon adéquat. Le choix du tampon, dépendant du système étudié, est décrit en détail ultérieurement pour chacune des études proposées. L'ensemble est monté sur un circuit de pompage permettant d'atteindre un vide secondaire de 10^{-6} à 10^{-7} mbar. Le tube est ensuite scellé puis introduit dans le four de recuit. A l'issue du traitement thermique, l'ampoule est trempée dans l'eau à température ambiante.

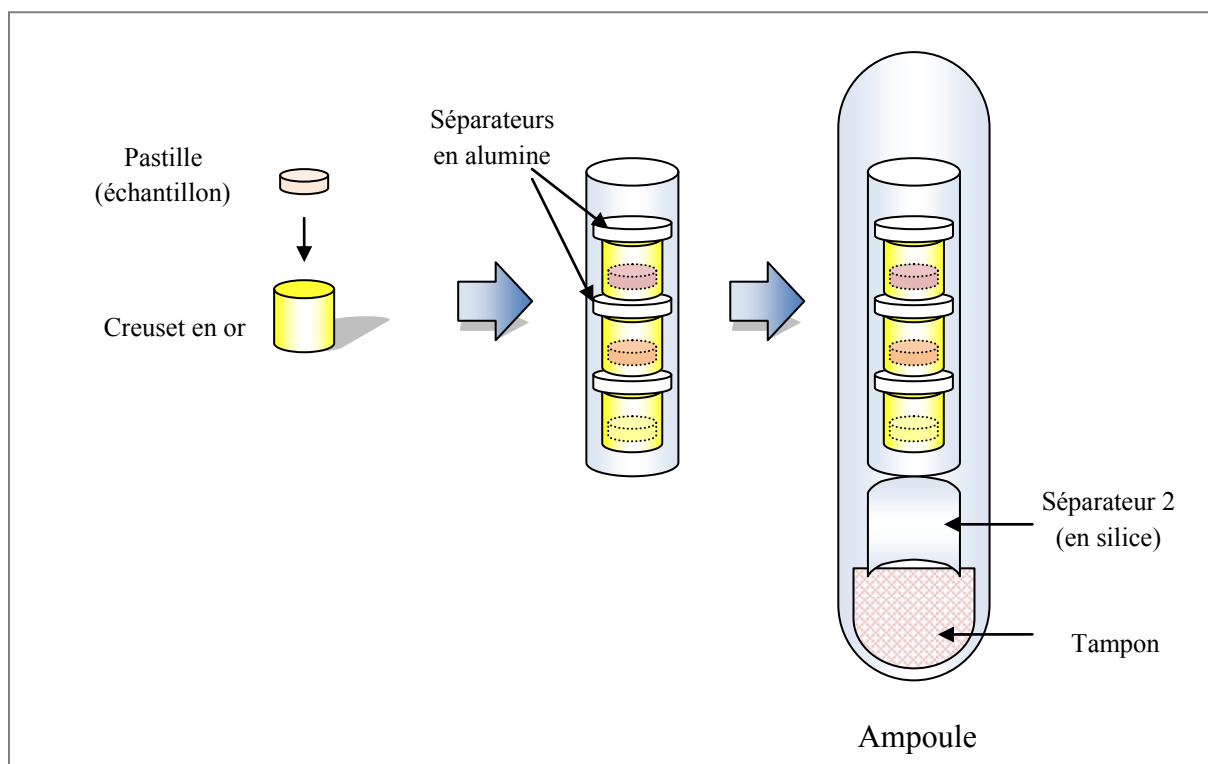


Figure I.1 : Montage expérimental utilisé pour les traitements sous une P_{O_2} contrôlée par un usage de tampons en milieu fermé

A la fin de chaque recuit, les échantillons sont récupérés et fragmentés pour être analysés par diffraction des rayons X sur poudres, observation métallographique et analyse compositionnelle à la microsonde électronique de Castaing. Le reste des fragments est conservé dans un dessiccateur sous un vide primaire et à l'abri de l'humidité en présence de gel de silice.

2. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

La caractérisation par diffraction des rayons X sur les poudres des échantillons a été faite à l'aide d'un diffractomètre de type PHILIPS X'Pert Pro MPD équipé d'un goniomètre vertical en configuration 2θ . Une anticathode de cuivre est utilisée avec un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde $\text{Cu-K}\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$. L'acquisition des spectres est faite dans l'intervalle $3^\circ - 99^\circ$ avec un pas de $0,01671^\circ$ et un temps de 26 sec / pas. L'indexation des spectres de diffraction a été faite par rapport à la base de données ICDD - JCP2 (PDF-2) à l'aide du logiciel EVA.

La diffraction sur un monocristal (du composé BiPbFeO_4) a été conduite à l'aide d'un diffractomètre Bruker Kappa Apex II Duo. Il possède deux sources de radiations X ; l'une en molybdène et l'autre en cuivre, avec une possibilité de basculer de l'une à l'autre automatiquement. La source utilisée dans notre cas est celle en molybdène. Le diffractomètre est équipé d'un goniomètre "Kappa 4-axis" qui assure une flexibilité pour l'orientation de l'échantillon et la collecte de données. Le détecteur Apex II 4K CCD permet de collecter les données sur des microcristaux. Un monocristal a été récupéré de l'échantillon recuit sous air (voir le chapitre VI). La taille du microcristal de BiPbFeO_4 étudié est de l'ordre de $10^3 \mu\text{m}^3$. La température de l'essai peut être ajustée, voire baissée facilement grâce à un système de refroidissement. Dans notre cas, l'analyse s'est déroulée à la température ambiante, c'est à dire à 23°C . L'affinement structural a été effectué à l'aide du programme SHELXL.

3. Caractérisation morphologique et compositionnelle

Les observations métallographiques ainsi que les analyses chimiques sont été effectuées par microscopie électronique à balayage et par la microsonde électronique de Castaing. Une préparation préalable des échantillons pour ces observations a été faite. Des fragments des échantillons ont été enrobés à froid dans un mélange de résine et d'un durcisseur, suivi d'un polissage progressif à l'aide de disques au carbure de silicium et une lubrification sous eau. Le polissage final a été effectuée à l'aide d'une solution de silice colloïdale en suspension ou un pulvérisateur diamant aux grains inférieurs à $1 \mu\text{m}$. Les échantillons sont aussitôt séchés dans une étuve à $30 - 40^\circ\text{C}$. Une métallisation au carbone précède l'observation électronique.

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé est un JEOL JSM-7600F à effet de champ avec une cathode chaude, équipé d'un détecteur diode SDD pour les analyses en mode spectrométrie par sélection d'énergie (EDS), d'un spectromètre INCAwave pour les analyses en mode spectrométrie par dispersion de longueur d'onde (WDS), et d'un logiciel INCAEnergy+ pour l'interprétation des spectres d'émission (figure I.2). La microsonde électronique de Castaing utilisée est de marque Cameca SX100, équipée de cinq spectromètres pour les analyses en WDS (figure I.3). La tension d'accélération utilisée est de 15 kV et le courant d'émission de 10 nA pour le MEB, et de 20 nA pour la microsonde.



Figure I.2 : Microscope électronique à balayage JEOL JSM-7600F (source SCMEM) *



Figure I.3 : Microsonde électronique de Castaing Cameca SX100 (source SCMEM)

Le MEB JEOL JSM-7600F a été d'abord utilisé pour contrôler la qualité des échantillons et valider le protocole de préparation (porosité, état de surface, absence de contamination, qualité de la conduction du dépôt), puis pour définir un protocole d'analyse optimal (EDS/WDS, choix des standards), qui sera décrit ci-après, spécifique aux éléments impliqués et aux phases constatées. Une fois le protocole d'analyse défini, il a été appliqué aux analyses par la microsonde électronique de Castaing. Celle-ci permet d'effectuer des séries d'analyses rapides sur les échantillons à plusieurs éléments grâce aux cinq spectromètres.

La quantification des éléments présents dans les différentes phases observées est effectuée à l'aide de la méthode de microanalyse X quantitative, dans laquelle les concentrations massiques des différents éléments sont calculées à partir des intensités des rayons X émises, caractéristiques des éléments mesurées dans mêmes conditions opératoires dans l'échantillon et dans un standard. Ainsi, la concentration ou teneur massique C_i relative à

* SCMEM : Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses, Université de Lorraine, Nancy, France

chaque élément i est proportionnelle au rapport K_i entre l'intensité émergente pour l'élément dans l'échantillon $I_{i(Ech)}$ et celle dans le standard $I_{i(std)}$:

$$K_i = \frac{I_{i(Ech)}}{I_{i(std)}} \rightarrow C_i \quad Eq. (I-1)$$

La teneur massique C_i est obtenue par calcul à partir du rapport K_i en appliquant un modèle de quantification correctionnelle (ZAF) qui prend en compte le phénomène d'effet de matrice qui correspond aux effets de production d'ionisations (Z), d'absorption des rayonnements (A), et de fluorescence (F).

En EDS, les intensités caractéristiques sont mesurées à partir de l'aire d'une raie au moyen d'une déconvolution des pics en se basant sur un spectre témoin (standard), tandis qu'en WDS l'intensité est mesurée au maximum du pic caractéristique et le bruit de fond est mesuré de part et d'autre de ce pic. La résolution spectrale est meilleure en WDS qu'en EDS. Par conséquent l'analyse en WDS est particulièrement bien adaptée à l'analyse des éléments ayant des numéros atomiques Z voisins comme le plomb ($Z=82$) et le bismuth ($Z=83$), afin d'éviter le problème de chevauchement des pics du spectre EDS pour les deux éléments, comme il est illustré dans la figure I.4. L'analyse en WDS est aussi plus adaptée à celle des éléments en trace, comme la teneur en Al dans la phase sillénite (cf. chapitre III).

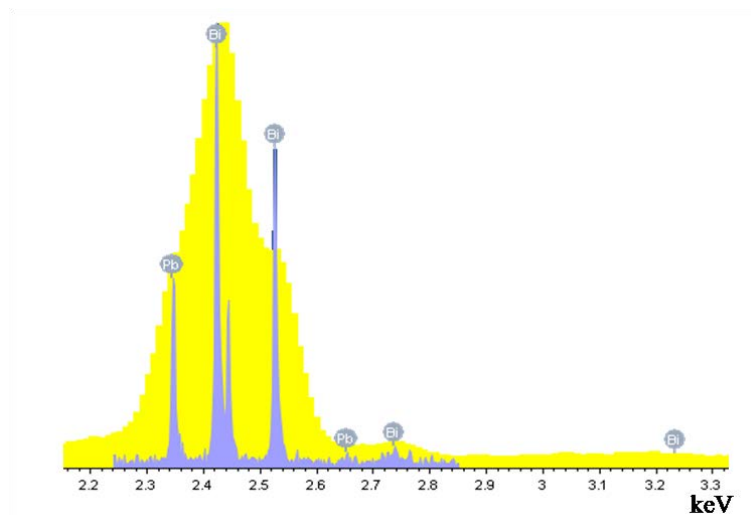


Figure I.4 : Comparaison entre les spectres EDS (en jaune) et WDS (en gris) des éléments Pb et Bi résultant de l'analyse d'une phase dans le système Bi-Pb-O

Plusieurs paramètres d'analyse ont été testés et comparés pour chacun des éléments, entre une analyse en EDS, WDS ou combinée, avec une quantification de l'O₂ soit à l'aide d'un standard (SnO₂) soit par stœchiométrie. Le meilleur choix des paramètres qui présente

les incertitudes de mesure les plus faibles sur chacun des éléments mesurés est obtenu par une analyse de tous les éléments en WDS, notamment pour Bi et Pb, et une évaluation de O₂ par stœchiométrie, car la quantification de l'O₂ présente une incertitude maximale de 4% due à plusieurs facteurs : le mauvais rendement d'émission des photons X par les atomes d'oxygène, le déplacement chimique, et l'absorption. Les standards testés sont regroupés dans le tableau I.2. Le corindon Al₂O₃ a été utilisé comme standard pour la quantification de l'aluminium. S'agissant du bismuth, plusieurs standards ont été testés : Bi₂O₃-α dont la pureté a été contrôlée au préalable par DRX, Bi⁰ métal et Bi₂Te₃. Il a été constaté que les résultats des mesures sont convergents quel que soit le choix du standard pour Bi, avec une incertitude relative de 2%. S'agissant du plomb, le standard choisi est PbCrO₄ connu pour sa stabilité sous air ainsi que pour la bonne qualité de son état de surface pour l'analyse, contrairement à PbO(Litharge). S'agissant du fer, un standard Fe₂O₃ est utilisé. Quant à l'oxygène, il est évalué par stœchiométrie par rapport aux états de valences « +3 » pour Al, Bi et Fe, et « +2 » pour Pb dans les échantillons, sous réserve d'obtenir une somme voisine de 100 % en masse pour l'ensemble des éléments. Néanmoins, cette condition n'est pas toujours remplie, d'abord à cause du cumul des incertitudes sur les différents éléments, puis à cause de la porosité des échantillons et à la conduction limitée, ce qui conduit à un total massique situé entre 97 à 101 % pour l'ensemble des analyses. Afin de remédier à ce problème, les analyses de diffraction DRX permettent dans la plupart des cas de conforter les résultats de l'analyse compositionnelle et de statuer quant aux degrés d'oxydation des composés formés. Malheureusement, dans le cas de certaines phases observées, l'ambiguïté persiste. C'est en l'occurrence le cas de la sillénite dans laquelle des cations Bi⁵⁺ et pb⁴⁺ peuvent être présents à l'état de traces et ils ne peuvent pas être différenciés chimiquement à la microsonde (cf. chapitre III). C'est pour lever cette ambiguïté qu'un deuxième protocole de synthèse est proposé qui permet de garantir les bons degrés d'oxydation pour les éléments impliqués.

Tableau I.2 : Paramètres d'analyse, standards utilisés et incertitudes sur la quantification des éléments

Elément	Mode d'analyse	Standard utilisé	Incertitude relative %
Al	WDS, raie Kα	Al ₂ O ₃ -α	1 %
Bi	WDS, raie Mα	Bi métal ou Bi ₂ O ₃ -α	2 %
Pb	WDS, raie Mα	PbO(Litharge) ou PbCrO ₄	1 %
Fe	WDS, raie Kα	Fe ₂ O ₃	2 %
O	EDS	SnO ₂	4 %
	Stœchiométrie	Degrés « +3 » pour (Al, Bi, Fe) et « +2 » pour Pb	2 %

4. Analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques

Les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques sont réalisées à l'aide d'une thermobalance SETARAM TG/ATD 92 (figure I.5). Cet appareil fonctionne sur le principe de la mesure des effets thermiques lors d'un cycle en température. Les thermocouples nécessaires à la mesure sont situés sous les deux creusets en alumine ou platine de volume 100 μl : l'un reste vide et sert de référence alors que l'autre contient l'échantillon. L'enceinte calorimétrique est placée dans un environnement gazeux qui peut être soit de l'air, soit un balayage d'argon. L'acquisition automatique des données est réalisée par l'intermédiaire d'un logiciel SETARAM spécifique.

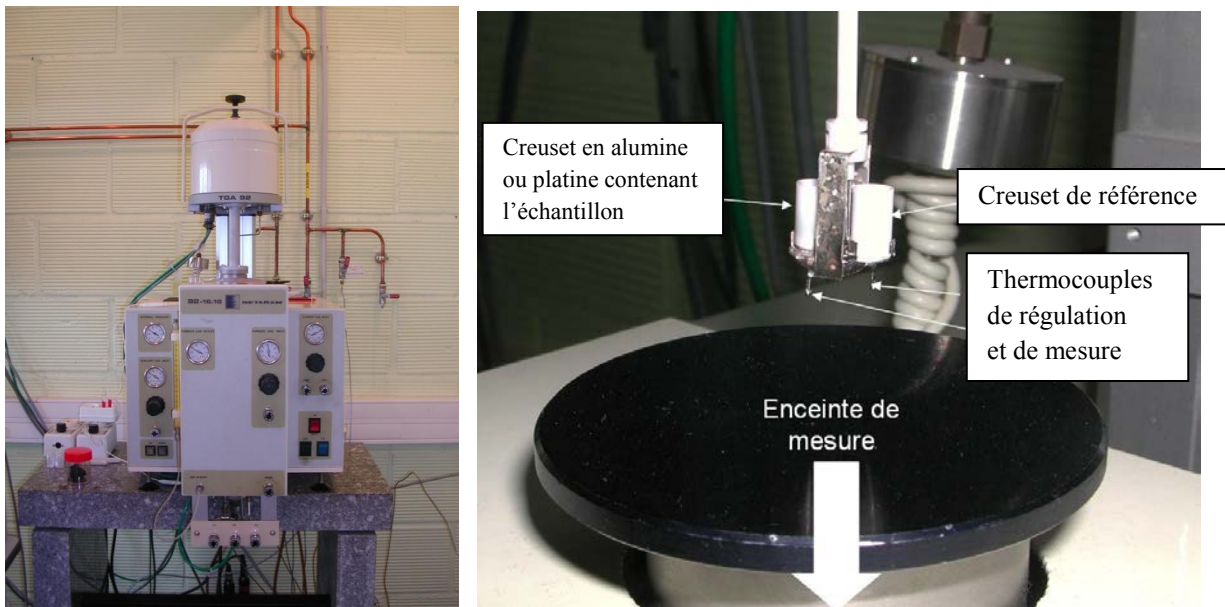


Figure I.5 : ATD-TG 92 (SETARAM) et ses composants

L'échantillon est placé dans un creuset en platine muni d'un couvercle pour limiter l'évaporation de Bi_2O_3 . Les cycles thermiques de chauffage – refroidissement ont été conduits sous un flux d'air reconstitué (Air Liquide) à 1 bar et 2 L/h, à une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La thermobalance a été calibrée au préalable par la mesure de la température de fusion de certains matériaux étalons de haute pureté, comme le zinc ($T_f = 419,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$) et l'or ($T_f = 1064^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$). L'écart absolu sur la mesure de température est de 1°C .

Chapitre II

Modélisation thermodynamique par la méthode CALPHAD

Sommaire

Introduction	22
1. Présentation de la méthode CALPHAD	22
2. Description thermodynamique des corps purs	24
3. Les solutions désordonnées	24
4. Les solutions ordonnées – « Compound Energy Formalism »	26
5. La phase liquide – modèle du liquide ionique	28
6. La phase gazeuse	30
Références bibliographiques	31

Introduction

L'intérêt de pouvoir disposer de données caractéristiques des équilibres entre phases afin de prévoir en fonction des conditions d'utilisation (température et pression d'oxygène) les oxydes mixtes se formant lors du contact entre l'acier T91 revêtu et l'eutectique plomb-bismuth a été évoquée en introduction. Si la plupart des sous-systèmes binaires sont connus, les systèmes d'ordre supérieur le sont beaucoup moins. La description thermodynamique des équilibres entre phases des systèmes multiconstitués s'avère irréalisable à partir de méthodes uniquement expérimentales. C'est pourquoi le recours à la modélisation est obligatoire. Il a été rendu possible par les développements de l'informatique et par la mise au point de logiciels de calcul thermodynamique.

La méthode CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams), est très bien décrite dans de nombreux ouvrages tels que celui de N. Saunders et A.P. Miodownik [1] ainsi que celui de Lukas *et al.* [2]. L'objectif de ce chapitre est d'en donner le principe et de présenter les modèles thermodynamiques qui sont mis en œuvre dans la description des systèmes étudiés au cours de ce travail.

1. Présentation de la méthode CALPHAD

La caractérisation thermodynamique d'un système se ramène à l'étude des fonctions potentielles des différentes phases de ce système. L'enthalpie libre G est la plus importante puisqu'elle joue le rôle de potentiel lorsque la pression (P), la température (T) et la composition (nombre de moles n_i de chaque constituant i) sont les variables contrôlant l'évolution du système. La détermination des équilibres entre phases se fait par minimisation de l'enthalpie libre du système polyphasé.

La caractérisation complète du système n'est établie qu'avec la description de toutes ses grandeurs thermodynamiques, ce qui est possible à partir de la modélisation.

Selon la méthode CALPHAD, la modélisation est réalisée grâce à des formalismes mathématiques à coefficients ajustables. Ils sont déterminés par une optimisation par une minimisation de l'écart quadratique de sorte à obtenir la meilleure restitution possible de l'ensemble des informations expérimentales (diagramme de phases et données thermodynamiques) prises en compte dans le calcul. Le résultat de la modélisation est rassemblé dans un fichier appelé «banque de données» qui contient, pour chaque phase

considérée, la déclaration du modèle utilisé ainsi que les valeurs numériques obtenues pour les différents coefficients. La procédure de modélisation est présentée à la figure II.1. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé le logiciel Thermo-Calc [3] et plus particulièrement son module PARROT pour optimiser les paramètres ajustables à partir des informations considérées.

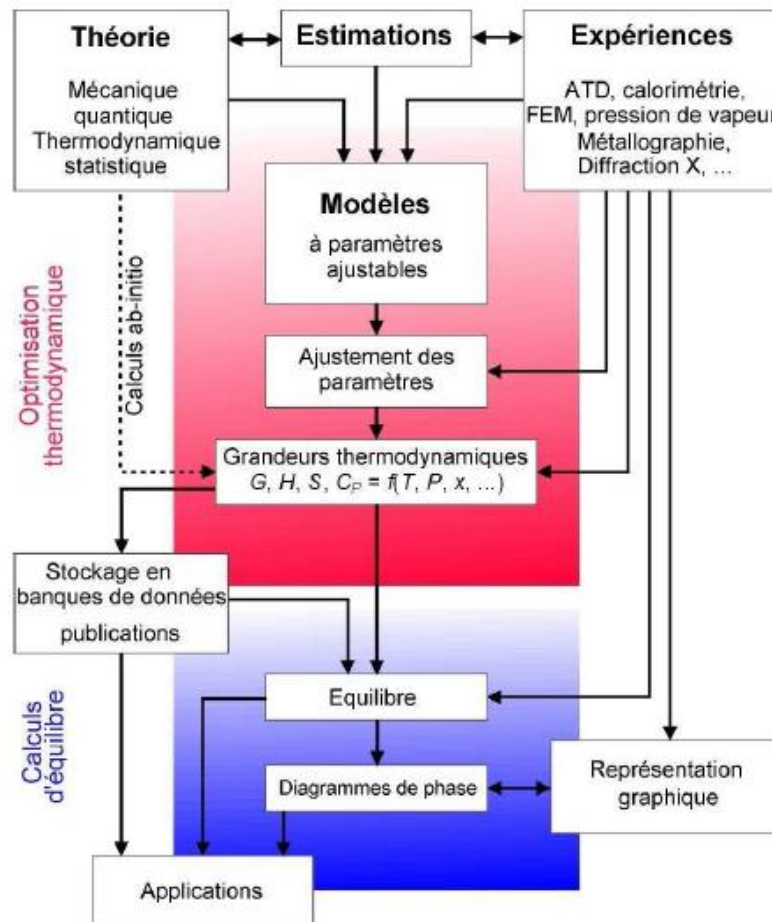


Figure II.1 : Procédure de modélisation d'un système multiconstitué [4]

Les informations expérimentales peuvent se classer en deux catégories selon leur nature. D'une part les informations concernant les grandeurs thermodynamiques et d'autre part, les informations purement diagrammatiques. Les premières sont directement liées à l'enthalpie libre ou à sa composante enthalpique et sont donc les informations les plus pertinentes. Ces données diagrammatiques proviennent et traduisent des situations d'équilibres entre phases. Ce type de données est généralement plus abondant que le précédent, car elles sont plus facilement accessibles expérimentalement.

2. Description thermodynamique des corps purs

Il n'existe pas d'échelle absolue pour l'enthalpie contrairement à l'entropie. Il est donc nécessaire de définir un état de référence dans la description de l'énergie de Gibbs. Celui qui est couramment utilisé a été développé par le S.G.T.E (Scientific Group Thermodata Europ) qui recense, établit et compile les descriptions thermodynamiques des corps purs dans des bases de données [5]. L'état de référence d'un constituant i noté SER (Standard Element Reference) est celui de l'état standard de i correspondant au corps pur i dans la structure de sa phase stable Φ à la température $T = 298,15$ K sous une pression $P = 10^5$ Pa. L'enthalpie standard de formation pour cet état de référence est une fonction dépendante de la température (fixée à 0 pour $T = 298,15$ K) et notée ${}^0H_i^\Phi(298,15\text{ K})$. L'évolution avec la température de l'énergie de Gibbs d'un élément i dans son état φ (stable ou métastable) à la température T est donnée par l'équation :

$${}^0G_i^\varphi(T) - {}^0H_i^\Phi(298,15\text{ K}) = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^{-1} + fT^3 + iT^7 + jT^{-9} \quad \text{Eq. (II-1)}$$

où ${}^0G_i^\varphi(T)$ est l'enthalpie libre molaire de l'élément pur i dans son état φ , à la température T .

Les changements d'états de référence (ou stabilité de réseaux) entre deux phases φ et φ' s'expriment par une équation du même type souvent simplifiée ainsi :

$$G_i^\varphi - G_i^{\varphi'} = a + bT \quad \text{Eq. (II-2)}$$

3. Les solutions désordonnées

Le modèle des solutions désordonnées est utilisé pour décrire les solutions solides primaires étendues, de certaines solutions intermédiaires ainsi que la phase liquide métallique. L'énergie de Gibbs est obtenue par la somme de trois contributions :

$${}^0G^\varphi(T) = {}^{ref}G^\varphi + {}^{id}G^\varphi + {}^{ex}G^\varphi \quad \text{Eq. (II-3)}$$

${}^{ref}G^\varphi$ est l'enthalpie libre de référence qui correspond aux corps purs pris avant le mélange soit :

$${}^{ref}G^\varphi = \sum_i x_i G_i^\varphi \quad Eq. (II-4)$$

Le terme de mélange idéal ${}^{id}G^\varphi$ est donné par l'entropie de configuration idéale :

$${}^{id}G^\varphi = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad Eq. (II-5)$$

Le terme d'excès ${}^{ex}G^\varphi$ décrit dans le cas d'une solution binaire par un polynôme de Redlich-Kister [6] :

$${}^{ex}G^\varphi = x_i x_j \sum_\nu {}^\nu L_{i,j}^\varphi (x_i - x_j)^\nu \quad Eq. (II-6)$$

où ${}^\nu L_{i,j}^\varphi$ est le paramètre d'interaction binaire des deux constituants i et j dans la solution φ , dépendant du degré de développement ν . Ce paramètre s'exprime en fonction de la température par une équation du type (1), souvent simplifié par une fonction linéaire :

$${}^\nu L_{i,j}^\varphi = {}^\nu A_{i,j}^\varphi + {}^\nu B_{i,j}^\varphi T \quad Eq. (II-7)$$

L'extrapolation du terme d'excès dans les solutions ternaires à partir des descriptions binaires se fait par le modèle de Redlich-Kister-Muggianu [7] :

$${}^{ex}G^\varphi = \sum_i \sum_j x_i x_j \sum_\nu {}^\nu L_{i,j}^\varphi (x_i - x_j)^\nu \quad Eq. (II-8)$$

La prise en compte de paramètres d'interactions ternaires se traduit par l'addition d'un terme supplémentaire ou de trois termes dans les cas les plus complexes [8] :

$$+ x_i x_j x_k {}^0 L_{i,j,k}^\varphi \quad Eq. (II-9)$$

ou

$$+ x_i x_j x_k ({}^0 L_{i,j,k}^\varphi x_i + {}^1 L_{i,j,k}^\varphi x_j + {}^2 L_{i,j,k}^\varphi x_k) \quad Eq. (II-10)$$

4. Les solutions ordonnées – « Compound Energy Formalism »

Le formalisme appelé « Compound Energy Formalism » ou à « sous-réseaux » est décrit en détail par Hillert et Staffansson [9] et par Sundman et Ågren [10]. Il permet la description des propriétés thermodynamiques de phases présentant un ordre à grande distance plus ou moins important, telles que les composés stœchiométriques, ce qui se traduit par l'utilisation de sous-réseaux. L'enthalpie libre de la phase φ est décrite dans ce formalisme par l'équation (II-3) avec les termes suivants :

$${}^{ref}G^\varphi = \sum_{end} G_{end}^\varphi \prod y_i^s \quad Eq. (II-11)$$

$$\text{avec } G_{end}^\varphi = \Delta G_{end}^\varphi + \sum_i n^s {}^0G_i^\Phi \quad Eq. (II-12)$$

et où y_i^s représente la fraction molaire du constituant i sur le sous réseau s et n^s le nombre de sites du sous-réseaux ; ΔG_{end}^φ est l'enthalpie libre de formation de chaque composé stœchiométrique possible dépendant des constituants présents sur chaque sous réseau ; ${}^0G_i^\Phi$ est l'énergie de Gibbs du constituant i dans son état standard Φ .

$${}^{id}G^\varphi = RT \sum_s n^s \sum_i y_i^s \ln y_i^s \quad Eq. (II-13)$$

Le terme d'excès prenant en compte les interactions est décrit par un développement de Redlich-Kister [6] :

$${}^{ex}G^\varphi = \sum_i \Pi y_i^s \sum_v {}^vL_{y_i:y_j}^\varphi (y_i^s - y_j^s)^v \quad Eq. (II-14)$$

Le symbole « ex » représente toutes les solutions binaires possibles sur le sous-réseau s et ${}^vL_{y_i:y_j}^\varphi$ leurs paramètres d'interactions.

Les phases ordonnées sont traitées par l'utilisation de plusieurs sous-réseaux dont l'occupation par les espèces (atomes, composés, ions, charges, lacunes) dépend du type de phase considérée. Dans notre étude, le CEF est employé principalement pour décrire de nombreuses phases intermédiaires de type $M_x M_y' O_z$.

- Les phases intermédiaires :

Toutes les phases intermédiaires présentes dans les systèmes étudiés sont considérées stœchiométriques. Deux cas similaires sont retenus :

- $\text{Bi}_x\text{Al}_y\text{O}_{\frac{3(x+y)}{2}}$ et $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_{\frac{3(x+y)}{2}}$;
- $\text{Pb}_y\text{Bi}_x\text{O}_{\frac{3x}{2}+y}$, $\text{Pb}_y\text{Al}_x\text{O}_{\frac{3x}{2}+y}$ et $\text{Pb}_y\text{Fe}_x\text{O}_{\frac{3x}{2}+y}$.

Dans le premier cas, à titre d'exemple, l'énergie de Gibbs molaire est exprimée en fonction de ${}^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\alpha-\text{Bi}_2\text{O}_3}$ et ${}^0G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ de la façon suivante :

$${}^0G_{\text{m}}^{\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_{\frac{3(x+y)}{2}}} = \frac{x}{2} {}^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\alpha-\text{Bi}_2\text{O}_3} + \frac{y}{2} {}^0G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} + A \frac{\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_{\frac{3(x+y)}{2}}}{2} + B \frac{\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_{\frac{3(x+y)}{2}}}{2} T \quad \text{Eq. (II-15)}$$

Dans le second cas, à titre d'exemple, l'énergie de Gibbs molaire est exprimée en fonction de ${}^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\alpha-\text{Bi}_2\text{O}_3}$ et ${}^0G_{\text{PbO}}^{\text{PbO-L}}$ de la façon suivante :

$${}^0G_{\text{m}}^{\text{Bi}_x\text{Pb}_y\text{O}_{\frac{3x}{2}+y}} = \frac{x}{2} {}^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\alpha-\text{Bi}_2\text{O}_3} + y {}^0G_{\text{PbO}}^{\text{PbO-L}} + A \frac{\text{Bi}_x\text{Pb}_y\text{O}_{\frac{3x}{2}+y}}{2} + B \frac{\text{Bi}_x\text{Pb}_y\text{O}_{\frac{3x}{2}+y}}{2} T \quad \text{Eq. (II-16)}$$

A et B sont des coefficients variables qui sont à optimiser.

Concernant le composé $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (1:2), la mesure du C_p par Denisov *et al.* [11], a favorisé l'utilisation du développement polynomial en fonction de la température suivant :

$${}^0G_{\text{Al:Bi:O}}^{\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9} = A + B T + C T \ln(T) + D T^2 + E T^3 + F T^{-1} \quad \text{Eq. (II-17)}$$

- Les solutions solides primaires Al_2O_3 et Fe_2O_3 :

Ces phases sont décrites par la formule $(\text{M}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$ parce qu'elles ne présentent aucune solubilité dans les systèmes étudiés. L'enthalpie libre molaire de ces phases est décrite par [12,13] :

$$G_{\text{m}}^{M_2\text{O}_3} = {}^0G_{\text{M}^{3+};\text{O}^{2-}}^{M_2\text{O}_3} + RT(x_{\text{M}^{3+}} \ln x_{\text{M}^{3+}} + x_{\text{O}^{2-}} \ln x_{\text{O}^{2-}}) \quad \text{Eq. (II-18)}$$

- Les solutions solides primaires PbO-L , PbO-M , $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$:

Ces quatre solutions solides primaires présentent une solubilité mutuelle, des formes polymorphiques de Bi_2O_3 dans celles de PbO ou l'inverse. Leurs descriptions ont déjà fait

l'objet d'une présentation détaillée [14]. Dans le cadre ce travail, la modélisation thermodynamique a porté uniquement sur les sous-systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ et $\text{PbO--Al}_2\text{O}_3$ dans lesquels aucun composé terminal ne présente de solubilité. Ainsi, les descriptions des composés Bi_2O_3 , Al_2O_3 et PbO sont issues des modélisations des systèmes binaires Métal-O dues respectivement à Risold *et al.* [15], à Taylor *et al.* [12] et à Risold *et al.* [16].

5. La phase liquide – modèle du liquide ionique

Il existe plusieurs formalismes décrivant l'état liquide d'une phase. Dans le cas des systèmes métalliques, la phase liquide est décrite avec le modèle des solutions solides primaires puisqu'elle est considérée comme une solution totalement désordonnée. Dans le cas de systèmes plus complexes, comme par exemple les laitiers ou les sels fondus, d'autres modèles ont été développés. Hillert *et al.* [17] ont développé le modèle du «liquide ionique» qui peut être considéré comme une des descriptions les plus appropriées de la phase liquide dans le cas des systèmes à base d'oxygène. Dans ce modèle, la phase liquide est composée de deux sous-réseaux, l'un pour les cations, l'autre pour les anions. Il a été employé par Sundman *et al.* [18] lors de la modélisation du système Fe-O, par Risold *et al.* [15,16] pour Bi-O et Pb-O, et par Taylor *et al.* pour Al-O [12]. Ces quatre systèmes binaires formés avec l'oxygène sont à la base du système quinaire Pb-Bi-Fe-Al-O.

Dans ce modèle, les ions du sous-réseau cationique sont notés $C_i^{+\nu_i}$, ν_i étant la charge de l'espèce i . Le sous-réseau anionique est constitué par les anions notés $A_j^{-\nu_j}$, les lacunes d'ions métalliques Va et les espèces neutres notées B_k^0 . Cette occupation des différents sites s'écrit sous la forme :

$$(C_i^{+\nu_i})_P (A_j^{-\nu_j}, Va, B_k^0)_Q \quad \text{Eq. (II-19)}$$

où les coefficients P et Q représentent le nombre de sites pour chaque sous-réseau. P et Q sont déterminés de façon à respecter l'électroneutralité. Il vient alors :

$$P = \sum_j \nu_j y_{A_j} + Q y_{Va} \quad \text{Eq. (II-20)}$$

$$Q = \sum_i \nu_i y_{C_i} \quad \text{Eq. (II-21)}$$

y étant la fraction de site occupée par l'espèce considérée.

L'enthalpie libre de formation d'une mole de liquide ainsi décrite et appliquée à l'équation (II-3) s'écrit sous la forme :

$$G_m^{Ionic} = \sum_i \sum_j y_{C_i} y_{A_j} {}^0G_{C_i:A_j}^{Ionic} + Q y_{Va} \sum_i y_{C_i} {}^0G_{C_i:Va}^{Ionic} + Q \sum_k y_{B_k} {}^0G_{B_k}^{Ionic} + PRT \sum_i y_{C_i} \ln y_{C_i} + QRT \left(\sum_j y_{A_j} \ln y_{A_j} + y_{Va} \ln y_{Va} + \sum_k y_{B_k} \ln y_{B_k} \right) + Ex G_m^{Ionic} \quad Eq. (II-22)$$

$$Ex G_m^{Ionic} = + \sum_{i_1} \sum_{i_2} \sum_j y_{C_{i_1}} y_{C_{i_2}} y_{A_j} \sum_{\nu} L_{C_{i_1}, C_{i_2}:A_j}^{\nu, Ionic} (y_{C_{i_1}} - y_{C_{i_2}})^{\nu} + \sum_{i_1} \sum_{i_2} y_{C_{i_1}} y_{C_{i_2}} y_{Va} \sum_{\nu} L_{C_{i_1}, C_{i_2}:Va}^{\nu, Ionic} (y_{C_{i_1}} - y_{C_{i_2}})^{\nu} + \sum_i \sum_{j_1} \sum_{j_2} y_{C_i} y_{A_{j_1}} y_{A_{j_2}} \sum_{\nu} L_{C_i:A_{j_1}, A_{j_2}}^{\nu, Ionic} (y_{A_{j_1}} - y_{A_{j_2}})^{\nu} + \sum_i \sum_j y_{C_i} y_{A_j} y_{Va} \sum_{\nu} L_{C_i:A_j, Va}^{\nu, Ionic} (y_{A_j} - y_{Va})^{\nu} + \sum_i \sum_j \sum_k y_{C_i} y_{A_j} y_{B_k} \sum_{\nu} L_{C_i:A_j, B_k}^{\nu, Ionic} (y_{A_j} - y_{B_k})^{\nu} + \sum_i \sum_k y_{C_i} y_{Va} y_{B_k} \sum_{\nu} L_{C_i:Va, B_k}^{\nu, Ionic} (y_{Va} - y_{B_k})^{\nu} + \sum_{k_1} \sum_{k_2} y_{B_{k_1}} y_{B_{k_2}} \sum_{\nu} L_{B_{k_1}, B_{k_2}}^{\nu, Ionic} (y_{B_{k_1}} - y_{B_{k_2}})^{\nu} \quad Eq. (II-23)$$

${}^0G_{C_i:A_j}^{Ionic}$ représente l'enthalpie libre de formation d'un liquide C_iA_j . ${}^0G_{C_i:Va}^{Ionic}$ et ${}^0G_{B_k}^{Ionic}$ représentent respectivement les enthalpies libres de formation d'un liquide C_i et B_k . Les termes L^{ν} sont les paramètres d'interaction de degré ν entre les différentes espèces des deux sous-réseaux :

- $L_{C_{i_1}, C_{i_2}:A_j}^{\nu, Ionic}$ représentent les interactions entre deux cations en présence d'un ion commun ;
- $L_{C_{i_1}, C_{i_2}:Va}^{\nu, Ionic}$ représentent les interactions entre les deux métaux ;
- $L_{C_i:A_{j_1}, A_{j_2}}^{\nu, Ionic}$ représentent les interactions entre deux anions en présence d'un cation commun ;
- $L_{C_i:A_j, Va}^{\nu, Ionic}$ représentent les interactions entre un cation et un anion ;
- $L_{C_i:A_j, B_k}^{\nu, Ionic}$ représentent les interactions entre un anion et une espèce neutre en présence d'un cation commun ;
- $L_{C_i:Va, B_k}^{\nu, Ionic}$ représentent les interactions entre un métal et une espèce neutre ;
- $L_{B_{k_1}, B_{k_2}}^{\nu, Ionic}$ représentent les interactions entre deux espèces neutres.

6. La phase gazeuse

La phase gazeuse est considérée comme un mélange idéal de ses différents constituants. L'énergie d'interaction entre espèces dans un mélange idéal est égale par définition à zéro. L'enthalpie libre de formation pour une mole de gaz est donnée par :

$${}^0G^{Gas} = \sum_i x_i {}^0G_i^{Gas} + RT \sum_i x_i \ln x_i + RT \ln \frac{P_i}{P_0} \quad Eq. (II-24)$$

Références bibliographiques

- [1] N. Saunders, A.P. Miodownik, *Calphad*, Pergamon, Oxford, (1998).
- [2] H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman, *Computational Thermodynamics: The Calphad Method*, Cambridge University Press, UK (2007).
- [3] B. Sundman, B. Jansson, J.O. Andersson, *Calphad*, 9(2), (1985) 153-190.
- [4] <http://www.sgte.org/>
- [5] A.T. Dinsdale, *Calphad*, 15(4), (1991) 317-425.
- [6] O. Redlich, A.T. Kister, *J. Ind. Eng. Chem.*, 40, (1948) 341-345.
- [7] Y.M. Muggianu, M. Gambino, J.P. Bros, *J. de Chem. Phys. et de Phys.-Chem. Biol.*, 72(1), (1975) 83-88.
- [8] M. Hillert *Calphad*, 4(1), (1980) 1-12.
- [9] M. Hillert, L.I. Staffansson, *Acta Chemica Scandinavica*, 24(10), (1970) 1947-1973.
- [10] B. Sundman, J. Ågren, *J. of Phys. and Chem. of Sol.*, 42(4), (1981) 297-301.
- [11] M. Denisov, L.A. Irtyugo, L.T. Denisova, S.D. Kirik, E.A. Kazachenko, *Physics of the Solid State*, 54(2012) 1138-1140.
- [12] J.R. Taylor, A.T. Dinsdale, M. Hillert, M. Selleby, *CALPHAD* 16 (1992) 173-179
- [13] M. Selleby, B. Sundman, *Calphad*, 20(3), (1996) 381-392.
- [14] I. Diop, Thèse, Univ. Henri Poincaré, Nancy, France (2008).
- [15] D. Risold, B. Hallstedt, L.J. Gauckler, H.L. Lukas, S.G. Fries, *J. Phase Equilibria*, 16(3), (1995) 223-234.
- [16] D. Risold, J.I. Nagata, R.O. Suzuki, *J. Phase Equilibria*, 19(3), (1998) 213-233.
- [17] M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, J. Ågren, *Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 16A(2), (1985) 261-266.
- [18] B. Sundman, *J. Phase Equilibria*, 12(3), (1991) 127-140.

Chapitre III

Etude du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$

Sommaire

Introduction	34
1. Revue bibliographique	35
1.1. Les données diagrammatiques	35
1.2. Le composé $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (1:2)	37
1.3. Le composé BiAlO_3 (1:1)	38
1.4. La sillénite	39
2. Etude expérimentale du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$	41
2.1. Protocole expérimental	41
2.2. Résultats et discussion	42
3. Modélisation thermodynamique	49
3.1. Les données et modèles considérés	49
3.2. Les résultats du calcul thermodynamique	52
Conclusion.....	54
Références bibliographiques	55

Introduction

Dans des conditions accidentelles du réacteur ADS, des oxydes comme Bi_2O_3 et PbO peuvent se former au sein du LBE, en plus des produits issus de la corrosion de l'acier T91 par le LBE. Afin d'améliorer la tenue à l'oxydation du T91, plusieurs revêtements protecteurs ont été testés en immersion dans le liquide, parmi lesquels le dépôt d'aluminium [1,2]. Ce dernier s'oxyde en Al_2O_3 ce qui conduit à la formation d'une couche protectrice pour l'acier T91. Le besoin de prévoir l'interaction entre le revêtement et le LBE, c'est-à-dire le comportement en corrosion du revêtement par le LBE, nous conduit à étudier les systèmes à base d'oxydes des éléments présents, en particulier $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

L'étude commence par une synthèse bibliographique relative au diagramme d'équilibres de phases ainsi que sur les composés intermédiaires. Ce travail bibliographique a permis de mettre en exergue le rôle important des conditions de synthèse qui ont une conséquence immédiate quant à la stabilité des phases et leurs propriétés, à travers plusieurs aspects, notamment structuraux et chimiques.

Dans un premier temps, l'étude expérimentale du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ est conduite sous air. Puis, un nouveau protocole expérimental est adopté dans lequel la pression partielle de l'oxygène est fixée à l'aide d'un tampon ce qui permet de fixer l'état de valence du bismuth. Les caractérisations compositionnelles ont nécessité la mise au point d'un protocole d'analyse fiable. Les résultats issus de ce protocole sont comparés aux précédents obtenus sous air.

Finalement, une modélisation thermodynamique de la coupe $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ selon une approche Calphad est proposée sur la base des bordures binaires Al-O, Bi-O et Al-Bi, ainsi que des données expérimentales disponibles.

1. Revue bibliographique

1.1. Les données diagrammatiques

On recense peu d'études qui décrivent en partie et encore moins complètement le diagramme d'équilibres entre phases relatif au système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. En revanche, nombreuses sont les études qui ont été focalisées sur les propriétés des composés susceptibles de se former dans ce système, notamment à propos de la conductivité ionique [3,4,5], la piézoélectricité [6] et la fluorescence [7,8,9]. En 1937, L.G. Sillén a étudié par diffraction aux rayons X (DRX) l'existence des formes polymorphiques métastables (β , γ) du composé Bi_2O_3 dont les formes stables sont α (BT) et δ (HT) [10]. Il s'est également intéressé à l'effet de l'addition de différents oxydes, notamment Al_2O_3 , sur la stabilité éventuelle de la forme cubique centrée γ . Ces travaux n'ont pas donné lieu à l'étude du système sur l'ensemble du domaine de composition. Néanmoins, un composé $\text{Bi}_{24}\text{Al}_2\text{O}_{40}$ a été mis en évidence, mais il n'appartient pas à la coupe $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. En 1964, Levin et Roth ont étudié la formation éventuelle d'une phase de structure cubique centrée identique à $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dans 33 systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$, dont $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11]. Le diagramme d'équilibres issu de leur étude est présenté à la figure III.1-a. Deux composés ont été observés : $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, composé défini correspondant à $1\text{Bi}_2\text{O}_3:2\text{Al}_2\text{O}_3(1:2)$, et une phase ayant une structure cubique centrée et présentant un léger écart à la stœchiométrie autour de la composition (15:1). Les températures de la transformation $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, de la fusion péritectoïde de la phase (15:1) et de l'invariant eutectique $\text{L} \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 + (1:2)$ ont été mesurées respectivement à 730°C , 770°C et $810^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$. Plus tard, Speranskaya *et al.* ont proposé une version du diagramme d'équilibres (Figure III.1-b), obtenue à partir des résultats d'analyses thermiques différentielles (ATD) effectuées sur des mélanges recuits d'oxydes Al_2O_3 et Bi_2O_3 [12]. Deux composés seulement ont été observés: (1:2), et $\text{BiAlO}_3(1:1)$ mentionné auparavant par Naray-Szabo *et al.* [13]. Chaque composé présente une fusion non congruente, mesurée à 1070°C et 800°C respectivement. La transformation eutectique $\text{L} \rightarrow \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 + (1:2)$ a été mesurée à 820°C , pour une composition du liquide à 97 mol% Bi_2O_3 . Bucci a confirmé la présence des composés (1:1) et (1:2) [14]. Ils ont été synthétisés à partir de mélanges de poudres de Bi_2O_3 et Al_2O_3 , recuits sous air pendant 2 h à 575°C et 750°C respectivement, puis trempés à l'air et finalement caractérisés par DRX. Les structures constatées sont cubique centrée pour (1:1) et orthorhombique pour (1:2). Ramanan *et al.* [15] ont conduit une étude similaire à celle de [11] dans laquelle ils ont vérifié l'existence d'une phase cubique centrée par DRX dans différents

systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}_x$. Après des recuits de mélanges de poudres de différentes compositions à 780°C pendant trois jours sous air, suivis d'un refroidissement lent dans le four, ils ont obtenu une phase cubique centrée ayant la composition idéale (12:1). Une augmentation de la proportion d'alumine dans le mélange a conduit à la formation de (1:2) en équilibre avec (12:1), mais aucun composé (1:1) n'a été constaté. Dans leur étude relative au système ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$, Hrovat *et al.* ont exploré le binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ en couplant diverses techniques de caractérisation: DRX sur poudres, ATD, analyse métallographique et microsonde électronique de Castaing [16]. Deux composés ont été identifiés : (1:2) et (12:1) avec une fusion non congruente pour les deux, le premier à 1070°C se décomposant en Al_2O_3 et un liquide riche en Bi_2O_3 , et le second se décompose à 780°C en (1:2) + $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Le diagramme des phases ternaire issu de leur étude est présenté à la figure III.2.

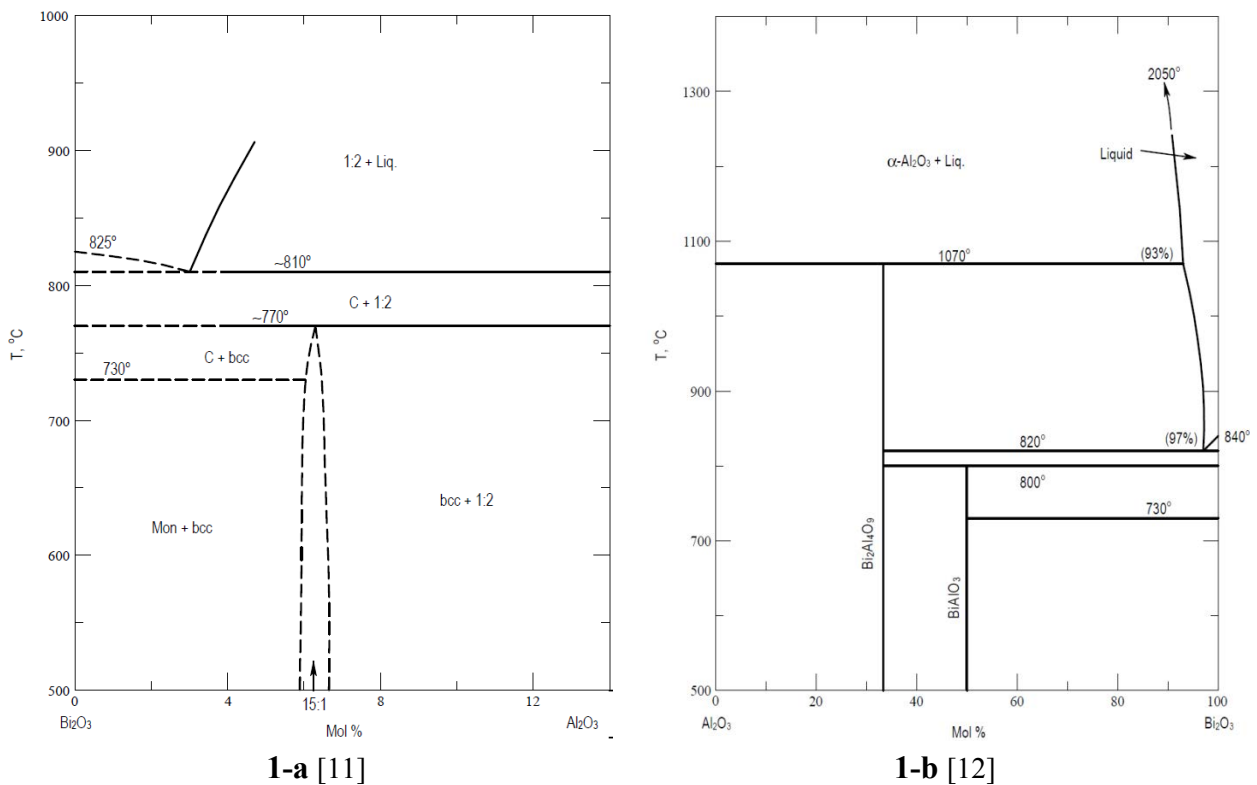


Figure III.1 : Diagramme d'équilibres de phases $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

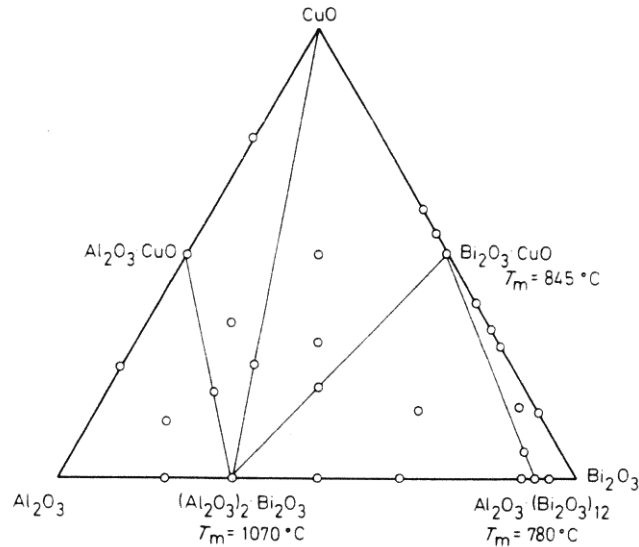


Figure III.2 : Diagramme d'équilibres de phases ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ [16]

1.2. Le composé $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (1:2)

Le composé $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (1:2) a été observé pour la première fois par Tutov *et al.* [17] par DRX sur poudres, suite à leur exploration des systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Me}_2\text{O}_3$ ($\text{Me}^{3+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$). Il est isomorphe du composé $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (1:2) présent dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Eckerlin *et al.* [18] ont synthétisé des monocristaux du composé (1:2) par un refroidissement lent à partir d'un mélange fondu à 1000°C de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ contenant 12 mol% de Al_2O_3 . Le chauffage des cristaux a montré que le composé est à fusion non congruente à 1070°C environ. Une description complète de la structure cristalline du composé $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (1:2) a été proposée par Niizeki *et al.* [19]. Les analyses DRX sur des cristaux ont montré que la structure est orthorhombique avec un groupe d'espace *Pbam*. Ces résultats ont été confirmés plus tard par Arpe *et al.* [20]. Le composé (1:2) présente une conductivité ionique élevée due à la présence de lacunes anioniques d'oxygène [21]. Plus tard, le composé a été obtenu par Burianek *et al.* [22] par synthèse de monocristaux $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ puis MacKenzie *et al.* [23] par frittage à partir de poudres. Ils ont mesuré la température de fusion péritectique à 1084°C par ATD et à 1050°C par ATG/DSC sous air à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivement. Voll *et al.* [24] ont étudié par spectroscopie infrarouge (IR) et par DRX l'effet d'une substitution complète des cations Al^{3+} par les cations Fe^{3+} dans les sites cationiques tétraédriques et octaédriques dans les composés $\text{Bi}_2\text{Al}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 4$). L'occupation des sites se fait de façon progressive par rapport à la teneur en Fe, avec une évolution linéaire des paramètres de maille en accord avec la loi de Végard. Des études similaires ont été conduites plus tard par Da Silva *et al.* [25] et par Debnath *et al.* [26] sur les solutions solides

$\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ ($0,1 \leq x \leq 1,0$), et ont permis d'estimer les coefficients de diffusion de l'oxygène à $D = 1,7 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$. Rares sont les données thermodynamiques qui existent sur le composé (1:2). Denisov *et al.* ont mesuré la capacité thermique C_p du composé dans l'intervalle de température 25–727°C par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [27].

1.3. Le composé BiAlO_3 (1:1)

La majorité des études ayant été conduites sur le composé BiAlO_3 (1:1) sont théoriques. A partir de calculs DFT, Baettig *et al.* ont avancé l'hypothèse de l'existence du composé qui serait isomorphe à BiFeO_3 avec une symétrie cristalline $R3c$ [28]. Expérimentalement, Belik *et al.* ont obtenu la synthèse du composé sous haute pression à 6 GPa et à une température de 1000°C à partir des précurseurs Al_2O_3 et (12:1), formés préalablement sous air [29]. Les paramètres cristallins de (1:1) ont été déterminés et affinés par DRX, confirmant la structure proposée par [28]. L'analyse thermique différentielle a montré que BiAlO_3 est instable sous air et se décompose en (1:2) + (12:1) lorsqu'il est chauffé à 577°C. Mangalam *et al.* ont également synthétisé le composé BiAlO_3 sous une pression à 4,5 GPa à 580°C [30]. Il a été caractérisé par DRX (groupe d'espace $R3c$, en accord avec [28,29]) ainsi que par des analyses thermogravimétriques et différentielles. Le chauffage du composé jusqu'à 700°C sous air à 10°C/min conduit à sa décomposition à partir de 550°C en formant les phases (1:2) et $\text{Bi}_{26-x}\text{Al}_x\text{O}_{40-y}$, en accord avec [29]. En revanche, le composé (1:1) demeure stable jusqu'à 700°C dans une atmosphère appauvrie en oxygène (10^{-5} bar). S'agissant des données thermodynamiques sur le composé (1:1), seulement des études théoriques sont rapportées. En se basant sur les anciennes études théoriques pour des structures cubiques de type pérovskite [31,32], les calculs effectués par Bouhemadou *et al.* pour une structure cubique idéale $Pm\bar{3}m$, ont permis d'établir l'évolution des capacités thermiques C_p et C_v ainsi que du paramètre de maille en fonction de la température ($0 \leq T \leq 1000 \text{ K}$) et de la pression ($0 \leq P \leq 30 \text{ GPa}$) [33]. Dans un autre travail [34], ils ont calculé l'enthalpie de formation du composé à $T = 0 \text{ K}$. Par ailleurs, ils ont signalé le manque de données expérimentales permettant de les comparer à leurs résultats théoriques. Lin *et al.* ont calculé les enthalpies de formation de (1:1) pour les deux structures $R3c$ et $Pm\bar{3}m$ [35].

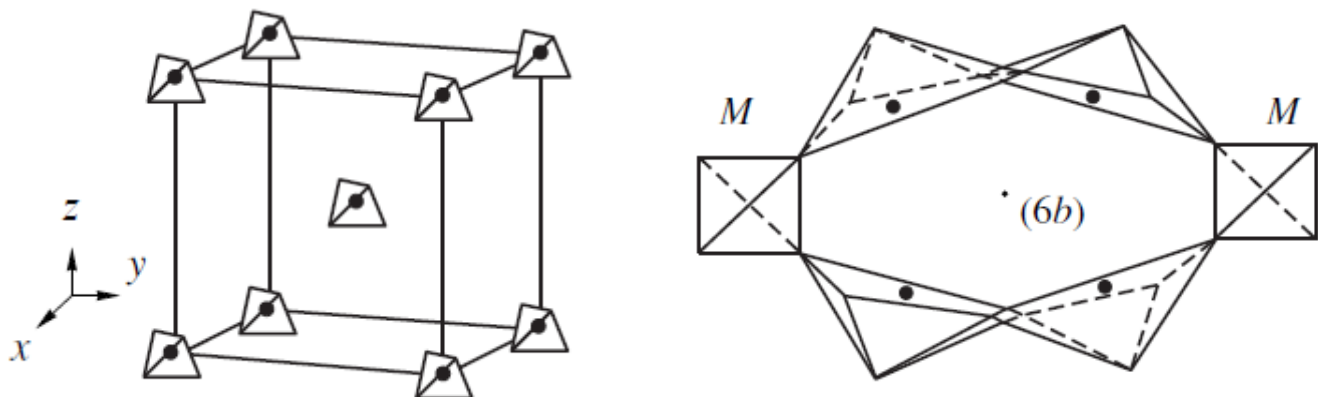
1.4. La sillénite

Nombreuses sont les études consacrées à la phase dite *sillénite*, nommée ainsi en l'honneur de Sillén [10]. Cette phase est rencontrée dans plusieurs systèmes d'oxydes métalliques incluant l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 . On appelle sillénite toute phase iso-type avec la forme cubique centrée métastable $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ayant un groupe d'espace $I23(197)$. Les sillénites peuvent être représentées par la formule générale $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$, avec des cations métalliques M^{n+} d'une valence allant de II à VI, et parfois même, avec deux cations de valences différentes comme $[\text{M}^{3+}, \text{M}^{5+}]$, $[\text{M}^{2+}, \text{M}^{5+}]$, et $[\text{M}^{2+}, \text{M}^{6+}]$. La structure générale de la sillénite est présentée dans la figure III.3. On dénombre actuellement plus de soixante sillénites dans plusieurs systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$, formées avec les éléments $\text{M} = \text{B}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}, \text{Rb}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Cd}, \text{In}, \text{W}, \text{Tl}, \text{Ru}, \text{Ir}$ et **Pb**, voir même avec Bi^{5+} . Elles peuvent être stables ou métastables, et former des solutions solides [36,37]. La capacité à former différentes sillénites avec des cations de différentes tailles mais aussi de différentes valences résulte de la grande flexibilité de la structure qui provient d'une part, de l'existence d'un doublet non liant $6s^2$ de Bi, et d'autre part, de la possibilité de former des lacunes d'oxygène dans le sous-réseau anionique [36,38,39]. Deux modèles structuraux ont été proposés pour décrire la sillénite, dans lesquels l'électroneutralité est conservée suivant l'état de valence des cations de bismuth interstitiels qui occupent partiellement, en plus des cations métalliques de l'élément additionnel "M", les sites tétraédriques formés par l'oxygène.

Le premier modèle suppose une valence de « +5 » de certain cations interstitiels de bismuth, conduisant à former le composé $\text{Bi}_{24}\text{Al}_2\text{O}_{40}$ au lieu de $\text{Bi}_{24}\text{Al}_2\text{O}_{39}$, tel qu'il a été suggéré par Sillén [10], ce qui signifie que la sillénite en question est hors-système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Un modèle similaire a été utilisé par Craig *et al.* [40] afin de décrire les sillénites $24\text{Bi}_2\text{O}_3:1\text{Fe}_2\text{O}_3$ [11,41] et $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Ils ont ainsi suggéré que leurs formules respectives seraient en fait $\text{Bi}^{3+}_{12}(\text{Bi}^{5+}_{0,5}\text{Fe}^{3+}_{0,5})\text{O}_{20}$ et $\text{Bi}^{3+}_{12}(\text{Bi}^{5+}_{0,5}\text{Bi}^{3+}_{0,5})\text{O}_{20}$.

Dans le second modèle, le bismuth ne peut avoir d'autre valence que « +3 ». Ce modèle a été présenté par Radaev *et al.* [39] qui ont examiné des monocristaux de différentes sillénites en recourant à la diffraction aux neutrons, et ont constaté que l'électroneutralité est assurée par la présence de lacunes pour l'oxygène. Ce modèle a été étayé plus tard par Burkov *et al.* [36] qui ont suggéré que pour les sillénites aux cations Al^{3+} , seulement la moitié des sites tétraédriques est occupée par des cations de bismuth Bi^{3+} , et des lacunes d'oxygène sont créées afin d'assurer l'électroneutralité. Par conséquent, la sillénite dans ce cas peut être

décrite par $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}^{3+}_{0,50}\text{Al}^{3+}_{0,50})\text{O}_{19,50}$ conduisant à une formule stœchiométrique de $\text{Bi}_{25}\text{AlO}_{39}$ (25:1). La figure III.4 présente la structure de la sillénite formée dans le cas de $M = \text{Al}$ suivant le second modèle structural.



3-a : Maille élémentaire cubique centrée de la sillénite formée par les tétraèdres $[\text{MO}_4]$

3-b : Polyèdres $[\text{BiO}_5]$ formant des dimères $[\text{Bi}_2\text{O}_8]$ qui relient les tétraèdres $[\text{MO}_4]$

Figure III.3 : Structure générale de la sillénite $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20+\delta}$ [36,39]

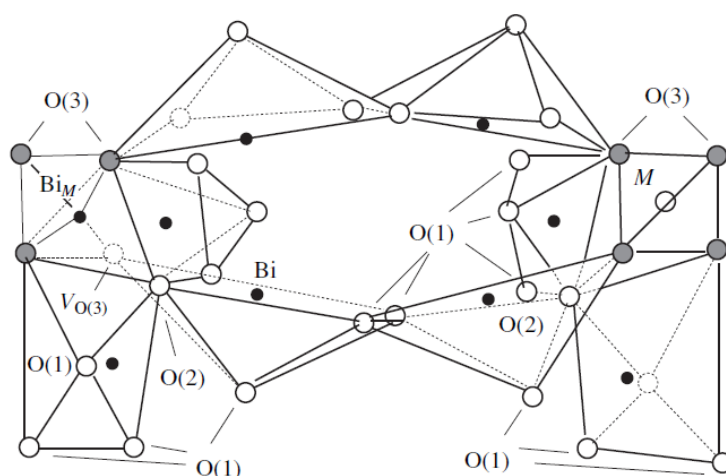


Figure III.4 : Fragment de la structure du composé $\text{Bi}_{25}\text{M}^{3+}\text{O}_{39}$ avec un cation Bi^{3+} occupant un site tétraédrique induisant la formation de lacunes d'oxygène $\text{VO}(3)$ [36,39]

Cependant, il est toujours envisageable de considérer un changement dans la valence des cations de bismuth de « +3 » à « +5 » lorsque la synthèse de la sillénite s'opère dans des conditions oxydantes. Cela a été établi par Neov *et al.* qui ont étudié la structure cristalline des sillénites $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20}$ ($M = \text{Si}, \text{Mn}$) par diffraction aux neutrons sur des monocristaux [42]. Les sillénites obtenues sont $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ avec une occupation totale des sites tétraédriques par Si^{4+} , et dans le cas de Mn, une sillénite de formule $\text{Bi}_{12}[(\text{Bi}^{5+}_{0,65} + \text{Bi}^{3+}_{0,35})_{0,53}\text{Mn}^{3+}_{0,47}]\text{O}_{19,7}$ se

forme suite à une oxydation du bismuth par MnO_2 au-delà de 500°C , impliquant un changement partiel de l'état de valence des cations Bi^{3+} en Bi^{5+} aux sites tétraédriques.

Au vue de ces éléments de littérature, on peut donc conclure que trois phases au moins ont été relevées dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$, suscitant des désaccords quant à leur stabilité sous air et leurs températures de transformations invariantes. Dans la présente étude, la phase sillénite est considérée telle que décrite par [36], c'est à dire contenant des cations Bi^{3+} uniquement. Le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ a d'abord été exploré sous air, et afin de garantir l'absence de formation de cations Bi^{5+} , un protocole expérimental différent a été adopté dans un second temps et dans lequel la pression partielle d'oxygène est maintenue fixe à l'aide de tampons appropriés. Les résultats obtenus dans ces conditions sont comparés à ceux obtenus sous air.

2. Etude expérimentale du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$

2.1. Protocole expérimental

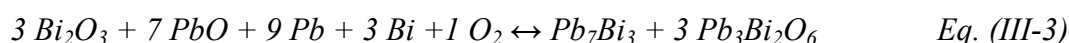
Dans un premier temps, une série d'échantillons a été préparée pour réaliser des recuits sous air, en utilisant une poudre fine d'alumine- α d'origine Aldrich ($\phi < 10 \mu\text{m}$, pureté 99,7 %) et une poudre de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fournie par Alfa Aesar (Puratronic, pureté 99,999 %). Les poudres ont été mélangées dans un mortier en porcelaine, puis comprimées à froid sous une pression de 100 bars sous la forme de pastilles cylindriques de $\phi = 10 \text{ mm}$ et d'environ 1 g. Après pesée, les échantillons ont été soumis à différents maintiens isothermes sous air, pour des durées comprises entre quelques jours et plusieurs semaines. A la fin du traitement thermique, les pastilles sont trempées dans l'eau à l'aide d'un demi-tube en silice, puis pesées à nouveau. Il a été constaté que pour des températures inférieures à 700°C , une majorité d'échantillons n'a pas atteint complètement l'équilibre thermodynamique même après six semaines de recuit. Cela est dû à la faible réactivité de l'alumine. C'est pourquoi une autre voie de synthèse a été suivie de sorte que la vitesse de réaction soit augmentée et l'équilibre atteint plus facilement. Ainsi, il a été choisi de synthétiser un précurseur en alumine amorphe par une calcination de nitrates d'aluminium nona-hydratés $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics, pureté $> 99 \%$) à 600°C pendant 15 min. L'utilisation de cette alumine amorphe a permis d'atteindre l'équilibre thermodynamique pour des durées de recuit n'excédant pas deux semaines à 600°C . Ce procédé de synthèse a également été appliqué aux échantillons caractérisés par analyses thermiques différentielles.

Afin de former une sillénite dans laquelle les atomes de bismuth sont de valence unique égale à « +3 », un second protocole expérimental a été envisagé par la suite, qui permet de fixer la pression partielle de l'oxygène du milieu réactionnel à une valeur conduisant à l'équilibre entre le métal Bi^0 et l'oxyde Bi_2O_3 ou à une valeur inférieure. De façon pratique, nous avons utilisé trois mélanges tampon ($\text{Bi}^0/\text{Bi}_2\text{O}_3$, Pb^0/PbO , et $\text{Bi}^0+\text{Pb}^0/\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{PbO}$), introduits séparément dans des ampoules de silice dans lesquelles ont ensuite été placés les échantillons. Ces derniers ont été préparés à partir des poudres d'alumine amorphe et de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ puis compactés sous forme de pastilles suivant la méthode décrite au chapitre I. Les pastilles d'une composition initiale de 60 % molaire de Bi_2O_3 ont été recuites à 600°C sous les trois P_{O_2} différentes, tandis que celles à 96,15 % molaire de Bi_2O_3 correspondant au ratio $\text{Al}/\text{Bi} = 1/25$, ont été recuites à 700°C sous deux P_{O_2} différentes. Tous les recuits ont duré une semaine (Tableau III.1).

Tableau III.1 : Conditions de recuits sous différentes P_{O_2} de mélanges $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

#	Composition (%molaire Bi_2O_3)	Atmosphère	Pression d'oxygène P_{O_2} (atm.)	Température ($^\circ\text{C}$)	Durée (semaine)
600-1	60	PbO/Pb^0	$1,7 \times 10^{-16}$	600	1
600-2	60	$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}^0$	$4,6 \times 10^{-14}$	600	1
600-3	60	$\text{Bi}^0+\text{Pb}^0/\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{PbO}$	entre 10^{-14} et 10^{-16}	600	1
700-0	96,15	Air	0,21	700	1
700-1	96,15	$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}^0$	$1,2 \times 10^{-11}$	700	1

La pureté des matières premières ainsi que les échantillons recuits ont été examinés par DRX, par microscopie électronique (MEB et microsonde de Castaing) et par ATD à l'aide des équipements décrits dans le chapitre I. L'analyse des produits issus des tampons après les recuits ont permis d'établir les équations bilans suivantes (Eq. III-1, III-2, III-3) rapportées à une mole de O_2 .

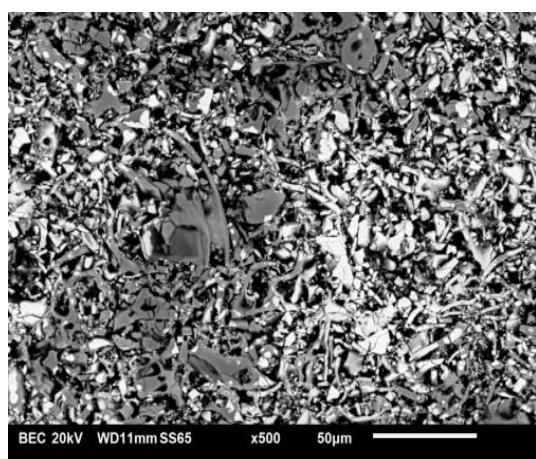


2.2. Résultats et discussion

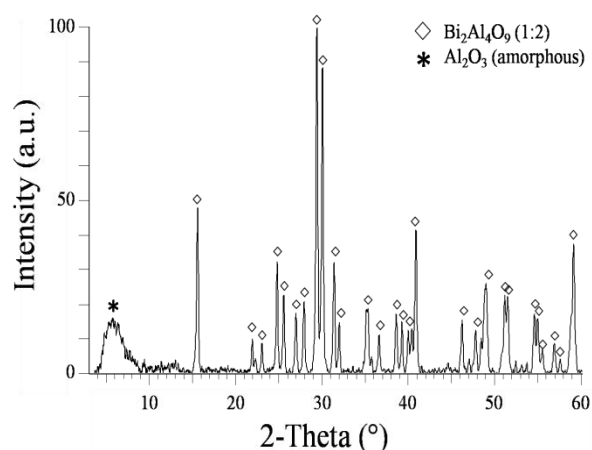
La formation de deux composés seulement a été constatée. Le premier composé correspond à (1:2). Il présente un léger écart à la stœchiométrie d'environ 1,75 % en mole de

Bi_2O_3 au-delà de la composition idéale du côté riche en Bi_2O_3 . Nous avons remarqué que cette phase cristallise très rapidement même à 600°C , et qu'en revanche, l'alumine demeure amorphe à basse température (Figure III.5). Un deuxième composé a été observé dans la zone plus riche en Bi_2O_3 (Figure III.6). La composition mesurée est homogène et vaut 96 mol% Bi_2O_3 . Le cliché de diffraction aux rayons X de ce composé peut être indexé avec celui du composé $\text{Bi}_{24}\text{Al}_2\text{O}_{39}$ (12:1) présent dans la base de données JCP2 sous la référence 00-042-0184 (Figure III.6-b). Il s'agit donc d'une sillénite de structure cubique centrée, ayant un paramètre de maille $a = 10,179 \text{ \AA}$.

Cependant la composition molaire mesurée finement à la microsonde électronique de Castaing ne correspond pas à la composition molaire théorique du (12:1) qui est 92,31 % en mole de Bi_2O_3 . Un inventaire des phases de type sillénite mentionnées dans la littérature et formées avec des cations d'aluminium (Tableau III-2) a montré qu'il y a au moins quatre formules chimiques différentes envisagées, avec une possibilité de non-respect de la stoechiométrie par modification de la valence des cations Bi.

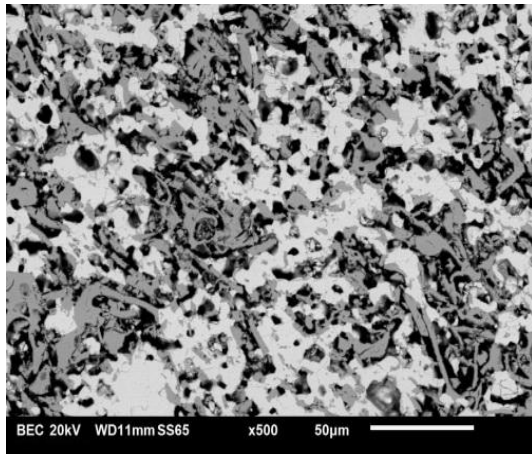


5-a : Al_2O_3 (sombre) + (1:2) (claire)

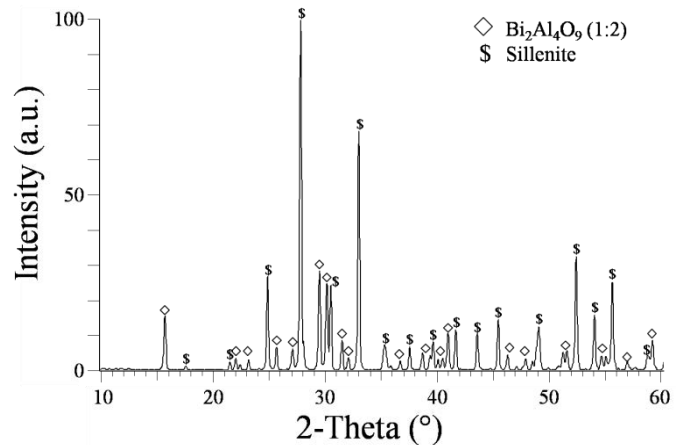


5-b : (1:2) (orthorhombique) + Al_2O_3 (amorphe)

Figure III.5 : Micrographie MEB (5-a) et cliché de diffraction X (5-b) d'un mélange Bi_2O_3 - Al_2O_3 à 20 % en mole de Bi_2O_3 recuit à 700°C pendant 1 semaine



6-a : (1:2) (sombre) + Sillénite (claire)



6-b : (1:2) (orthorhombique) + Sillénite (cubique centrée)

Figure III.6 : Micrographie MEB (5-a) et cliché de diffraction X (5-b) d'un mélange $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ à 60 mol% de Bi_2O_3 recuit à 700°C pendant 1 semaine

Tableau III.2 : Composition chimique de la sillénite obtenue expérimentalement mesurée par microsonde électronique de Castaing, comparée aux compositions théoriques données par la littérature

Composé	Composition								Référence
	% massique			% atomique			% molaire		
	Al	Bi	O	Al	Bi	O	Al_2O_3	Bi_2O_3	
Sillénite (expérimentale)	0,48	88,81	10,61	1,61	38,41	59,98	3,98	96,02	Ce travail
$\text{Bi}_{24}\text{Al}_2\text{O}_{39}$ (12:1)	0,95	88,09	10,96	3,08	36,92	60	7,69	92,31	[15]
$\text{Bi}_{24}\text{Al}_2\text{O}_{40}$ (Hors système*)	0,94	87,85	11,21	3,03	36,36	60,61	-	-	[10]
$\text{Bi}_{25}\text{AlO}_{39}$ (25:1)	0,46	88,92	10,62	1,54	38,46	60	3,85	96,15	[36]
$\text{Bi}_{25}\text{AlO}_{40}$ (Hors système*)	0,46	88,68	10,86	1,51	37,88	60,61	-	-	[43]

* Hors système car Bi^{5+} est présent dans la sillénite considérée.

En outre, l'aluminium est quantifié à la microsonde dans la sillénite obtenue expérimentalement avec une grande précision (un seuil de détection de 600 ppm et un écart-type de 0,01 % en masse). Par conséquent, les différences dans la teneur massique en Al pour la sillénite expérimentale (0,48 %) comparée aux deux composés (12:1) (0,95 %) et $\text{Bi}_{24}\text{Al}_2\text{O}_{40}$ (0,94 %) sont par conséquent considérables et permettent ainsi de les distinguer sans ambiguïté. En revanche, de telles comparaisons ne permettent pas d'établir une différenciation nette entre la sillénite expérimentale et les composés (25:1) ou $\text{Bi}_{25}\text{AlO}_{40}$. Ce dernier est constitué d'un mélange de cations Bi^{3+} et Bi^{5+} , ce qui implique qu'il est à exclure du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Il est important de noter que dans la totalité des échantillons analysés par DRX, aucun signe de présence d'oxyde de bismuth Bi_2O_5 n'a été constaté, et que par ailleurs des analyses par spectroscopie Raman n'ont montré aucun pic lié à la présence éventuelle de cations Bi^{5+} . De surcroît, les analyses chimiques conduites sur l'ensemble des

échantillons synthétisés sous différentes pressions d'oxygène (Tableau III.3), associées aux analyses structurales par DRX (Figure III.7) montrent que les sillénites formées dans les différentes conditions expérimentales sont quasiment identiques.

Tableau III.3 : Compositions des phases mesurées à la microsonde électronique de Castaing dans les essais sous P_{O_2} contrôlées

#	Phases observées	Composition mol% Bi_2O_3	Composition (%at.)				Notes
			Al	Bi	O	Total	
600-1	(1:2)	32,60	26,96	13,04	60,00	100,00	Partiellement cristallisée
	Sillénite	96,11	1,56	38,45	60,00	100,00	
	Bi métal	-	0,00	100,00	-	100,00	
600-2	(1:2)	34,76	26,10	13,90	60,00	100,00	
	Sillénite	96,03	1,59	38,41	60,00	100,00	
600-3	(1:2)	30,11	27,96	12,04	60,00	100,00	
	Sillénite	96,34	1,47	38,54	60,00	100,00	
700-0	Sillénite	96,23	1,51	38,49	60,00	100,00	Majoritaire
	Bi_2O_3	100,00	0,00	40,00	60,00	100,00	Minoritaire (DRX)
700-1	Sillénite	96,03	1,59	38,41	60,00	100,00	Majoritaire
	Bi_2O_3	100,00	0,00	40,01	59,99	100,00	Minoritaire (DRX)

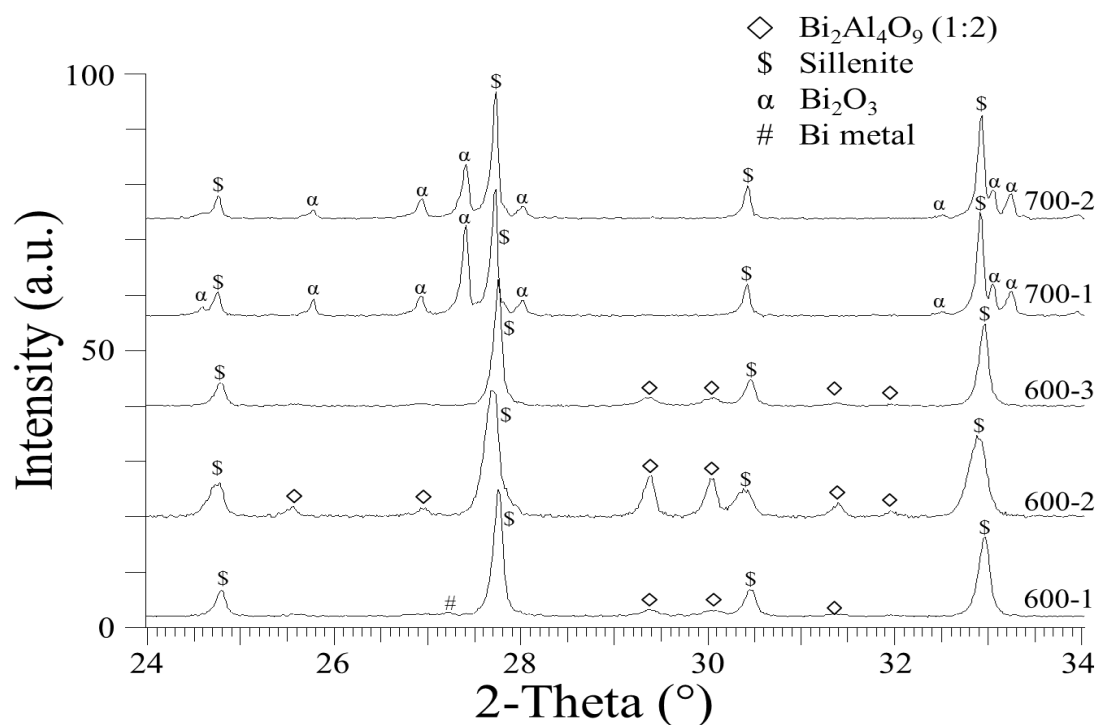


Figure III.7 : Clichés de diffraction X des échantillons recuits sous P_{O_2} contrôlées

La figure III.8 illustre la présence de Bi^0 dans l'échantillon # 600-1. Le bismuth métallique provient de la réduction de l'oxyde de bismuth « +3 », due à la pression partielle

d'oxygène imposée par le tampon Pb^0/PbO . On peut remarquer que le bismuth métallique est en équilibre avec la sillénite. Sachant que les différents tampons ont assuré la présence du bismuth métallique ou du bismuth « +3 », il est raisonnable de penser que les sillénites formées ne contiennent pas de cations Bi^{5+} . De plus, les analyses chimiques des sillénites obtenues sous tampons sont très proches de celles obtenues sous air. Tout cela nous mène donc à conclure que les sillénites formées sous air ou avec les tampons peuvent être décrites par la formule stœchiométrique $\text{Bi}_{25}\text{AlO}_{39}(25:1)$.

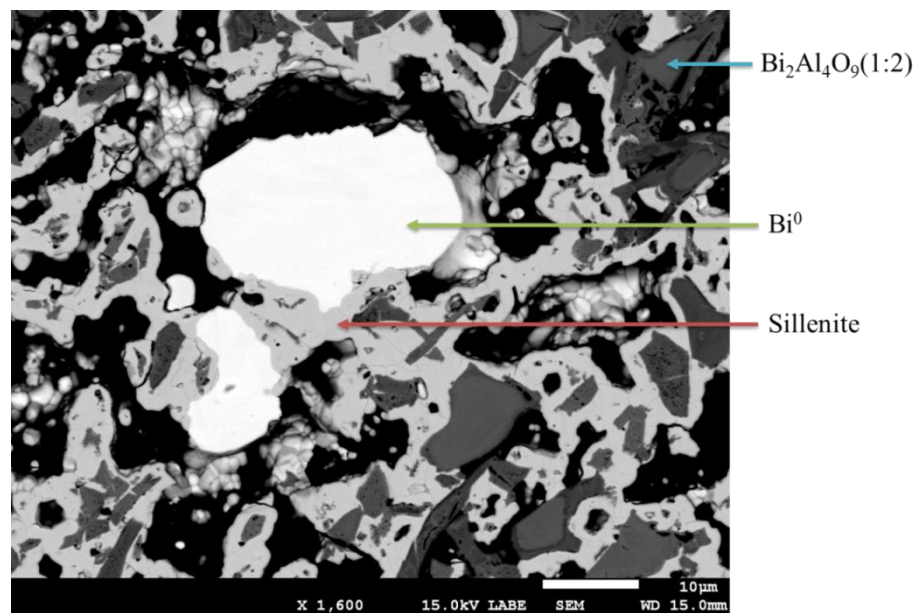


Figure III.8 : micrographies MEB de l'échantillon # 600-1 à 60 mol% Bi_2O_3 recuit à 600°C pendant 168 h dans un environnement Pb^0/PbO

Quant au composé (1:1), il n'a pas été constaté quelles que soient les conditions de synthèse et de recuit (composition de l'échantillon, durée de recuit, température), contrairement à [12], ce qui implique que le composé est instable à la pression ambiante.

Afin d'explorer le diagramme d'équilibre de phases à plus haute température et aussi pour déterminer les températures de transitions et de transformations des phases, des analyses thermiques différentielles (ATD) ont été réalisées sur différentes compositions de mélanges chauffés à une vitesse de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figure III.9). La transition polymorphe de la forme monoclinique $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ à la forme cubique $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a été mesurée à $734 \pm 5^\circ\text{C}$, en accord avec la littérature (730°C) [12]. S'agissant de la sillénite, elle se décompose suivant une réaction péritectoïde $(25:1) \rightarrow (1:2) + \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ à $775 \pm 5^\circ\text{C}$, ce qui est proche de la valeur 770°C mesurée par Levin et Roth pour le composé (15:1) [11].

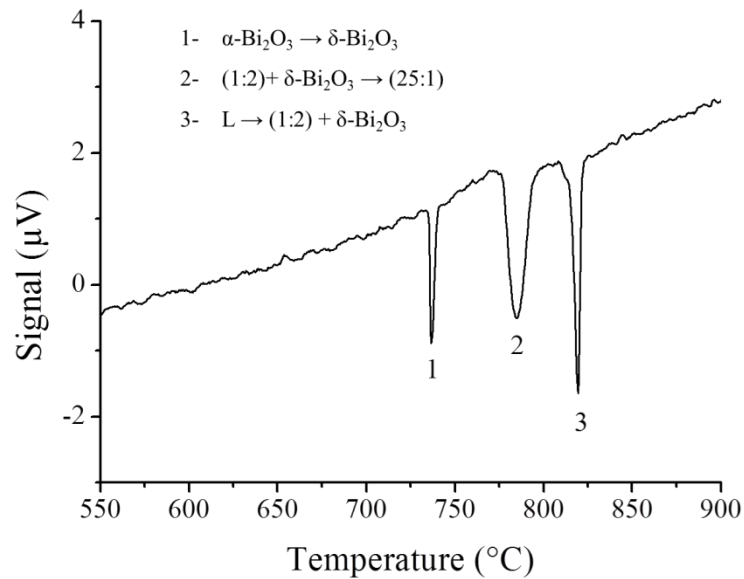
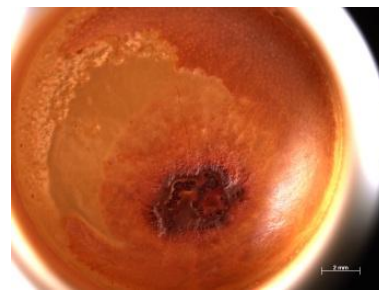


Figure III.9 : Thermogramme ATD d'un mélange préalablement recuit (600°C - 252 h) contenant 60 mol% de Bi_2O_3 dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

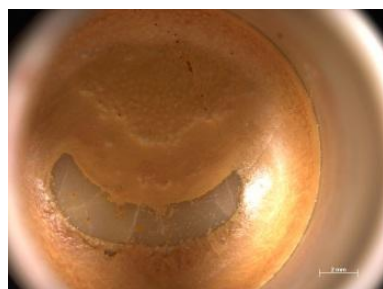
Un invariant eutectique $L \rightarrow (1:2) + \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a été mesuré à $815 \pm 5^\circ\text{C}$ pour une composition de la phase liquide de 97 mol% Bi_2O_3 (Figures III.9 et III.10).



10-a : 60 mol% Bi_2O_3
Solide+Liquide



10-b : 95,5 mol% Bi_2O_3
Solide+Liquide



10-c : 97 mol% Bi_2O_3
Liquide



10-d : 98,5 mol% Bi_2O_3
Liquide+Solide

Figure III.10 : Morphologies d'échantillons $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ recuits à $815 \pm 5^\circ\text{C}$ pendant 24 h

Afin de déterminer la température de l'invariant péritectique correspondant à la fusion du composé (1:2), des maintiens isothermes suivis de trempe ont été réalisés à différentes

températures à partir d'un échantillon initial biphasé $\text{Al}_2\text{O}_3 + (1:2)$. Après un maintien à 800°C pendant 96 h, l'alumine obtenue est toujours amorphe. Elle cristallise à partir de 1000°C pour la même durée de recuit. La fusion péritectique du composé (1:2) a été observée à une température proche de $1075 \pm 5^\circ\text{C}$, comme le montrent les clichés de diffraction X à différentes températures (Figure III.11). Cette dernière valeur est en accord avec celle de 1070°C déterminée par [12]. En outre, une perte de masse importante a été constatée au-delà de la température de fusion du composé (1:2). Cela est dû à la volatilisation de Bi_2O_3 .

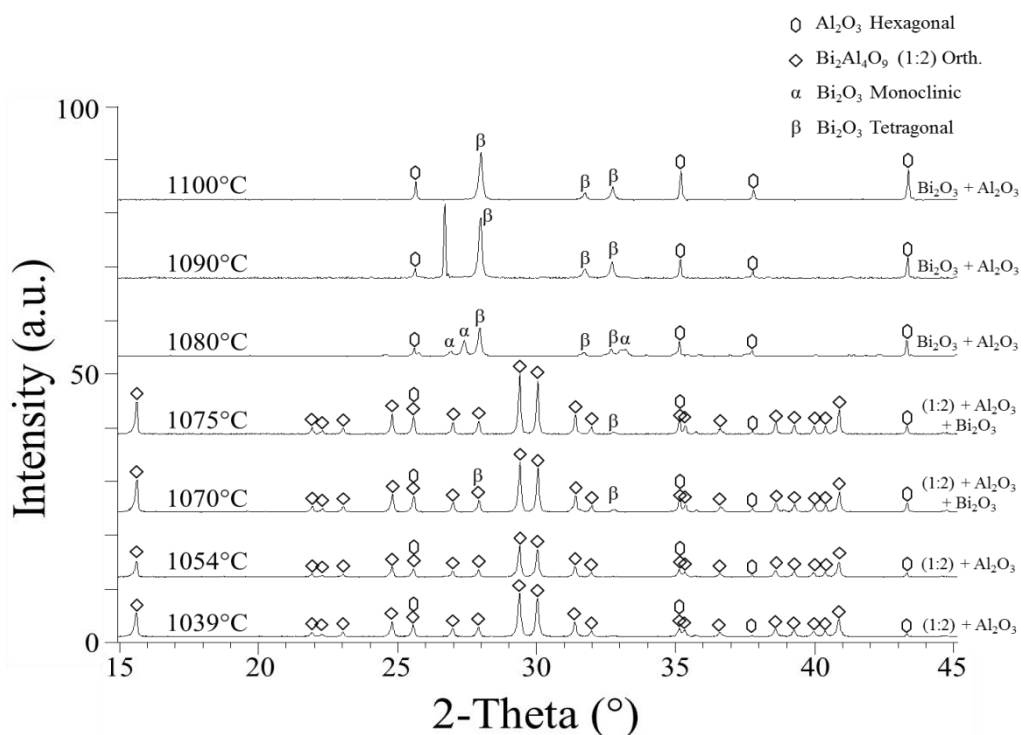


Figure III.11 : Diffractogrammes X d'un échantillon contenant 20 % at. de Bi_2O_3 recuit entre 1039°C et 1100°C pendant 96 h

A l'issue de l'étude du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sous air, le diagramme d'équilibre entre phases expérimentales proposé est présenté à la figure III.12.

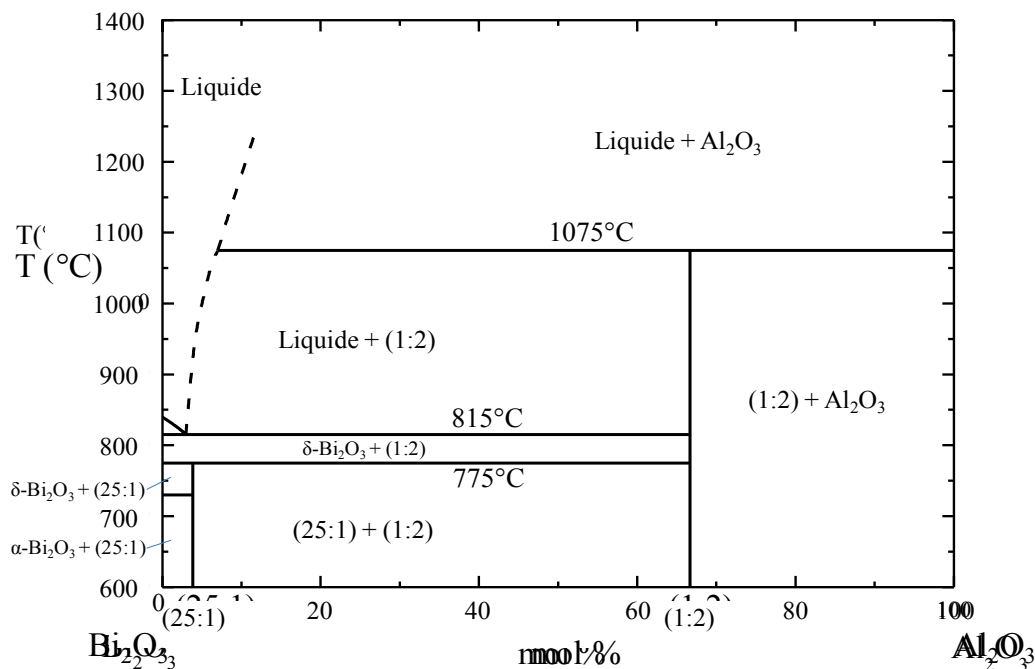


Figure III.12 : Diagramme d'équilibre de phases $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ expérimental sous air

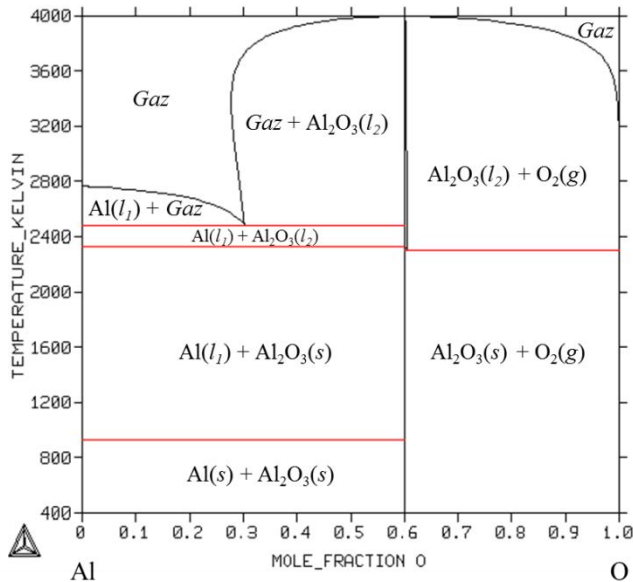
3. Modélisation thermodynamique

3.1. Les données et modèles considérés

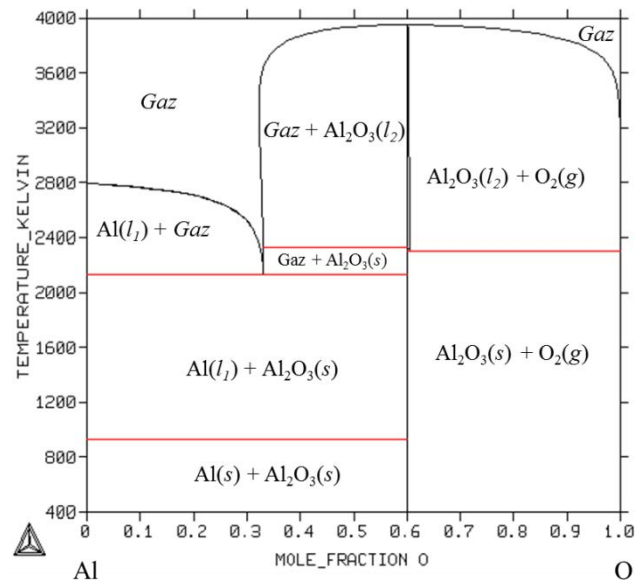
Les données expérimentales utilisées pour la modélisation du système sont constituées des informations relatives aux équilibres invariants (températures et phases en équilibre) déterminées expérimentalement au cours de la présente étude, et des données relatives à la composition du liquidus issues des travaux de Speranskaya *et al.* [12]. Les données de capacité thermique (C_p) du composé $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ mesurée par Denisov *et al.* [27] ont été également considérées.

Une base de données thermodynamique a été créée en regroupant les bases de données relatives aux systèmes binaires Al–O [44], Bi–O [45] et Al–Bi [46]. Les données relatives aux corps purs et aux composés Al_2O_3 , $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ont été actualisées grâce aux bases PURE4.6 et SSUB3 issues de SGTE [47]. S'agissant de la phase gazeuse, les paramètres récents relatifs aux espèces issus de SSUB3 induisent des changements importants dans les équilibres entre le liquide et le gaz, en particulier l'espèce Al_2O_1 dans le système Al–O, par comparaison aux paramètres utilisés par Taylor *et al.* [48] comme le montre la figure III.13. Il est à noter que la modélisation de Al–O par ces derniers a été utilisée plus tard notamment par Fabrichnaya *et al.* [44], sans tenir compte des mises à jour relatives aux espèces présentes

dans le gaz puisque le gaz considéré dans cette modélisation a été simplifié et ne contient plus que l'espèce O_2 .



13-a : D'après Taylor *et al.* [48]



13-b : Avec les paramètres issues de SSUB3 (SGTE) [47]

Figure III.13 : Le système Al–O calculé

Les données expérimentales disponibles dans la littérature relatives à la phase gaz du système Al–O sont insuffisantes et ne permettent pas de statuer sur les changements induits par l'utilisation de la base de données SSUB3. En outre, dans les modélisations récentes relatives aux systèmes dont Al_2O_3 est l'un des constituants, aucune n'a considéré une phase gazeuse multi-constituée, et seul l'oxygène O_2 est pris en compte [44,49,50,51,52,53,54]. Par ailleurs, des études expérimentales par spectrométrie de masse en lien avec la phase gaz dans le système Bi–O indiquent qu'elle est majoritairement constituée des deux espèces O_2 et Bi [55,56]. C'est pourquoi, dans un premier temps, la description de la phase gazeuse du système Bi_2O_3 – Al_2O_3 a été simplifiée dans laquelle seules les deux espèces précitées sont considérées et issues de la base de données SSUB3. Cependant, si l'emploi de ce gaz simplifié permet de respecter les équilibres de phases à basse température du système Bi–O, il conduit à décaler légèrement vers de plus hautes températures les domaines biphasés Liquide + Gaz. Bien que les températures des courbes de rosée et d'ébullition ne soient pas connues, celles-ci sont acceptées par la communauté scientifique. Il en est de même pour les équilibres à haute température du système Al–O. C'est pourquoi, dans un second temps, les descriptions de la

phase gazeuse choisies pour la création de la base de données sont issues des deux modélisations Al–O et Bi–O dues à Taylor *et al.* [48] et Risold *et al.* [45] respectivement.

Le composé intermédiaire (25:1) est considéré stœchiométrique. Il est décrit par le modèle des sous-réseaux selon $x\text{Bi}_2\text{O}_3 - y\text{Al}_2\text{O}_3$ (x:y). Son énergie de Gibbs est exprimée par :

$${}^0G_m^{(x:y)} = x {}^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\alpha-\text{Bi}_2\text{O}_3} + y {}^0G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Corundum}} + A + B T \quad \text{Eq (III-4)}$$

dans laquelle ${}^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\alpha-\text{Bi}_2\text{O}_3}$ et ${}^0G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Corundum}}$ sont les énergie de Gibbs molaires de Bi_2O_3 - α et Al_2O_3 corindon. Les polynômes décrivant ces fonctions sont issus de Risold *et al.* [45] et Taylor *et al.* [48] respectivement. A et B sont les deux coefficients ajustables qui ont été optimisés.

Concernant le composé stœchiométrique (1:2), des termes supplémentaires ont été ajoutés afin de prendre en compte les informations expérimentales de C_p obtenues par Denisov *et al.* [27]. Dans ce cas, l'énergie de Gibbs correspondante s'exprime sous la forme :

$${}^0G_m^{(1:2)} = +A + B.T + C.T.LN(T) + D.T^2 + E.T^3 + F.T^{-1} \quad \text{Eq (III-5)}$$

dans laquelle A, B, C, D, E et F sont les coefficients ajustables qui ont été optimisés.

La phase liquide est décrite par le modèle du liquide ionique [57] sous la forme $(\text{Al}^{+3}, \text{Bi}^{+3})_P(\text{O}^{-2}, \text{AlO}_{1.5})_Q$, avec P et Q sont les nombres de sites dans chaque sous-réseau du liquide ionique et varient en fonction de la composition pour assurer l'électroneutralité. L'introduction dans le réseau cationique de l'espèce $\text{AlO}_{1.5}$ provient des travaux de Fabrichnaya *et al.* [44]. Une espèce similaire ($\text{FeO}_{1.5}$) avait été utilisée par Diop *et al.* lors de la modélisation du système Fe_2O_3 – Bi_2O_3 [1]. L'ensemble des paramètres ont été optimisés en utilisant le module PARROT [58] du logiciel Thermo-Calc [59]. Les coefficients ajustables des paramètres des deux composés définis ont été optimisés séparément, puis fixés lors de l'optimisation des paramètres de la phase liquide. Enfin, les coefficients utilisés sont libérés afin d'ajuster leurs valeurs entre elles.

3.2. Les résultats du calcul thermodynamique

Le Tableau III.4 récapitule l'ensemble des coefficients ajustables optimisés pour la description de ce système.

Tableau III.4 : Paramètres optimisés pour le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($298,15 \leq T \text{ (K)} \leq 6000$). Le détail des différentes fonctions est reporté en annexe

Phase	Valeurs optimisées des paramètres (J/mole d'atome)
Liquide ionique $(\text{Al}^{+3}, \text{Bi}^{+3})_F(\text{O}^{2-}, \text{AlO}_{1,5})_O$	$L_{\text{Bi}^{+3}; \text{O}^{2-}, \text{AlO}_{1,5}}^{0, \text{IONIC_LIQ}} = -8800 - 5,4459 T$ $L_{\text{Bi}^{+3}; \text{O}^{2-}, \text{AlO}_{1,5}}^{1, \text{IONIC_LIQ}} = +31360,4121 + 27,0081 T$
(25:1)	$G_{\text{Al:Bi:O}}^{\text{Bi}25\text{Al}039} = 25 \text{ }^0G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3} + \text{ }^0G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{Corundum}} - 66007,15 + 19,023 T$
(1:2)	$G_{\text{Al:Bi:O}}^{\text{Bi}2\text{Al}409}$ $= -4074032,45 + 1841,7483 T$ $- 302,926371 T \text{ LN}(T) - 0,0383385051 T^2 + 1,04967611 \times 10^{-7} T^3$ $+ 998703,007 T^{-1}$

Le diagramme d'équilibre de phases $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ résultant de ce calcul est représenté à la figure III.14. Il y a un bon accord entre les résultats du calcul et les valeurs expérimentales, comme le montrent les tableaux III.5 et III.6. Les différences entre les valeurs calculées et expérimentales pour les compositions sont inférieures ou égales à 2 mol%, tandis que les différences de températures ne dépassent pas 6°C, ce qui est acceptable puisqu'inférieur à l'incertitude expérimentale de l'ordre de 10°C. Comme la figure III.15 l'indique, les valeurs calculées de C_p pour le composé (1:1) restituent parfaitement les données expérimentales.

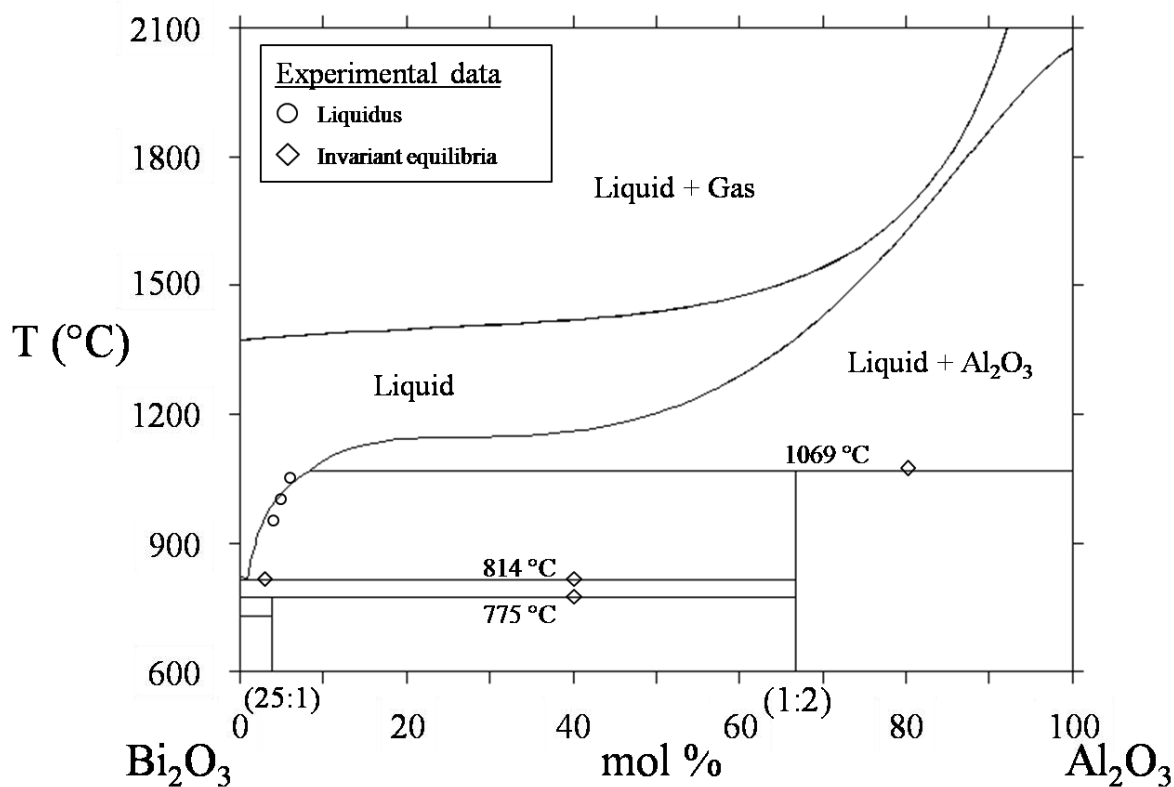


Figure III.14 : Diagramme d'équilibre de phases Bi₂O₃-Al₂O₃ calculé

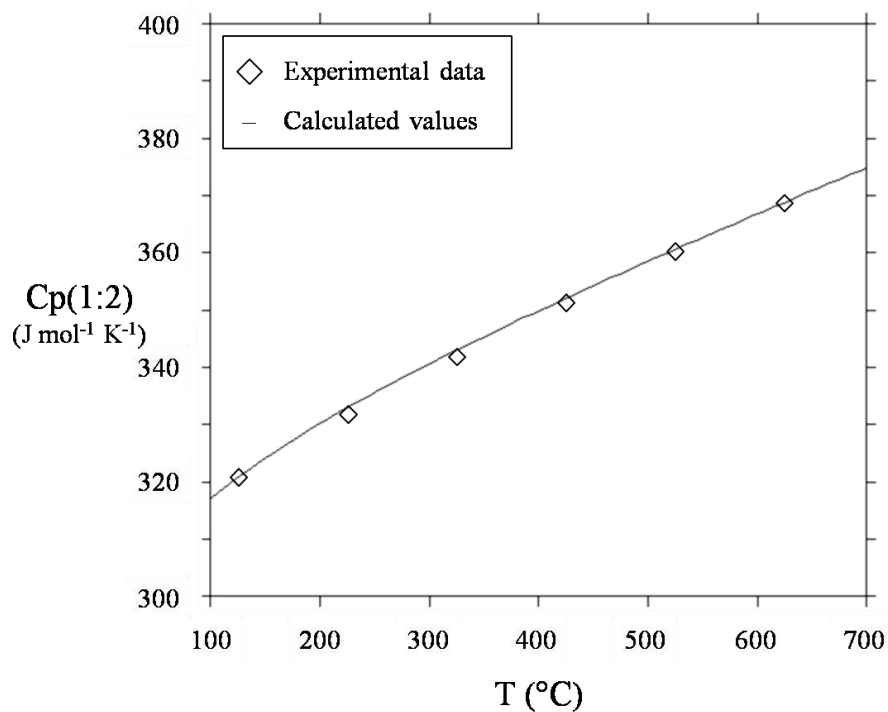


Figure III.15 : Comparaison entre les valeurs expérimentales [27] et calculées pour Cp(1:2) en J.mol⁻¹.K⁻¹

Tableau III.5 : Comparaison des équilibres invariants expérimentaux et calculés

Invariant	Type	Expérimentales		Calculées	
		X _{Liquide} %mol. Bi ₂ O ₃	T (°C)	X _{Liquide} %mol. Bi ₂ O ₃	T (°C)
(1:2) + δ-Bi ₂ O ₃ → (25:1)	Péritectoïde		775		775
L → (1:2) + δ-Bi ₂ O ₃	Eutectique	97	815	99	814
Al ₂ O ₃ + L → (1:2)	Péritectique	93	1075	92	1069

Tableau III.6 : Comparaison des compositions du liquidus expérimentales [12] et calculées

Expérimentales		Calculées
T (°C)	X _{Liquide} %mol. Bi ₂ O ₃	X _{Liquide} %mol. Bi ₂ O ₃
950	96	97
1000	95	96
1050	94	93

Conclusion

Le système Bi₂O₃-Al₂O₃ a été révisé expérimentalement. Dans un premier temps, des essais sous air ont permis de mettre en évidence les phases présentes à l'équilibre à différentes températures et de déterminer les transformations invariantes. Deux composés seulement ont été observés : Bi₂Al₄O₉(1:2) et une sillénite. Cette dernière a fait l'objet d'une étude spécifique sous une faible pression d'oxygène par l'utilisation de tampons, ce qui a permis de confirmer la présence de bismuth « +3 » uniquement et la composition Bi₂₅AlO₃₉(25:1).

Le système a ensuite été modélisé selon une approche CALPHAD, sur la base d'une sélection de données issues de la littérature et des descriptions des sous-systèmes binaires. Les deux composés intermédiaires, qui ont été considérés comme stœchiométriques, ont été décrits par le modèle à sous-réseaux. La phase liquide a été décrite par l'utilisation du modèle du liquide ionique à deux sous-réseaux. Les données expérimentales disponibles ont été restituées avec satisfaction après optimisation.

Références bibliographiques

- [1] I. Diop, Thèse, Université Henri Poincaré-Nancy, France (2008).
- [2] Ph. Deloffre, F. Balbaud-Célérrier, A. Terlain, *Journal of Nuclear Materials* 335 (2004) 180-184.
- [3] S. Zha, J. Cheng, Y. Liu, X. Liu, G. Meng, *Solid State Ionics* 156 (2003) 197-200.
- [4] S. Larose, S.A. Akbar, *J Solid State Electrochem* 10 (2006) 488-498.
- [5] S. Ohmann, P. Fielitz, L. Dörrer, G. Borchardt, Th.M. Gesing, R.X. Fischer, C.H. Rüschler, J.-C. Buhl, K.-D. Becker, H. Schneider, *Solid State Ionics* 211 (2012) 46-50.
- [6] P. Baettig, C.F. Schelle, R. LeSar, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1376-1380.
- [7] L.H. Brixner, *Mat. Res. Bull.* 13 (1978) 563-566.
- [8] C.W.M. Timmermans, G. Blasse, *Journal of Solid State Chemistry* 52 (1984) 222-232.
- [9] V.V. Volkov, A.V. Egorysheva, *Optical Materials* 5 (1996) 273-277.
- [10] L.G. Sillén, *Ark. Kemi Mineral. Geol.*, 12A (1937) 1-15.
- [11] E.M. Levin, R.S. Roth, *J. Res. NBS*, 68A (1964) 197-206.
- [12] E.I. Speranskaya, V.M. Skorikov, G.M. Safronov, E.N. Gaidukov, *Neorg. Mater.* 6 (1970) 1364-1365.
- [13] I. Naray-Szabo, *I. Műegyentemi Közlemények*, 1 (1947) 32.
- [14] J.D. Bucci, Ph.D. Thesis, Univ. of Missouri-Rolla, USA (1971).
- [15] A. Ramanan, J. Gopalakrishnan, C.N.R. Rao, *Mat. Res. Bull.*, 16 (1981) 169-174.
- [16] M. Hrovat, D. Kolar, *Journal of Materials Science Letters* 3 (1984) 659-662.
- [17] A.G. Tutov, I.E. Myl'nikova, N.N. Parfenova, V.A. Bokov, S.A. Kizhaev, *Soviet Physics-Solid State*, 6 (1964) 1240-1242.
- [18] P. Eckerlin, J. Liebertz, *Die Naturwissenschaften* (1965) 450.
- [19] N. Niizeki, M. Wachi, *Zeitschrift für Kristallographie*, 127 (1968) 173-187.
- [20] R. Arpe, H. Müller-Buschbaum, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 39 (1977) 233-235.
- [21] I. Abrahams, A.J. Bush, G.E. Hawkes, T. Nunes, *Journal of Solid State Chemistry*, 147 (1999) 631-636.
- [22] M. Burianek, M. Mühlberg, M. Woll, M. Schmücker, Th.M. Gesing, H. Schneider, *Cryst. Res. Technol.*, 44 (2009) 1156-1162.
- [23] K.J.D. MacKenzie, T. Dougherty, J. Barrel, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 499-504.
- [24] D. Voll, A. Beran, H. Schneider, *Phys Chem Minerals*, 33 (2006) 623-628.
- [25] K.L. Da Silva, V. Šepelák, A. Paesano Jr., F. Jochen Litterst, K.-D. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 636 (2010) 1018-1025
- [26] T. Debnath, C.H. Rüschler, P. Fielitz, S. Ohmann, G. Borchardt, *Journal of Solid State Chemistry*, 183 (2010) 2582-2588.
- [27] V.M. Denisov, L.A. Irtyugo, L.T. Denisova, S.D. Kirik, E.A. Kazachenko, *Physics of the Solid State*, 54(2012) 1138-1140.
- [28] P. Baettig, C.F. Schelle, R. LeSar, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 1376-1380.

-
- [29] A.A. Belik, T. Wuernisha, T. Kamiyama, K. Mori, M. Maie, T. Nagai, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, *Chem. Mater.*, 18 (2006) 133-139.
- [30] R.V.K. Mangalam, S.V. Bhat, A. Iyo, Y. Tanaka, A. Sundaresan, C.N.R. Ra, *Solid State Communications*, 146 (2008) 435-437.
- [31] H. Wang, B. Wang, Q. Li, Z. Zhu, R. Wang, C.H. Woo, *Phys. Rev. B*, 75 (2007) 245209.
- [32] H. Wang, B. Wang, Z. Zhu, R. Wang, Q. Li, *Physica B*, 390 (2007) 390.
- [33] A. Bouhemadou, *Physica B*, 404 (2009) 3534-3538.
- [34] A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Djabi, *Solid State Sciences*, 11 (2009) 556-561.
- [35] Z. Lin, Y.J. Zhao, Y. Zhao, *Physics Letters A*, 375 (2011) 633-637.
- [36] V.I. Burkov, V.S. Gorelik, A.V. Egorysheva, Y.F. Kargin, *Journal of Russian Laser Research*, 22 (2001), No.3.
- [37] Skorikov, Kargin (2005)
- [38] S.F. Radaev, V.I. Simonov, [*Buttl. Soc. Cat. Cien*], Vol. XII, Num.2 (1991).
- [39] S.F. Radaev, V.I. Simonov, *Acta Cryst.*, B48 (1992) 604-609.
- [40] D. C. Craig, N.C. Stephenson, *Journal of Solid State Chemistry*, 15 (1975) 1-8.
- [41] B. Aurivillius, L.G. Sillén, *Nature*, 155, (1945) 305
- [42] S. Neov, V. Marinova, M. Reehuis, R. Sonntag, *Appl. Phys.*, A74 [Suppl.], (2002) S1016-S1018.
- [43] Y.F. Kargin, A.A. Mar'in, V.M. Skorikov, *Inorg. Mater.* 18 (1982) 1375-1384.
- [44] O. Fabrichnaya, H.J. Seifert, T. Ludwig, F. Aldinger, A. Navrotsky, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 30 (2001) 175-183.
- [45] D. Risold, B. Hallstedt, L.J. Gauckler, H.L. Lukas, S.G. Fries, *J. Phase Equilib*, 16 (1995) 223-234.
- [46] G. Kaptay, *Calphad*, 32 (2008) 338-352.
- [47] The Scientific Group Thermodata Europe (SGTE).
- [48] J.R. Taylor, A.T. Dinsdale, M. Hillert, M. Selleby, *CALPHAD* 16 (1992) 173-179
- [49] B.J. Lee, N. Saunders, *Z. Metallkd.*, 88 (1997) 152-161.
- [50] L. Dumitrescu, B. Sundman, *Journal of the European Ceramic Society*, 15 (1995) 239-247.
- [51] H. Mao, M. Selleby, B. Sundman, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (2005) 2544-2551.
- [52] H. Mao, M. Hillert, M. Selleby, B. Sundman, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006) 298-308.
- [53] H. Mao, M. Selleby, O. Fabrichnaya, *Calphad*, 32 (2008) 399-412.
- [54] O. Fabrichnaya, G. Savinykh, G. Schreiber, *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013) 37-49.
- [55] L.N. Sidorov, I.I. Minayeva, E. Z. Zasorin, I. D. Sorokin, A. Ya. Borshchevskiy, *High Temp. Sci.*, 12 (1980) 175-196.
- [56] E. Oniyama, P.G. Wahlbeck, *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 4418-4425.
- [57] M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, J. Agren, *Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 16A(2), (1985) 261-266.
- [58] B. Jansson, Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm (1984).
- [59] B. Sundman, B. Jansson, J.O. Andersson, *Calphad*, 9(2), (1985) 153-190.

Chapitre IV

Etude du système $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Sommaire

Introduction	59
1. Revue bibliographique	59
2. Etude expérimentale du système PbO–Al ₂ O ₃	65
2.1. Protocole opératoire.....	65
2.2. Résultats et discussion	65
3. Modélisation thermodynamique du système PbO–Al ₂ O ₃	67
3.1. Données et modèles considérés	67
3.2. Résultats et discussion	68
Conclusion.....	72
Références bibliographiques	72

Introduction

Après une synthèse bibliographique qui a révélé quelques divergences, les équilibres entre phases et la stabilité des composés intermédiaires du système PbO–Al₂O₃ ont été étudiés expérimentalement. Notre travail sur le système a commencé par une étude des équilibres entre phases sous air entre 600°C et 800°C par recuits et DRX. La formation de trois composés a été confirmée : PbAl₁₂O₁₉(1PbO:6Al₂O₃), PbAl₂O₄(1:1) et Pb₂Al₂O₅(2:1). Ces résultats expérimentaux ont permis d'appuyer une version de diagramme des phases généralement acceptée auparavant. Dans un second temps, une modélisation thermodynamique du système selon la méthode Calphad a été entreprise, dans laquelle les composés intermédiaires sont décrits par le modèle à sous-réseaux, et le liquide par le modèle du liquide ionique.

1. Revue bibliographique

On recense plusieurs travaux qui ont concerné l'étude des équilibres entre phases dans le système PbO–Al₂O₃. L'une des premières études a été conduite par Geller et Bunting qui ont exploré le domaine riche en PbO du système au-delà de 51,2 % massique PbO pour des températures comprises entre 700°C et 1350°C [1]. Ils ont réalisé des mélanges de poudres de PbO et de Al₂O₃ préparés par décomposition de nitrates d'aluminium. Les durées des recuits s'étalent entre quelques heures et plusieurs jours en fonction de la composition et de la température. Des analyses DRX et ATD ont été conduites, et le diagramme des phases résultant est représenté à la figure IV.1. Un seul composé intermédiaire a été mis en évidence. Il s'agit de PbO.Al₂O₃(1:1) et présente une fusion péritectique à 1000°C environ. Une transformation eutectique a été mesurée à 865°C avec une composition du liquide à 94 % massique de PbO. Plus tard, Torkar *et al.* [2] ont proposé une version du diagramme d'équilibres sur toute la gamme de composition et entre 600°C et 1100°C (Figure IV.2). Ils ont observé trois composés intermédiaires :

- i) 1PbO:6Al₂O₃(1:6) ayant une structure hexagonale D_{6h}^4 et un léger écart à la stœchiométrie ;
- ii) (1:1) qui est monoclinique avec deux groupes d'espace possibles $C_2^2 - P2_1$ ou $C_{2h}^2 - P2_1/m$;
- iii) le composé cubique 2PbO:1Al₂O₃(2:1).

Les températures des transformations invariantes mesurées à l'aide d'analyses DSC sont 800°C pour (1:1), entre 970°C et 1000°C pour (2:1), et 1100°C pour (1:6). La composition du liquide eutectique est estimée à 90 % molaire de PbO à une température de 830°C. Kuxmann et Fischer ont procédé à des analyses ATD pour déterminer le liquidus dans la zone riche en PbO ainsi que les températures des invariants. Ils ont mesuré la température eutectique à 858°C (98,35 % massique de PbO) et les températures de fusion péritectique de (2:1) et (1:1) à 955°C et 1000°C respectivement [3]. Leur diagramme de phases est présenté à la figure IV.3. Powell a utilisé la technique de la cellule d'effusion Knudsen afin de mesurer l'évolution de la pression partielle de PbO en équilibre avec les autres phases présentes dans le système PbO–Al₂O₃ [4]. Il a déterminé les vitesses des pertes de masse dans les échantillons dues à la volatilisation de PbO. L'alumine γ -Al₂O₃ utilisée pour la synthèse des échantillons a été obtenue par calcination d'une forme de AlCl₃. Les échantillons ont été recuits entre 900°C et 1100°C pendant 5 h, et contrôlés par DRX et par spectroscopie EDS. Trois composés ont été identifiés : (1:6), (1:1) et (2:1), ce qui est en accord avec les résultats de Torkar *et al.* [2]. Cependant, contrairement à ce dernier, les trois composés présentent une transformation péritectique, comme il a été suggéré par Kuxmann et Fischer [3]. Un domaine de solubilité de 5 % molaire de PbO environ a été constaté pour (1:6) à 1020°C. Les températures de décompositions ont été soit mesurées à 965 ± 10°C pour (2:1), soit estimées à 1100°C pour (1:1). La figure IV.4 présente le diagramme d'équilibre de phases résultant de cette étude. Hrovat *et al.* ont exploré le domaine solide des ternaires PbO–Al₂O₃–TiO₂ [5] et PbO–Al₂O₃–CeO₂ [6]. Les échantillons ont été synthétisés à partir de poudres frittées sous air, entre 780°C et 950°C, et analysées par DRX et EDS. Dans le binaire PbO–Al₂O₃, seul le composé (2:1) a été obtenu. Chen *et al.* ont étudié les équilibres entre les phases dans PbO–Al₂O₃–SiO₂ [7]. A l'aide d'analyses compositionnelles à la microsonde électronique, ils ont confirmé la présence et la composition stœchiométrique des composés (1:6), (1:1) et (2:1). Plus récemment, Lu et Shih ont étudié les mécanismes de formation des phases dans le système PbO–Al₂O₃ dans la gamme des températures 600°C - 1000°C [8]. Des mélanges de poudres de PbO et γ -Al₂O₃ de ratios molaires Pb:Al =1:2 et 1:12 ont été compactés en pastilles puis frittés sous air entre 600°C et 1000°C pendant 3 h. Les échantillons ont été trempés, puis caractérisés par DRX. Pour le ratio Pb:Al =1:2, le composé (1:1) est en équilibre à 700°C avec PbO. Un composé intermédiaire (9:4) se forme dans l'intervalle 800°C - 900°C, mais n'est plus stable à plus haute température ou pour des recuits prolongés. Le composé (2:1) n'a pas été obtenu. Pour le ratio Pb:Al =1:12, le composé (1:6) est stable au-delà de 950°C. A plus basses températures la formation du composé est limitée par une

diffusion lente. Par ailleurs, une phase transitoire $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ se forme entre 700°C et 950°C puis disparaît lorsque la durée de recuit est prolongée [9], ce qui signifie que la stabilité de ces composés dépend de la durée du maintien isotherme. Le composé (9:4) est donc métastable.

D'autres travaux ont été consacrés uniquement à l'étude des composés intermédiaires. Glasser *et al.* ont synthétisé (1:1) par frittage à partir d'un mélange de poudres de carbonates d'aluminium et de plomb entre 900°C et 1100°C [10]. Comer *et al.* ont étudié la structure du (1:6) [11]. Il a été synthétisé à partir d'un mélange de précurseurs de PbO et de sulfate d'aluminium-ammonium ou d'hydroxyde d'aluminium, chauffé à 900°C pendant 16 h. (1:6) a été observé dans une gamme de températures comprises entre 700°C et 900°C . Il a été remarqué qu'un chauffage au-delà de 1000°C conduit à une volatilisation rapide de PbO qui s'accompagne de la formation de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La structure du composé a été déterminée par DRX, montrant une symétrie hexagonale $P6_3/mmc$. A des températures de recuit plus basses comprises entre 500 et 700°C , seul (1:1) a été observé. Par ailleurs, un autre composé a été identifié par Plötz et Müller-Buschbaum : $\text{Pb}_9\text{Al}_8\text{O}_{21}(9:4)$ [12]. Il a été obtenu à partir d'un mélange de PbO et Al_2O_3 à 90 % molaire de PbO recuit à 850°C pendant 72 h puis refroidi à la température ambiante. L'analyse DRX a montré une structure cubique de type $T_h^6 - Pa\bar{3}$, $a = 132,6 \text{ \AA}$. Le composé (9:4) a été également observé dans des conditions similaires par [8]. Ultérieurement, Plötz et Müller-Buschbaum se sont intéressés au composé (1:1) [13] qu'ils ont synthétisé à partir d'un mélange de poudres de PbO et Al_2O_3 recuit à 1000°C pendant trois jours, suivi d'un second maintien à 850°C pendant trois semaines. Le composé obtenu possède une symétrie triclinique dans un groupe d'espace P_1 . Shim et Jacob ont synthétisé les trois composés (1:6), (1:1) et (2:1) à partir d'un mélange de poudres de PbO et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ces mélanges ont été compactés en pastilles, fondus partiellement et ensuite recuits à 827°C pour (1:6) et (1:1), et à 727°C pour (2:1) puis finalement contrôlés par XRD [14]. Iyi et Takekawa ont affiné la structure du (1:6) par DRX [15]. Dans ce but des monocristaux ont été synthétisés par un refroidissement lent sur deux jours à partir de 1300°C . La structure du composé est hexagonale, de type $P6_3/mmc$. Des analyses à la microsonde ont montré que le composé formé est stœchiométrique. Ce même composé a été synthétisé et étudié plus tard par Resofszki *et al.* pour ses propriétés catalytiques [16]. Kurihara *et al.* ont synthétisé (2:1) après un recuit à 900°C pendant 20 h [17]. La structure cubique a été confirmée par DRX, et correspond au spectre théorique présent dans la base JCPDS (19-672) [18]. Hannon *et al.* [19] ont révisé la structure cristalline du $\text{Pb}_9\text{Al}_8\text{O}_{21}(9:4)$ en utilisant la diffraction des neutrons sur

poudres. Ils ont déterminé un groupe d'espace $P\bar{a}3$, en accord avec Plötz et Müller-Buschbaum [12]. Cependant, un léger écart à la stœchiométrie a été observé $4\text{Al}_2\text{O}_3:(9-\delta)\text{PbO}$ avec $\delta = 0,54$ pouvant être expliqué d'une part par la volatilisation de PbO , ce qui conduit à la formation de lacunes de Pb et O dans le composé, et d'autre part par la présence éventuelle d'impuretés.

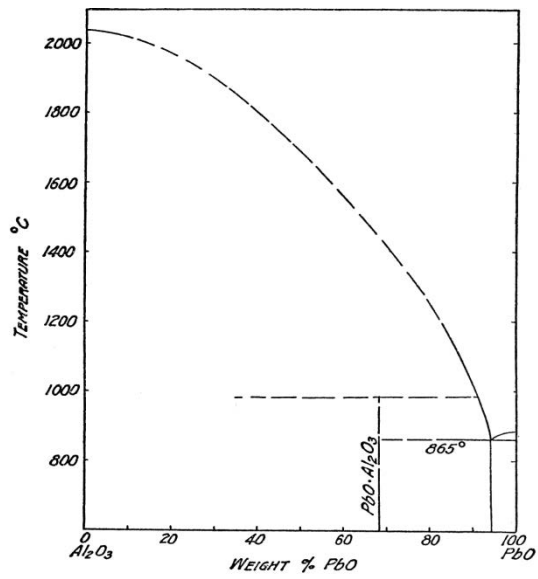
Dans la littérature, on recense également des travaux qui ont été consacrés à la détermination expérimentale de certaines propriétés thermodynamiques relatives aux composés, ainsi que des travaux de modélisation thermodynamique. A partir de résultats expérimentaux, Powell a calculé les enthalpies libres de formation pour les trois composés (2:1), (1:1) et (1:6) en appliquant le modèle des solutions régulières dans lequel les interactions chimiques entre les espèces dans une solution s'opère sans ordre, et en considérant comme état de référence PbO liquide et Al_2O_3 corundum [4]. Shim et Jacob ont déterminé les enthalpies libres de formation pour les trois composés précédents à partir de leurs mesures potentiométriques entre 577°C et 1102°C [14]. Dessureault a effectué une modélisation thermodynamique du système $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ en utilisant le modèle quasichimique modifié pour décrire la phase liquide [20]. Le diagramme des phases issu de cette modélisation est présenté à la figure IV.5. Elmadani *et al.* ont établi une modélisation du système [21] suivant la méthode Calphad et en utilisant le logiciel ThermoCalc [22]. La phase liquide a été décrite par un modèle associé, tandis que les phases solides ont été décrites comme étant stœchiométriques. Il existe aussi une troisième modélisation du système qui est disponible dans la base de données FToxid du logiciel FactSageTM [23]. La description des phases est identique à celle choisie par Dessureault. Le diagramme des phases est présenté à la figure IV.6. Le tableau IV.1 résume les données issues de la littérature concernant les températures des équilibres invariants des trois composés (2:1), (1:1) et (1:6) ainsi que l'eutectique.

Tableau IV.1: Données issues de la littérature relatives aux équilibres invariants du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$

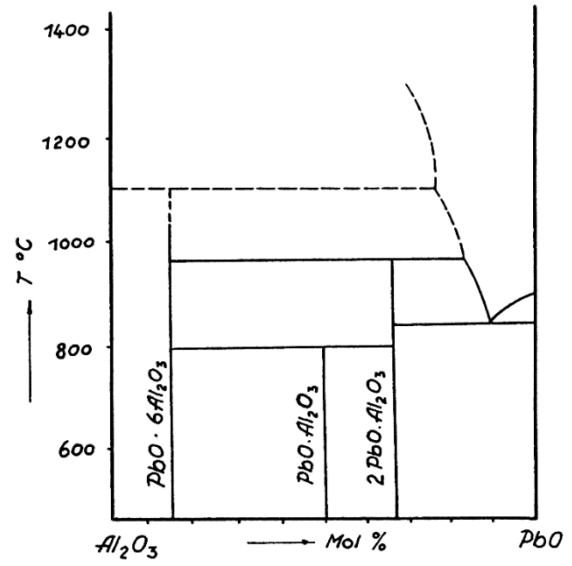
Références	Températures de l'équilibre invariant (°C)			Eutectique		
	(2:1)	(1:1)	(1:6)	T(°C)	PbO, %mol.	
[1]	expérimental		1000	865	87,7	
[2]	expérimental	970 - 1000	800	1100	830	90
[11]	expérimental			T > 1000		
[3]	expérimental	955	1000		858	96,5
[4]	expérimental	965	~1100			
[4]	calcul	958	1068	1407		
[14]	calcul	967	1014			
[20]	modélisation	955	1105	1511	857	94
[21]	modélisation	957	1097	1507	857	97,6
[23]	modélisation	943	1126		857	96

Pour résumer, plusieurs études ont concerné le système $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$, dans lesquelles plusieurs versions de diagrammes des phases ont été proposées, et certaines propriétés thermodynamiques relatives aux composés dans le système ont été mesurées. Les études récentes convergent globalement vers les résultats de Kuxmann [3] et Powell [4] quant aux composés intermédiaires existants à l'équilibre et leurs transformations invariantes. Par ailleurs, de nombreuses ressources s'accordent sur certaines difficultés expérimentales communes rencontrées lors de l'exploration du système, dont principalement la réactivité faible de l'alumine, ce qui implique des temps de recuits assez longs à basse température, et l'augmentation de celle-ci conduit à d'importantes pertes de masse dans les échantillons à cause de la volatilisation de PbO . Des solutions ont été adoptées, comme la préparation d'une alumine plus réactive par différents procédés, et la fusion partielle des mélanges de départ précédant le recuit, ou alors la synthèse dans des conditions particulières.

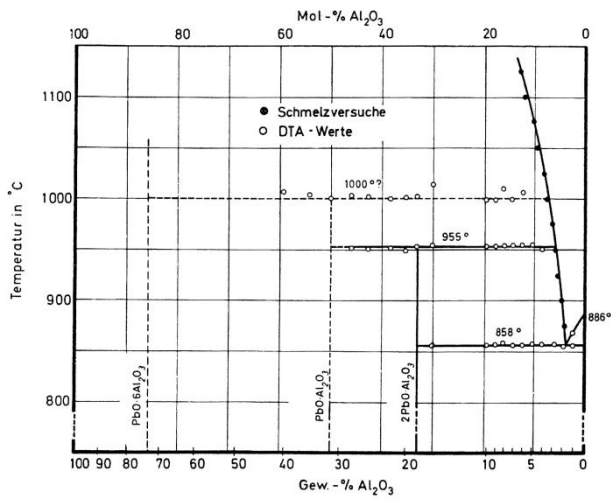
Dans le présent travail, une série d'échantillons a été recuite à basse température, c'est à dire entre 600°C et 800°C afin de vérifier les équilibres entre les phases, et par conséquent pour confirmer ou non les études récentes de la littérature. Le système a été modélisé en se basant sur les résultats bibliographiques, aussi bien par le modèle Redlich-Kister que par le modèle quasi-chimique. Dans un second temps, une modélisation thermodynamique est proposée avec le modèle des sous réseaux et le liquide ionique pour décrire la phase liquide.



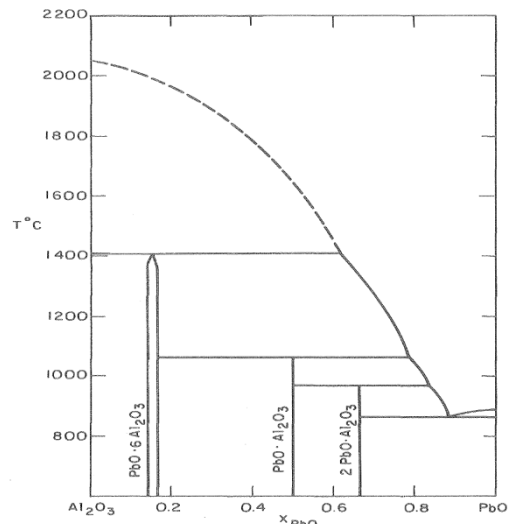
IV.1: Geller et Bunting [1]



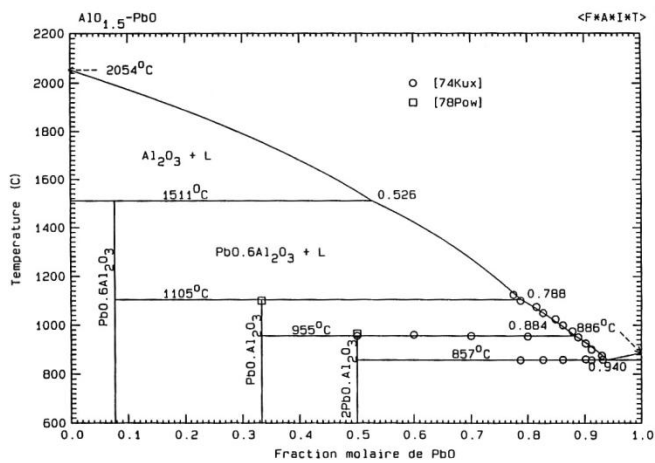
IV.2: Torkar et al. [2]



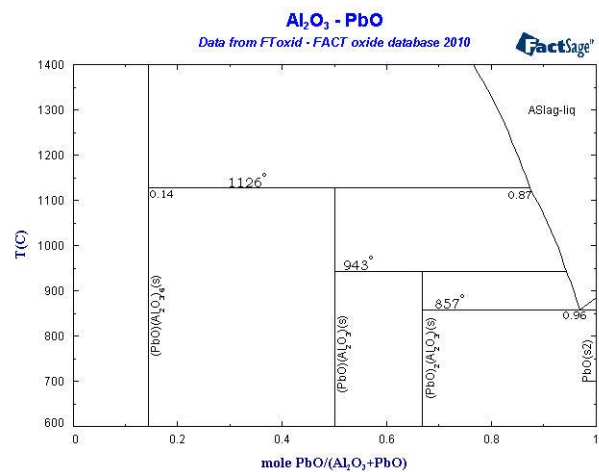
IV.3: Kuxmann et Fischer [3]



IV.4: Powell [4]



IV.5: Dessureault [20] ($AlO_{1.5}$ -PbO)



IV.6: FactSage [23]

Figures IV.1 – 6 : Diagrammes d'équilibres entre phases PbO–Al₂O₃ issus de la littérature

2. Etude expérimentale du système PbO–Al₂O₃

2.1. Protocole opératoire

Les échantillons ont été préparés selon deux procédés. Le premier consiste à préparer des mélanges de poudres d'alumine cristalline α -Al₂O₃ (Chempur, $\phi = 10 \mu\text{m}$, pureté 99,7 %) et PbO (Aldrich, $\phi < 10 \mu\text{m}$, pureté +99,9 %). Le mélange est broyé et homogénéisé manuellement dans un mortier en porcelaine, puis comprimé en pastilles de $\phi = 10 \text{mm}$ et $m = 1 \text{g}$. Les échantillons sont pesés initialement avant l'introduction dans le four. Les recuits ont été conduits sous air à différentes températures entre 600°C et 800°C, pour des durées allant de quelques jours à plusieurs semaines en fonction des compositions. A la fin des recuits, les échantillons sont trempés dans l'eau à l'aide d'un demi-tube en silice, puis pesées à nouveau. Une deuxième voie de synthèse a consisté en la mise en œuvre d'une alumine amorphe au lieu de α -Al₂O₃, préparée en calcinant du nitrate d'aluminium nonahydraté Al(NO₃)₃.9H₂O (Acros Organics, pureté > 99 %) à 600°C pendant 15 min. Ce procédé a permis d'obtenir les équilibres entre phases en un temps relativement réduit. Les échantillons ont été caractérisés à l'aide de la diffraction des rayons X sur poudres.

2.2. Résultats et discussion

Dans les échantillons formés avec l'alumine cristalline, l'équilibre n'a pas été obtenu pour toutes les températures et durées de recuit. En effet, dans la plupart des échantillons, Al₂O₃ et PbO ont été retrouvés en quantité parfois non négligeable. Cependant, la formation du composé (2:1) a été mise en évidence rapidement, soit au bout de trois jours de recuit à 800°C. L'augmentation de la durée de recuit favorise plutôt la volatilisation de PbO qui se fait complètement après 45 jours de recuit où seule l'alumine est retrouvée. Lorsque l'alumine amorphe est utilisée, et pour les échantillons recuits à 600°C jusqu'à 40 mol% PbO, la formation de (1:1) a été observée après une semaine de traitement thermique en équilibre avec l'alumine. Cet équilibre est conservé lorsque le traitement a été prolongé jusqu'à deux semaines. Pour les compositions plus riches en PbO et toujours à 600°C, la présence du composé (2:1) a été constatée. Toutefois, là encore, des traces de PbO et d'alumine amorphe indiquent que l'équilibre thermodynamique n'a pas été complètement atteint, même après deux semaines de recuit. Pour une température plus élevée (800°C) et après 96 h de traitement, les trois composés (1:6), (1:1) et (2:1) ont été identifiés, comme il est montré aux figures IV.7 et IV.8 correspondant aux clichés DRX des échantillons pour deux compositions initiales. Aucun des trois composés intermédiaires ne semble présenter une éventuelle

solubilité puisqu'aucun décalage dans les spectres de diffraction X n'a été constaté, en comparaison avec les spectres présents dans la base de données cristallographiques JCP2. Ces composés sont donc considérés stœchiométriques.

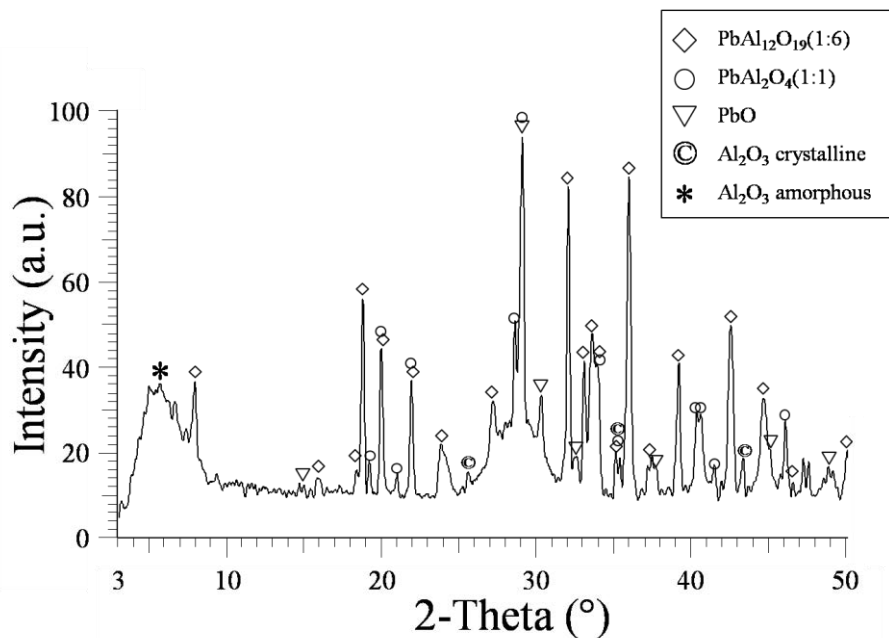


Figure IV.7 : Diffractogramme X d'un échantillon à 40 mol% PbO recuit à 800°C sous air pendant quatre jours

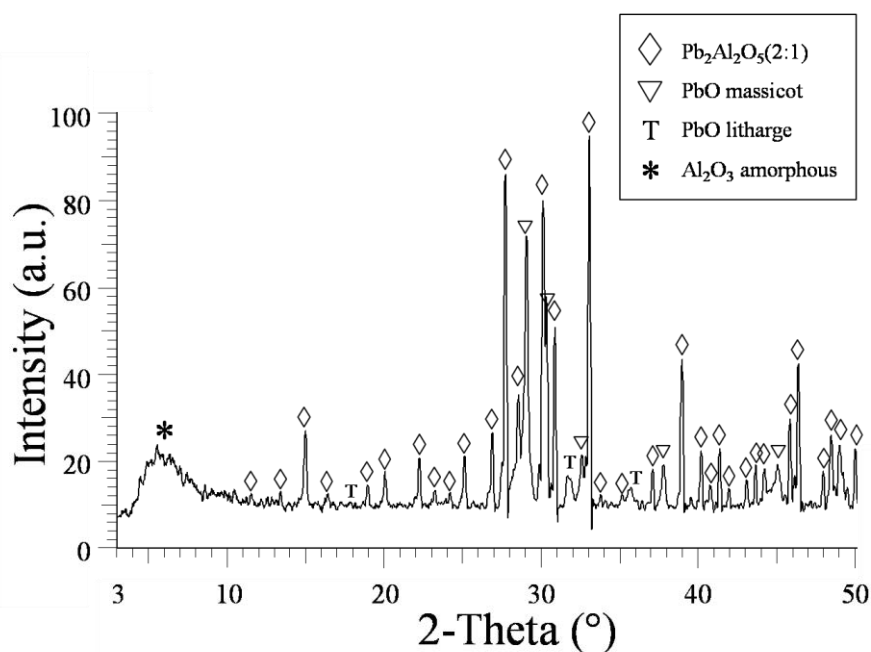


Figure IV.8 : Diffractogramme X d'un échantillon à 80 mol% PbO recuit à 800°C sous air pendant quatre jours

En conclusion, l'étude expérimentale du système $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ sous air conduite dans l'intervalle de basses températures comprises entre 600 et 800°C a permis l'observation de trois composés intermédiaires, (1:6), (1:1) et (2:1). Les équilibres obtenus sont influencés d'une part par la cinétique de réaction lente imposée par l'alumine, et d'autre part par la volatilisation de PbO . Malgré ces difficultés, nos résultats permettent de conforter ceux des études les plus récentes [4,20,21,23].

3. Modélisation thermodynamique du système $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

3.1. Données et modèles considérés

Compte tenu des résultats expérimentaux précédents, le choix des données utilisées pour la modélisation a conduit à la sélection des données sur le liquidus issues des travaux de Kuxman et Fischer [3] ainsi que les températures des transformations invariantes, eutectique et péritectique des composés (2:1) et (1:1) issues du même travail. Concernant la température de la fusion péritectique du composé (1:6), il est important de noter qu'elle n'a pas été déterminée avec précision, ce qui a conduit à des différences dépassant 500°C entre les auteurs (Tableau IV.1). Les calculs à partir d'un modèle simple menés par Powell [4] ont assez bien restitués les températures expérimentales des réactions péritectiques des deux composés (2:1) et (1:1). C'est pourquoi la valeur de la température de la fusion péritectique du composé (1:6) calculée par Powell a été privilégiée associée à la valeur calculée par Dessureault qui a proposé la compilation sur le système la plus récente. L'écart de 100°C entre les deux valeurs revient à considérer une valeur moyenne de 1460°C. Les potentiels chimiques de PbO mesurés par Shim et Jacob pour des compositions correspondant aux trois composés sont également considérés [14].

Une base de données thermodynamique a été préparée en combinant celles relatives aux binaires $\text{Al}-\text{O}$ [24], $\text{Pb}-\text{O}$ [25] et $\text{Al}-\text{Pb}$ [26]. Les fonctions thermodynamiques les plus récentes relatives aux composés intermédiaires dans ces systèmes binaires sont issues de la base de données SSUB3 de SGTE [27]. Les modifications apportées par celles-ci par rapport aux fonctions initialement proposés pour les binaires induisent des changements importants, uniquement dans les équilibres avec la phase gazeuse du système $\text{Al}-\text{O}$. Comme il a été expliqué au chapitre précédent, le manque de données expérimentales à haute température relatives à ces équilibres ne permet pas de juger des changements apportés par la mise à jour des fonctions relatives aux espèces gazeuses. Néanmoins, les descriptions de la phase gazeuse

choisies pour la création de la base de données sont issues des deux modélisations Al–O et Pb–O dues à Fabrichnaya *et al.* [24] et Risold *et al.* [25] respectivement. Il est à noter que dans le cas du système Pb–O, une étude a montré que les espèces majoritaires du gaz sont PbO, Pb₂O₂ et Pb₄O₄ [28].

Les trois composés (2:1), (1:1) et (1:6) sont décrits comme des composés stœchiométriques à 3 sous-réseaux arbitraires (Al)_x(Pb)_y(O)_z. Aucune donnée relative à leur chaleur spécifique n'étant disponible, leur énergie de Gibbs est exprimée par l'expression :

$${}^0G_m^{(x:y)} = x {}^0G_{PbO}^{PbO(Litharge)} + y {}^0G_{Al_2O_3}^{Corundum} + A + B T \quad Eq. (IV-1)$$

dans laquelle ${}^0G_m^{(x:y)}$, ${}^0G_{PbO}^{PbO(Litharge)}$, ${}^0G_{Al_2O_3}^{Corundum}$ sont les enthalpies libres molaires des composés (x;y), PbO litharge et Al₂O₃ corindon respectivement, A et B deux coefficients ajustables qui seront calculés.

Comme modélisé par Risold *et al.* [25] et par Fabrichnaya *et al.* [24], tout comme lors de la modélisation du système Bi₂O₃–Al₂O₃ présentée précédemment au chapitre III, le liquide métallique et le liquide oxyde sont décrits par le même modèle en une phase unique. La phase liquide est décrite par le modèle du liquide ionique [29] sous la forme (Al⁺³,Pb⁺²)_p(O⁻²,VA,AlO_{1,5})_q. D'abord, les paramètres des trois composés définis ont été optimisés séparément, ensuite ils ont été fixés lors de l'optimisation des paramètres de la phase liquide. Enfin, les coefficients utilisés sont libérés afin d'ajuster leurs valeurs entre elles.

3.2. Résultats et discussion

Le jeu de paramètres thermodynamiques optimisés décrivant le système PbO–Al₂O₃ sont regroupés dans le tableau IV.2. Le diagramme des phases du système PbO–Al₂O₃ résultant de la modélisation est présenté dans la figure IV.9. Il y a un bon accord entre les résultats de modélisation et les données expérimentales, comme il est indiqué dans les tableaux IV.3, IV.2.4, IV.5 et IV.6. Les températures des transformations invariantes sont proches des valeurs expérimentales avec un écart relatif maximal de 6 % pour le composé (1:6). Les compositions calculées pour le liquidus montrent des différences faibles n'excédant pas 1,5 % massique de PbO. Une tentative de réduire ces écarts en optimisant davantage les paramètres de la phase liquide entraîne une divergence au niveau des valeurs calculées pour

les équilibres invariants ainsi que les énergies des composés. Par conséquent, le jeu de paramètres obtenus et présenté dans ce travail permet d'avoir un compromis satisfaisant entre l'ensemble des données, sachant en plus que les données expérimentales n'ont pas été mesurées avec une grande précision.

Tableau IV.2 : Jeu de paramètres optimisés pour le système PbO–Al₂O₃ (298,15 ≤ T (K) ≤ 6000).
Les différentes fonctions sont reportées en détails en annexe 4.

Phases	Valeurs optimisées des paramètres (J/mole d'atome)
(1:6)	$G_{Al:Pb:O}^{PbAl_{12}O_{19}} = {}^0G_{PbO}^{PbO(Litharge)} + 6 {}^0G_{Al_2O_3}^{Corundum} - 102997 + 44,292 T$
(1:1)	$G_{Al:Pb:O}^{PbAl_2O_4} = {}^0G_{PbO}^{PbO(Litharge)} + {}^0G_{Al_2O_3}^{Corundum} - 38800 + 21,100 T$
(2:1)	$G_{Al:Pb:O}^{Pb_2Al_2O_5} = 2 {}^0G_{PbO}^{PbO(Litharge)} + {}^0G_{Al_2O_3}^{Corundum} - 43930 + 22,616 T$
Liquide ionique (Al ⁺³ ,Pb ⁺²) _P (O ⁻² ,VA,AlO _{1,5}) _Q	$L_{Pb^{+2};O^{-2},AlO_{1,5}}^{0,IONIC_LIQ} = -15230$ $L_{Pb^{+2};O^{-2},AlO_{1,5}}^{1,IONIC_LIQ} = -2685$

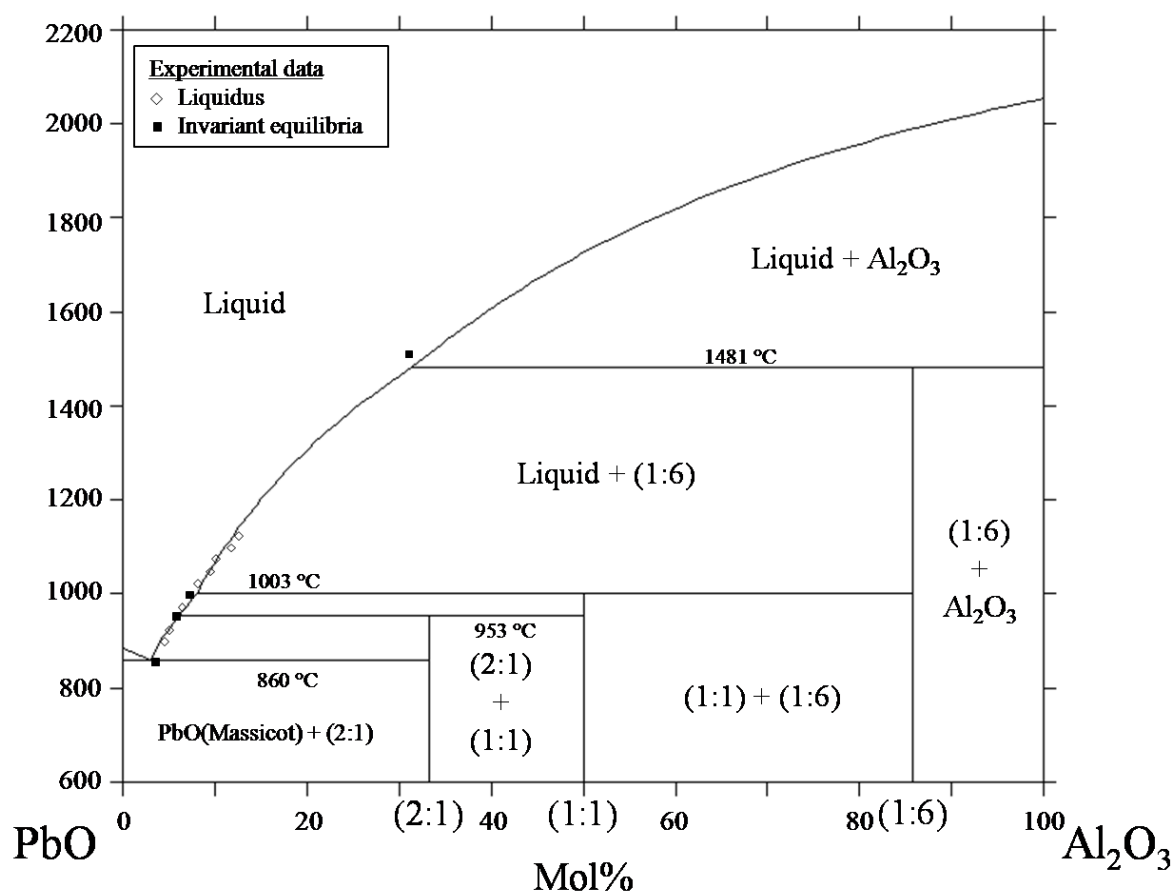


Figure IV.9 : Diagramme d'équilibre de phases du système PbO–Al₂O₃ calculé

Tableau IV.3 : Comparaison des équilibres invariants expérimentaux et calculés

Invariants	Type	Expérimentales			Calculées	
		x Liquide (% mol. PbO)	T (°C)	Références	x Liquide (% mol. PbO)	T (°C)
L → (2:1) + PbO(Massicot)	Eutectique	96,5	858	[3]	95,7	860
(1:1) + L → (2:1)	Péritectique		955	[3]	91,9	953
(1:6) + L → (1:1)	Péritectique	92,6	1000	[3]	92,0	1003
Al ₂ O ₃ + L → (1:6)	Péritectique	69,0	1511/1407	[20]/[4]	68,6	1481

Tableau IV.4 : Comparaison entre les valeurs de composition du liquidus expérimentales [3] et calculées

T (°C)	x Liquide (mol% en PbO)	
	Expérimentales [3]	Calculées
900	95,3	95,9
925	94,9	95,0
975	93,5	93,0
1025	91,8	91,3
1050	90,4	90,5
1075	89,9	89,7
1100	88,1	88,9
1125	87,4	88,0

Tableau IV.5 : Comparaison entre les valeurs des énergies de Gibbs et enthalpies de mélange expérimentales [14] et calculées à 850°C (J.mol⁻¹).

Composition	ΔG		ΔH	
	Expérimentales	Calculées	Expérimentales	Calculées
(2:1)	-5950	-5619	-14720	-14896
(1:1)	-7140	-6957	-19500	-19300
(1:6)	-7610	-7397	-17000	-15546

Le potentiel chimique de PbO calculé à 900 et 1100 K dans les composés (2:1) et (1:6) par rapport aux états de référence Corindon pour Al₂O₃ et Massicot pour PbO est en bon accord avec les mesures de par Shim et Jacob [14] comme il est montré dans le tableau IV.6. L'écart relatif est faible pour les deux composés (2:1) et (1:1), ce qui est très satisfaisant, cependant il est au maximum de 8 % pour le composé (1:6).

Tableau IV.6 : Comparaison entre les valeurs expérimentales du potentiel chimique de PbO dans les composés intermédiaires d'après [14] les valeurs calculées à 900 K et 1100 K ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Composé	$\mu(\text{PbO})$ à 900 K			$\mu(\text{PbO})$ à 1100 K		
	Expérimental	Calculé	Ecart relatif %	Expérimental	Calculé	Ecart relatif %
(2:1)	-3549	-3606	2	-3120	-3167	2
(1:1)	-9677	-10985	14	-6625	-7557	14
(1:6)	-63532	-62975	1	-52366	-53981	1

La figure IV.10 montre l'évolution de l'enthalpie libre de mélange et de sa contribution enthalpique calculées à 850°C. Les valeurs calculées par Shim et Jacob [14] à partir de mesures potentiométriques (symboles) sont bien restituées par la modélisation.

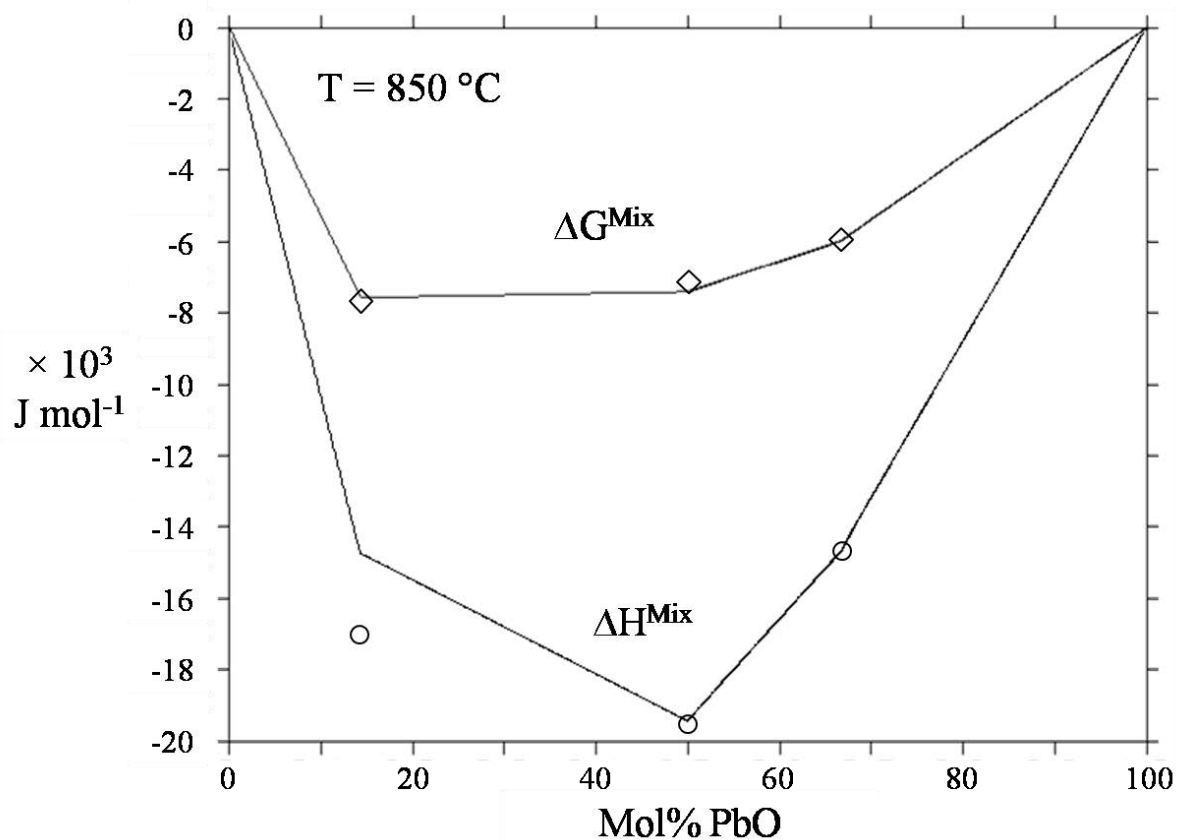


Figure IV.10 : Comparaison entre les valeurs expérimentales [14] (symboles) et calculées des enthalpies libres de mélange et enthalpies de mélange à 850°C

Conclusion

Une revue bibliographique a été menée sur le système PbO–Al₂O₃. Elle a mis en avant quelques divergences relatives aux équilibres de phases et la formation de certains composés intermédiaires. Afin de lever ces ambiguïtés, des recuits sous air ont permis tout d'abord de confirmer les équilibres entre les phases entre 600°C et 800°C. Trois composés ont été identifiés : Pb₂Al₂O₅(2:1), PbAl₂O₄(1:1) et PbAl₁₂O₁₉(1:6).

Puis, le système a été modélisé selon une approche CALPHAD, sur la base d'une sélection de données issues de la littérature et des descriptions des sous-systèmes binaires. Les trois composés intermédiaires considérés comme stœchiométriques, ont été décrits par le modèle à sous-réseaux. La phase liquide a été décrite à partir du modèle du liquide ionique à deux sous-réseaux sous la forme $(Al^{+3}, Pb^{+2})_P(O^{-2}, VA, AlO_{1,5})_O$. Les données expérimentales disponibles ont été restituées avec satisfaction après optimisation des divers paramètres.

Références bibliographiques

-
- [1] R.F. Geller, E.N. Bunting, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 31 (1943) 255 - 270.
- [2] K. Torkar, H. Krischner, H. Moser, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft e.V. 43 (1966) 259 - 316.
- [3] U. Kuxmann and P. Fischer, Erzmetall, 27 (1974) 533 - 537.
- [4] B.R. Powell Jr., Ph.D. Thesis, University of California, Berkley, USA (1978).
- [5] M. Hrovat, S. Bernik, J. Holc, T. Padeznik, M. Kosec, Journal of Materials Science Letters, 16 (1997) 2016 - 2018.
- [6] M. Hrovat, T. Rojac, A. Benčan, J. Holc, M. Kosec, Materials Research Bulletin 39 (2004) 1723 - 1728.
- [7] S. Chen, B. Zhao, P.C. Hayes, E. Jak, Metallurgical and Materials Transactions B, 32B (2001) 997 - 1005.
- [8] X. Lu, K. Shih, Water Research 45 (2011) 5123 - 5129.
- [9] X. Lu, K. Shih, World Academy of Science, Engineering & Technology 69 (2012) 921 - 926.
- [10] F.P. Glasser, L.S. Dent Glasser, Journal of The American Ceramic Society, 46 (1963) 377 - 380.
- [11] J.J. Comer, W.J. Croft, M. Kerstigian, J.R. Carter, Materials Research Bulletin, 2 (1967) 293 - 302.
- [12] K.-B. Plötz, Hk. Müller-Buschbaum, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 480 (1981) 149 - 152.
- [13] K.-B. Plötz, Hk. Müller-Buschbaum, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 488 (1982) 38 - 44.
- [14] W.W. Shim, K.T. Jacob, Journal of The Electrochemical Society, 129 (1982) 1116 - 1121.

-
- [15] N. Iyi, S. Takekawa, S. Kimura, *Journal of Solid State Chemistry*, 85 (1990) 318 - 320.
- [16] G. Resofszki, B. Bóvér, J. Juhász, J. Pandur, Gy. Gáti, *Natural Gas Conversion*, 1st Edition, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1991) 115 - 121.
- [17] L. Kurihara, S.L. Suib, *Chemistry of Materials*, 5 (1993) 609 - 613.
- [18] JCPDS - The International Centre for Diffraction Data (ICDD).
- [19] A.C. Hannon, E.R. Barney, D. Holland, K.S. Knight, *Journal of Solid State Chemistry*, 181 (2008) 1087 - 1102.
- [20] Y. Dessureault, Ph.D. Thesis, Ecole Polytechnique, Montréal, Canada (1993).
- [21] A.M. Elmadani, D.J. Green, Z.-G. Mei, Z.-K. Liu, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 8(6) (2011) 1517 - 1524.
- [22] B. Sundman, B. Jansson, J.O. Andersson, *Calphad*, 9(2), (1985) 153 - 190.
- [23] <http://www.crcr.polymtl.ca>
- [24] O. Fabrichnaya, H.J. Seifert, T. Ludwig, F. Aldinger, A. Navrotsky, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 30 (2001) 175 - 183.
- [25] D. Risold, J.-I. Nagata, R.O. Suzuki, *Journal of Phase Equilibria*, 19(3) (1998) 213 - 233.
- [26] S.K. Yu, F. Sommer, B. Predel, *Zeitschrift für Metallkunde*, 87(7) (1996) 574 - 580.
- [27] The Scientific Group Thermodata Europe (SGTE), <http://www.sgte.org>
- [28] K. Kunkel, E. Milke, M. Binnewies, *Dalton Transactions*, 43 (2014) 5401 - 5408.
- [29] M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman, J. Agren, *Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 16A(2), (1985) 261 - 266.

Chapitre V

Etude de la section isotherme à 600°C
de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$

Sommaire

Introduction	76
1. Protocole expérimental	77
2. Résultats des essais sous air	78
2.1. Synthèses à partir de mélanges d'oxydes contenant de l'alumine cristalline.....	79
2.2 Synthèses à partir de mélanges d'oxydes contenant de l'alumine amorphe.....	83
3. Résultat des essais sous une atmosphère P _{O2} contrôlée	87
Conclusions	98
Références bibliographiques	99

Introduction

Afin d'améliorer la résistance à la corrosion de l'acier T91 par le liquide eutectique plomb-bismuth (LBE, 55,5 % massique en Bi) dans les réacteurs ADS, des revêtements protecteurs d'aluminures sont élaborés. Ceux-ci s'oxydent et forment une couche d'alumine Al_2O_3 protectrice à la surface de l'acier, comme cela a pu être mis en évidence par des tests d'immersion dans LBE en présence d'air [1,2]. En conséquence, la connaissance des équilibres thermodynamiques rencontrés dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ est indispensable à la communauté nucléaire pour comprendre l'évolution des produits de corrosion du T91 par le LBE.

Dans un premier temps, une ébauche de la section a été calculée à partir des modélisations effectuées auparavant sur les sous-systèmes. La section prévisionnelle calculée indique la possibilité d'avoir un ensemble de domaines d'équilibres uniquement entre des phases issues des bordures pseudo-binaires, comme le montre la figure V.1 ci-dessous. En revanche, le calcul ne rend pas compte d'une solubilité ternaire éventuelle ou de l'existence d'un ou plusieurs composés quaternaires. Or, il serait envisageable d'obtenir un domaine de solubilité pour certaines phases dans le système, notamment les phases isotypes comme les sillénites (6:1) et (25:1) et les composés $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ et $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ qui présentent expérimentalement un faible écart à la stœchiométrie. De plus, le calcul prédictif montre que dans le coin riche en PbO (à partir de 50% en mole), les phases de la bordure $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ sont en équilibre avec celles de la bordure $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$. Pour des teneurs inférieures à 50% en PbO, la phase $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (1:2) est en équilibre avec toutes les autres phases, hors $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ qui est en équilibre uniquement avec les deux sillénites. Ainsi, les résultats du calcul prédictif permettront de cibler les essais de d'exploration expérimentale de la section, qui s'avère nécessaire afin de vérifier les équilibres prédits, et apporter des réponses notamment sur la présence d'un domaine de solubilité de la sillénite et sur la présence d'une nouvelle phase.

Dans ce contexte, la section isotherme à 600°C du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ a fait l'objet d'une étude expérimentale ce qui n'avait jamais été entrepris antérieurement. Tout d'abord, la section a été explorée sous air avec l'emploi d'une alumine cristalline, ce qui a conduit à des temps de recuits de longue durée. Une amélioration a été introduite au protocole expérimental consistant à utiliser une alumine amorphe augmentant la cinétique réactionnelle. L'étude du système sous air a montré que des phases n'appartenant pas à la section $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ se forment suite au changement des degrés d'oxydation de Bi et Pb. Aussi, une

seconde étude de la section isotherme est également proposée sous une pression faible d'oxygène obtenue grâce à un mélange tampon dans le but de fixer le degré « +3 » pour Bi et « +2 » pour Pb. Pour chaque pression d'oxygène, un diagramme des équilibres de phases à 600°C est proposé.

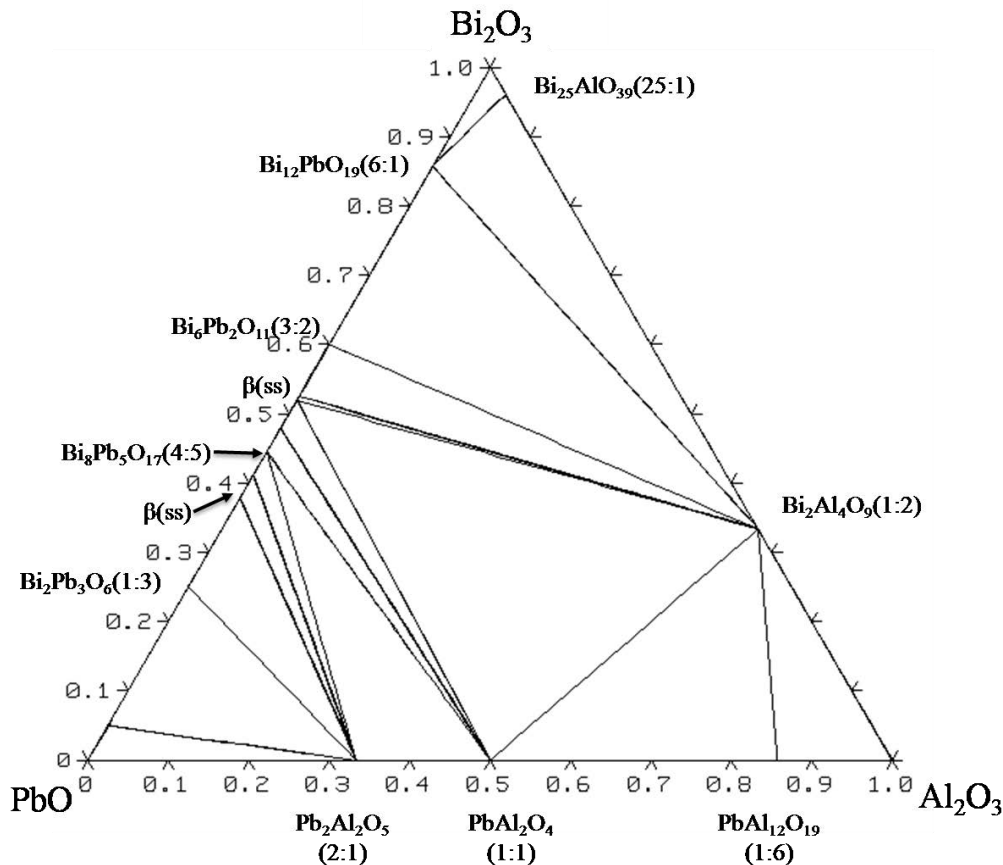


Figure V.1 : Section prédictive calculée à 600°C du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ à partir des modélisations des trois bordures

1. Protocole expérimental

Les recuits sous air ont été d'abord réalisés en utilisant une poudre fine d'alumine cristalline $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et PbO (Litharge) de haute pureté. La préparation des échantillons ainsi que les références des matières premières utilisées sont présentées dans le Chapitre II relatif aux techniques expérimentales. Les recuits sous air ont été réalisés majoritairement dans des fours tubulaires Carbolite, étalonnés à l'aide d'un thermocouple K calibré. Les durées des recuits sous air s'étalent entre quelques semaines et cinq mois, avec des contrôles réguliers par diffraction aux rayons X (DRX) sur poudres, observations métallographiques au MEB et analyses compositionnelles à la microsonde électronique de

Castaing. Ensuite, et afin d'accélérer l'obtention des équilibres thermodynamiques, une alumine amorphe a été utilisée, préparée par une calcination de nitrates d'aluminium. La durée des recuits réalisés avec cette alumine a été d'une semaine.

Afin de conserver les cations Bi et Pb aux degrés d'oxydation « +3 » et « +2 » respectivement, un second protocole expérimental a été envisagé par la suite. Il consiste à fixer la pression partielle de l'oxygène du milieu réactionnel à une valeur à la fois compatible avec l'équilibre entre le métal Bi^0 et l'oxyde Bi_2O_3 et celui entre le métal Pb^0 et PbO . Sur la base des calculs des pressions des équilibres relatifs aux différents couples rédox, reportées au Tableau V.1 ci-dessous, le choix du tampon s'est porté sur un tampon mixte constitué des couples $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}^0$ et PbO/Pb^0 . Ce tampon mixte permet de fixer une pression P_{O_2} à 10^{-15} atm environ, correspondant au degré « +3 » pour les cations de Bi et de « +2 » pour ceux de Pb dans les oxydes de bismuth et de plomb respectivement. De façon pratique, les échantillons sont introduits dans des ampoules en silice scellées en présence du tampon, tel que cela a été décrit dans le chapitre I.

Tableau V.1 : Pressions partielles de dioxygène à l'équilibre calculées pour différents couples tampons

Equilibres redox (rapportés à 1 mole d' O_2)	P_{O_2} (atm) à 600°C [3]
$4/3 \text{ Bi} + 1 \text{ O}_2 = 2/3 \text{ Bi}_2\text{O}_3$	$4,6 \times 10^{-14}$
$2 \text{ Pb} + 1 \text{ O}_2 = 2 \text{ PbO}$	$1,7 \times 10^{-16}$

2. Résultats des essais sous air

L'étude de la section à 600°C sous air du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ a conduit au diagramme d'équilibres de phases présenté ci-dessous à la figure V.2. Il a été précisé au paragraphe précédent que le recuit sous air de certains échantillons s'est accompagné de la formation des phases hors-système, liées à un changement du degré d'oxydation des éléments Pb et Bi. Les domaines d'équilibres de phases concernés sont matérialisés par des pointillés en gras sur la figure V.2, les pointillés fins correspondant à des conodes. Les domaines d'équilibres sont identifiés sur la figure V.2 avec les mêmes numéros que ceux des échantillons correspondants (Tableau V.2).

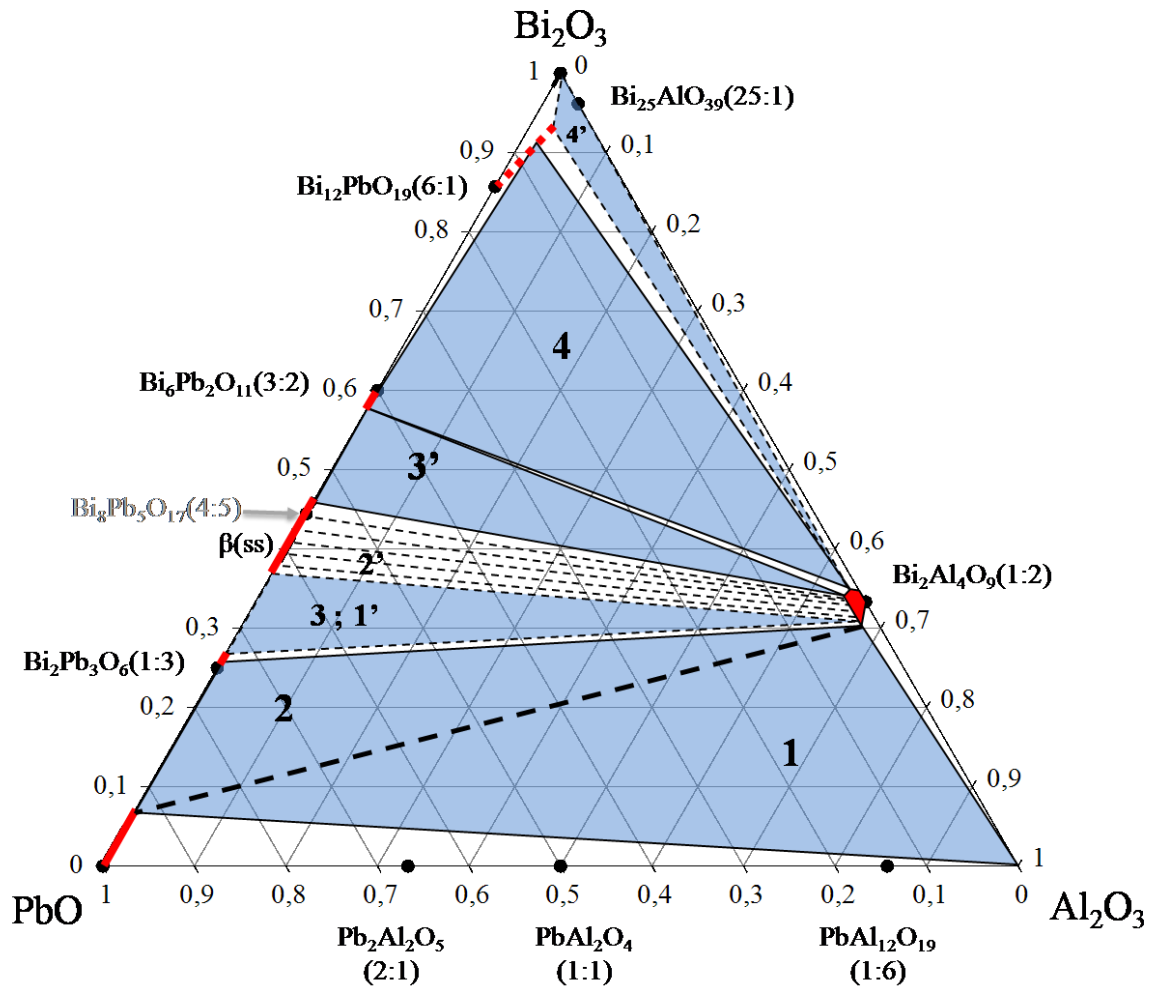
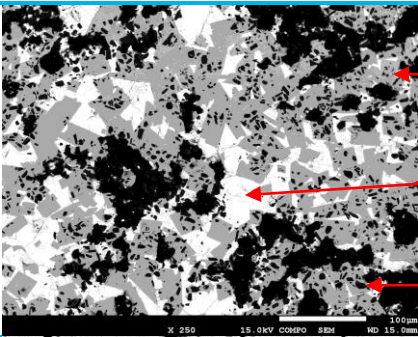
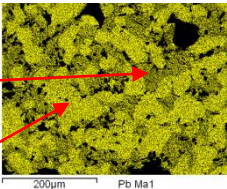
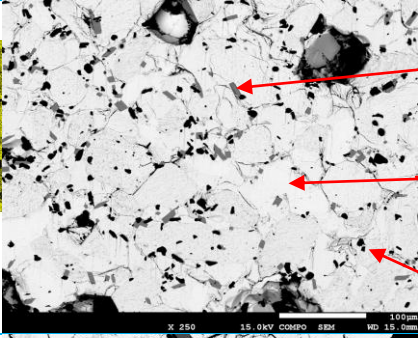
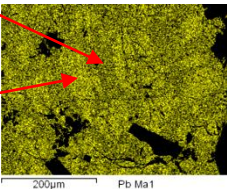
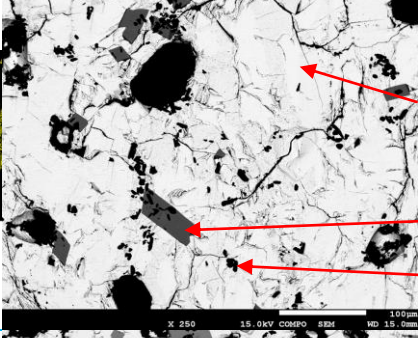
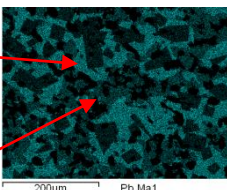
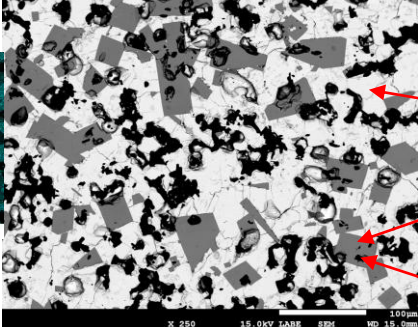


Figure V.2 : Diagramme d'équilibres de phases expérimental de la section à 600°C sous air du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$

2.1. Synthèses à partir de mélanges d'oxydes contenant de l'alumine cristalline

Une série de recuits correspondant à quatre compositions (#1, #2, #3 et #4) élaborées à partir d'alumine cristalline a été examinée. Les compositions nominales des échantillons ainsi que les résultats issus des analyses métallographiques et compositionnelles relatifs à ces recuits sont regroupés dans le tableau V.2.

Tableau V.2 : Résultats des analyses métallographiques et chimiques des échantillons recuits à 600°C sous air dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ préparés avec une alumine cristalline

#	Compositions initiales (% molaire)			Micrographies (MEB)	Phases observées	Compositions mesurées des phases (% molaire)												
	Bi_2O_3	PbO	Al_2O_3			Bi_2O_3	PbO	Al_2O_3										
1	20	20	60		$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (1:2) (cristaux gris) $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$ (1:3) (claire) PbO (claire) Al_2O_3 (grains noirs)	30,55	1,98	67,47	24,21	75,63	0,15	6,83	92,89	0,29	0,00	0,08	99,92	
2	15	80	5	 Cartographie élémentaire X du plomb		$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (1:2) (cristaux gris) $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$ (1:3) (claire) PbO (claire) Al_2O_3 (grains noirs)	30,42	1,91	67,67	25,70	74,11	0,18	7,06	92,83	0,11	-	-	-
3	30	65	5	 Cartographie élémentaire X du plomb		β' $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$ (1:3) $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (1:2) Al_2O_3 (grains noirs)	36,89	63,01	0,10	26,90	72,88	0,22	30,77	1,20	68,04	-	-	-
4	50	20	30	 Cartographie élémentaire X du plomb		Sillénite $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ (3:2) $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (1:2) (cristaux gris) Al_2O_3 (grains noirs)	89,77	7,06	3,17	56,65	41,84	1,51	35,09	0,99	63,92	-	-	-

L'exploration du côté proche de la bordure $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$ a révélé la présence de quatre phases pour le recuit #1, ce qui signifie que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. L'une des quatre phases est $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (1:2). Elle est reconnaissable par son contraste sombre dû à sa teneur élevée en aluminium, et par la morphologie de ses grains sous forme de cristaux. Une faible solubilité de 2 % molaire en PbO a été constatée pour cette phase. Au

sein de la phase (1:2), on peut remarquer la présence de quelques grains d'alumine qui n'ont pas encore réagi, au contraste plus sombre. Ces deux phases sont entourées d'une matrice claire riche en éléments lourds Pb et Bi. Une cartographie élémentaire aux rayons X montre que cette matrice est biphasée. Elle est constituée de PbO majoritairement mais aussi de $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$ (1:3). PbO admet une limite de solubilité en Bi_2O_3 d'environ 7 % molaire, ce qui est en accord avec la limite mesurée par Diop [2]. Pour un échantillon de composition #1, l'équilibre entre phases à considérer est (1:2) + PbO + Al_2O_3 . L'analyse de l'échantillon #2 montre la présence des quatre phases observées pour l'échantillon #1. Cependant, il semblerait que la présence des quelques grains d'alumine soit d'origine résiduelle en raison d'une cinétique de réaction lente. Dans cette hypothèse pour un échantillon de composition #2, l'équilibre entre phases à considérer est (1:2) + (1:3) + PbO.

S'agissant de la zone n°3, proche du milieu de la bordure Bi_2O_3 -PbO, on obtient un domaine d'équilibre à trois phases. La microstructure observée de l'échantillon #3 ressemble à celle des échantillons #1 et #2. Elle est constituée de cristaux de la phase (1:2) entourés d'une matrice riche en éléments lourds, dans laquelle figurent le composé (1:3) ainsi qu'une troisième phase que l'on notera β' . Ces résultats sont corroborés par la cartographie élémentaire X et par son diffractogramme X présenté ci-dessous à la figure V.3. On constate toutefois la présence très minoritaire de grains d'alumine, répartis au sein de la matrice mais également à l'intérieur la phase (1:2). La totalité de l'alumine cristalline n'a donc pas totalement réagi.

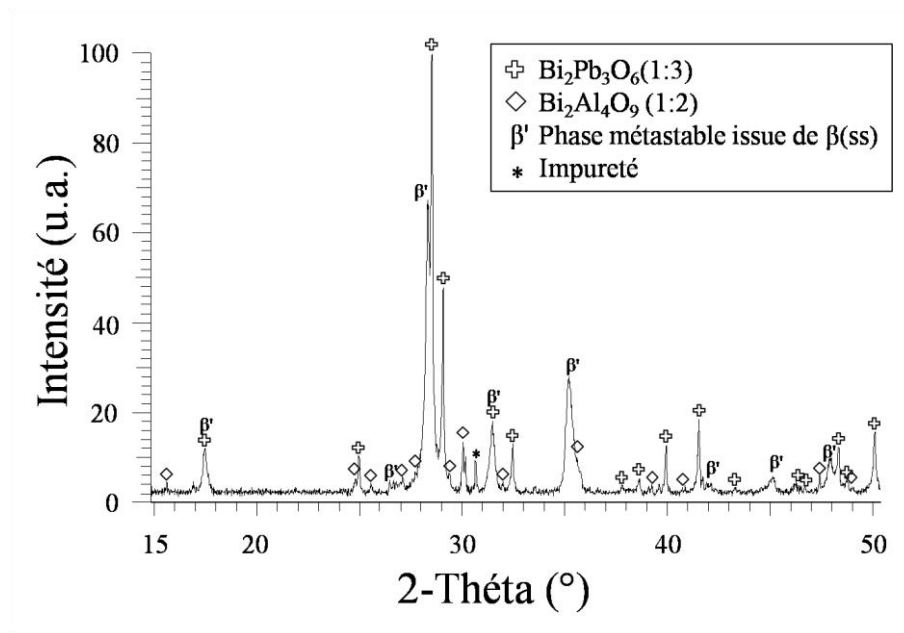


Figure V.3 : Diffractogramme X de l'échantillon #3 recuit 16 semaines à 600°C sous air

L'analyse compositionnelle par microsonde électronique de β' indique qu'elle correspond à celle d'une solution solide $\beta(ss)$ observée dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--PbO}$ par plusieurs auteurs, notamment Boivin *et al.* [4,5] et Biefeld et White [6]. L'étude structurale de $\beta(ss)$ a toutefois fait l'objet de diverses discussions dans la littérature dont une synthèse bibliographique est présentée en annexe 5. Une comparaison minutieuse entre le diffractogramme X de la phase β' obtenue expérimentalement et ceux des différentes phases issues de la littérature sur le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--PbO}$, a permis de constater une grande similitude entre β' et la forme métastable de la solution solide $\beta(ss)$ obtenue par un refroidissement rapide (Tableau A5-T1 en annexe 5). La structure de la phase β' correspond à une structure orthorhombique issue d'une maille tétragonale présentant des pics non indexés, décrite par Vihreva *et al.* [7] (Tableau A5-T2 en annexe 5). Dans leur cas, la phase métastable a été obtenue après une trempe sous air de deux compositions correspondant aux stoechiométries $4\text{Bi}_2\text{O}_3:5\text{PbO}$ et $4\text{Bi}_2\text{O}_3:6\text{PbO}$. Ces mélanges ont été recuits à 600°C pendant 200 h formant la solution solide cubique $\beta(ss)$. Lors de la mise en équilibre de l'échantillon # 3, la solution solide $\beta(ss)$ a été obtenue, mais s'est transformée au cours de la trempe en la phase β' . Ainsi, l'équilibre à 600°C serait constitué des trois phases $(1:2) + (1:3) + \beta(ss)$.

Par ailleurs, il est important de noter que pour des compositions situées entre environ 20 et 40 % molaire de Bi_2O_3 , les échantillons se ramollissent, ce qui indique que la température de 600°C est proche de celle du solidus. Les zones numérotées 2' et 3' de la section ternaire n'ont pu être caractérisées avec précision du fait de la faible réactivité de l'alumine. Néanmoins on suspecte l'existence d'un domaine d'équilibre à trois phases $(1:2) + (3:2) + \beta(ss)$.

Un équilibre triphasé est observé dans la zone n°4 de la figure V.2. Cet équilibre est caractérisé par la présence des phases $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ (3:2), (1:2), et d'une troisième phase ayant une composition ternaire située sur la conode reliant les deux sillénites $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ (6:1) et $\text{Bi}_{25}\text{AlO}_{39}$ (25:1). De l'alumine résiduelle très minoritaire est également observée. Les analyses structurales par DRX montrent que la troisième phase possède une structure cubique centrée similaire aux deux sillénites. Son paramètre de maille $a = 10,213 \text{ \AA}$ est compris entre ceux des deux sillénites soit $a^i = 10,258 \text{ \AA}$ pour (6:1) et $a^{ii} = 10,179 \text{ \AA}$ pour (25:1). Ces résultats indiquent l'existence d'une solution solide entre les deux composés (6:1) et (25:1). Le spectre de diffraction relatif à l'échantillon #4 est présenté dans la figure V.4 ci-dessous. Il

ⁱ Paramètre mesuré par Levin et Roth [8]

ⁱⁱ Paramètre mesuré pour la sillénite obtenue dans l'étude du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$, cf. chapitre IV.

est à noter que la phase (3:2) admet un léger écart à la stœchiométrie d'environ 3,5 % molaire en Bi_2O_3 de moins par rapport à sa composition théorique.

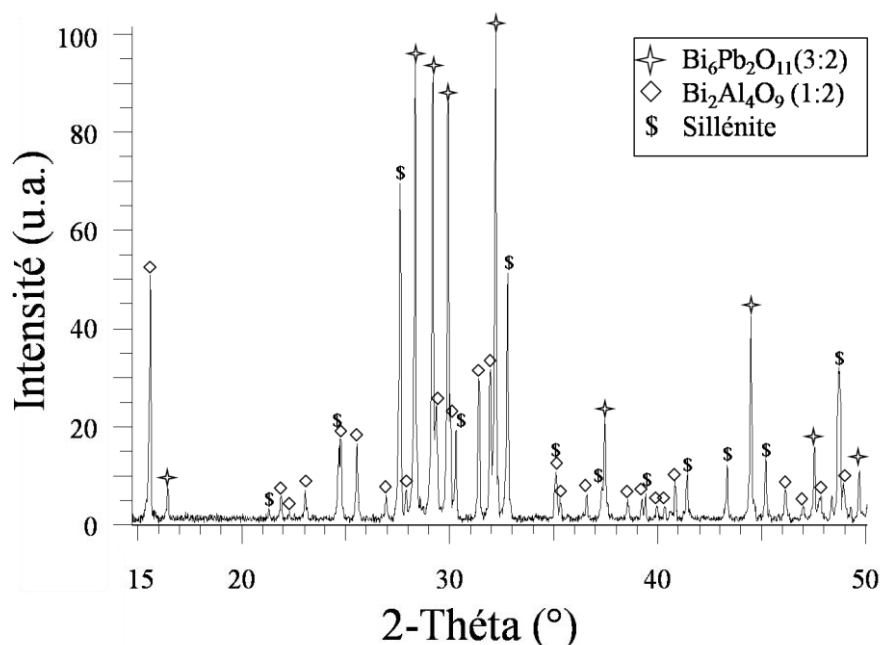


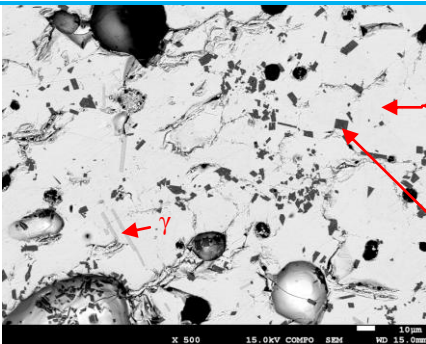
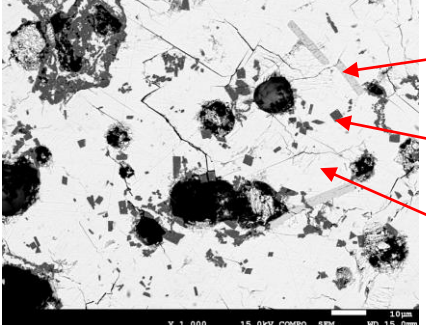
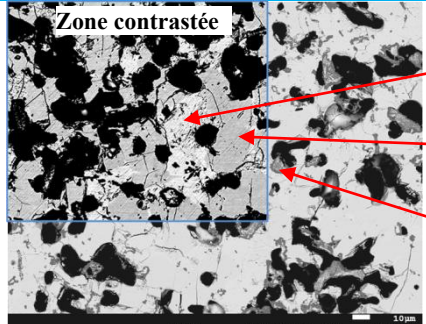
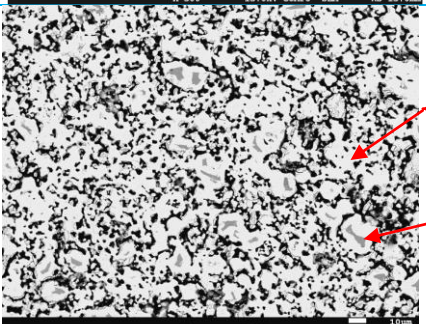
Figure V.4 : Diffractogramme X de l'échantillon # 4 recuit de 14 semaines à 600°C sous air

L'exploration de la section isotherme du système a été limitée par la faible réactivité de l'alumine cristalline utilisée lors de la synthèse des échantillons. Bien que les temps de recuits soient très longs, ils ne permettent pas d'obtenir un équilibre entre les phases dans la plupart des échantillons.

2.2 Synthèses à partir de mélanges d'oxydes contenant de l'alumine amorphe

Afin de remédier au problème de la réactivité de l'alumine cristalline, l'exploration du système sous air a été poursuivie en utilisant une alumine amorphe. Quelle que soit la composition nominale de l'échantillon considéré, la durée du recuit est d'une semaine. Les résultats des analyses métallographiques et chimiques des différents échantillons synthétisés sont regroupés dans le tableau V.3 présenté ci-dessous.

Tableau V.3 : Résultats des analyses métallographiques et chimiques des échantillons recuits à 600°C sous air dans le système Bi₂O₃-PbO-Al₂O₃ préparés avec une alumine amorphe

#	Compositions initiales (% molaire)			Micrographies (MEB)	Phases observées	Compositions mesurées des phases (% molaire)		
	Bi ₂ O ₃	PbO	Al ₂ O ₃			Bi ₂ O ₃	PbO	Al ₂ O ₃
1'	30	65	5		β'	35,60	64,40	0,00
			Bi ₂ Pb ₃ O ₆ (1:3)		26,90	73,10	0,00	
			Bi ₂ Al ₄ O ₉ (1:2)		29,71	7,23	63,07	
			Phase γ à Pb ⁴⁺ (hors-système)		30,77	69,14 %PbO ₂	0,09	
2'	40	50	10		Phase γ à Pb ⁴⁺ (hors-système)	31,52	67,63 %PbO ₂	0,85
			Bi ₂ Al ₄ O ₉ (1:2)		-	-	-	
			β'		42,12	57,22	0,66	
3'	50	40	10		Bi ₆ Pb ₂ O ₁₁ (3:2)	45,13	54,59	0,28
			β'		57,89	41,71	0,40	
			Bi ₂ Al ₄ O ₉ (1:2) (fine)		-	-	-	
4'	95	2,5	2,5		Sillénite (hors système)	92,95	4,50	2,55
			Bi ₂ O ₃		99,46	0,19	0,35	
			Bi ₂ Al ₄ O ₉ (1:2)		35,90	2,11	61,98	

L'exploration des différents domaines dans lesquels la solution solide β(ss) est présente, a été menée à partir d'une série d'échantillons (#1', #2' et #3'). La composition nominale de l'échantillon #1' est identique à celle de l'échantillon #3.

Les analyses de l'échantillon #1' indiquent que les trois phases (1:3) + (1:2) + β' sont en équilibre. Aucun grain d'alumine résiduelle n'est observé. En revanche, on relève la présence

très minoritaire d'une phase supplémentaire que l'on appellera γ , non observée auparavant lors de l'analyse de l'échantillon #3. Cette phase étant minoritaire, elle n'est pas distinguée en DRX. Elle se présente sous forme de grains fins et allongés. La composition élémentaire de la phase γ a été mesurée à la microsonde électronique et a permis de déterminer le degré d'oxydation du plomb. La comparaison des deux possibilités indique que la quantification des éléments est meilleure lorsque le degré d'oxydation « +4 » est considérée pour le plomb par rapport au degré « +2 ». Ces résultats sont rassemblés dans le tableau V.4 ci-dessous. La formation de γ due au changement du degré d'oxydation du plomb de « +2 » à « +4 » est une conséquence directe du recuit isotherme sous air. La phase γ ne fait pas partie du système étudié.

Tableau V.4 : Composition de la phase γ mesurée à la microsonde électronique de Castaing dans l'échantillon #1' en fonction de l'état de valence du plomb

Valences des éléments pour l'évaluation de l'oxygène	% massique des éléments dans la phase γ				
	Al	Pb	Bi	O	Total
Bi ⁺³ ; Al ⁺³ ; Pb ⁺²	0,01	46,83	40,85	8,32	96,01
Bi ⁺³ ; Al ⁺³ ; Pb ⁺⁴	0,01	47,40	41,37	12,08	100,86

Dans l'échantillon #1', la solubilité en PbO de la phase (1:2) est mesurée à 7,23 % molaire ce qui est nettement supérieur à celle mesurée dans l'échantillon #3. Les deux autres phases ne présentent pas de différence compositionnelle notable par rapport aux recuits préparés avec l'alumine cristalline.

Pour une teneur plus élevée en Bi₂O₃ (#2'), l'analyse révèle l'existence d'un domaine biphasé (1:2) + β' . Quelques grains de la phase γ sont à nouveau présents. Pour une teneur en Bi₂O₃ encore plus importante (#3'), la phase β' est en équilibre avec la phase (1:2) et avec le composé (3:2). Ainsi, mis à part l'existence très minoritaire d'une phase γ hors-système, les équilibres entre phases autour de la phase β (ss) peuvent être décrits par une succession de domaines reliant de la phase (1:2) à la bordure PbO–Bi₂O₃. Il est à noter que la formation du composé Bi₈Pb₅O₁₇ (4:5) n'a pas été constatée ce qui est en accord avec le diagramme d'équilibre de phases Bi₂O₃-PbO de Boivin *et al.* [5] et en contradiction avec celui de Biefeld et White [6].

L'échantillon #4', synthétisé à 95 % molaire en Bi₂O₃, a révélé la présence d'un équilibre entre trois phases : (1:2) + Bi₂O₃ + sillénite. La composition de la sillénite observée appartient à la conode (6:1)–(25:1) formée par les sillénites des bordures. Elle diffère

légèrement de celle formée auparavant dans l'échantillon #4. La présence de Bi_2O_3 dans cet équilibre amène à la conclusion que les sillénites (6:1) et (25:1) ne forment pas une solution solide, contrairement à celle déduite de l'analyse de l'échantillon #4. Cette conclusion indique que la sillénite (6:1) admet une solubilité en Al_2O_3 contrairement à la sillénite (25:1) qui n'admet aucune solubilité en PbO . Cependant, l'analyse structurale par DRX de cette dernière indique que son paramètre de maille vaut $a = 10,130 \text{ \AA}$. Il est sensiblement inférieur aux paramètres $a = 10,258 \text{ \AA}$ de la sillénite (6:1) et $a = 10,179 \text{ \AA}$ de la sillénite (25:1). Rappelons que le paramètre de maille de la sillénite formée dans l'échantillon #4 est égal à : $a = 10,213 \text{ \AA}$. Il a été établi par Levin et Roth à l'issue de leurs études structurales par DRX sur les sillénites formées au sein de plusieurs systèmes d'oxydes métalliques $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y$ [8], qu'une sillénite est généralement d'autant plus stable que son paramètre de maille est plus petit, ce qui est obtenu par un rayon ionique plus petit du cation métallique M^{n+} de l'oxyde M_xO_y utilisé. Par conséquent, la sillénite observée dans l'échantillon #4' contient du plomb au degré « +4 », dont le rayon ionique égal à $0,91 \text{ \AA}$ et inférieur à celui de Pb^{2+} ($1,33 \text{ \AA}$) [9]. Il est possible que des cations Bi^{5+} issus d'une oxydation de Bi sous air soient présents, en plus de Pb^{2+} et Bi^{3+} , tous ces cations occupant les sites tétraédriques d'oxygène de la structure sillénite, de manière à avoir une valence moyenne de « +4 » comme dans le cas d'une sillénite idéale (c'est-à-dire sans défauts) formée avec des cations de valence « +4 » tels que le germanium ou le silicium. Ainsi, le changement des degrés d'oxydation de Bi et Pb expliquerait le changement brusque observé dans le paramètre de maille de la sillénite. En outre, la possibilité d'existence de deux, voire plusieurs sillénites au sein d'un système à deux ou trois oxydes a été démontrée expérimentalement par Dapčević *et al.* [10].

En conclusion, le diagramme d'équilibres de phases présenté figure V.2 résume les principaux résultats de l'exploration sous air de la section à 600°C du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$. Puisque des phases hors-système se forment, la section à 600°C du système a fait l'objet d'autres investigations en utilisant une alumine amorphe lors de la préparation des échantillons et des recuits sous une atmosphère contrôlée de l'oxygène.

3. Résultat des essais sous une atmosphère P_{O_2} contrôlée

Dans cette partie un tampon mixte $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}^0 + \text{PbO}/\text{Pb}^0$ est utilisé afin de fixer simultanément les degrés d'oxydation «+2» et «+3» pour le plomb et le bismuth respectivement, sous une pression partielle en oxygène correspondant à $P_{O_2} \sim 10^{-15}$ atm. Les échantillons synthétisés sont recuits à 600°C suivant le mode opératoire décrit au chapitre II.

Les principaux résultats relatifs aux équilibres entre les phases issus des analyses métallographiques et chimiques des échantillons ont été regroupés dans le tableau V.5. Le diagramme des phases de la section isotherme du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ est présenté dans la figure V.5.

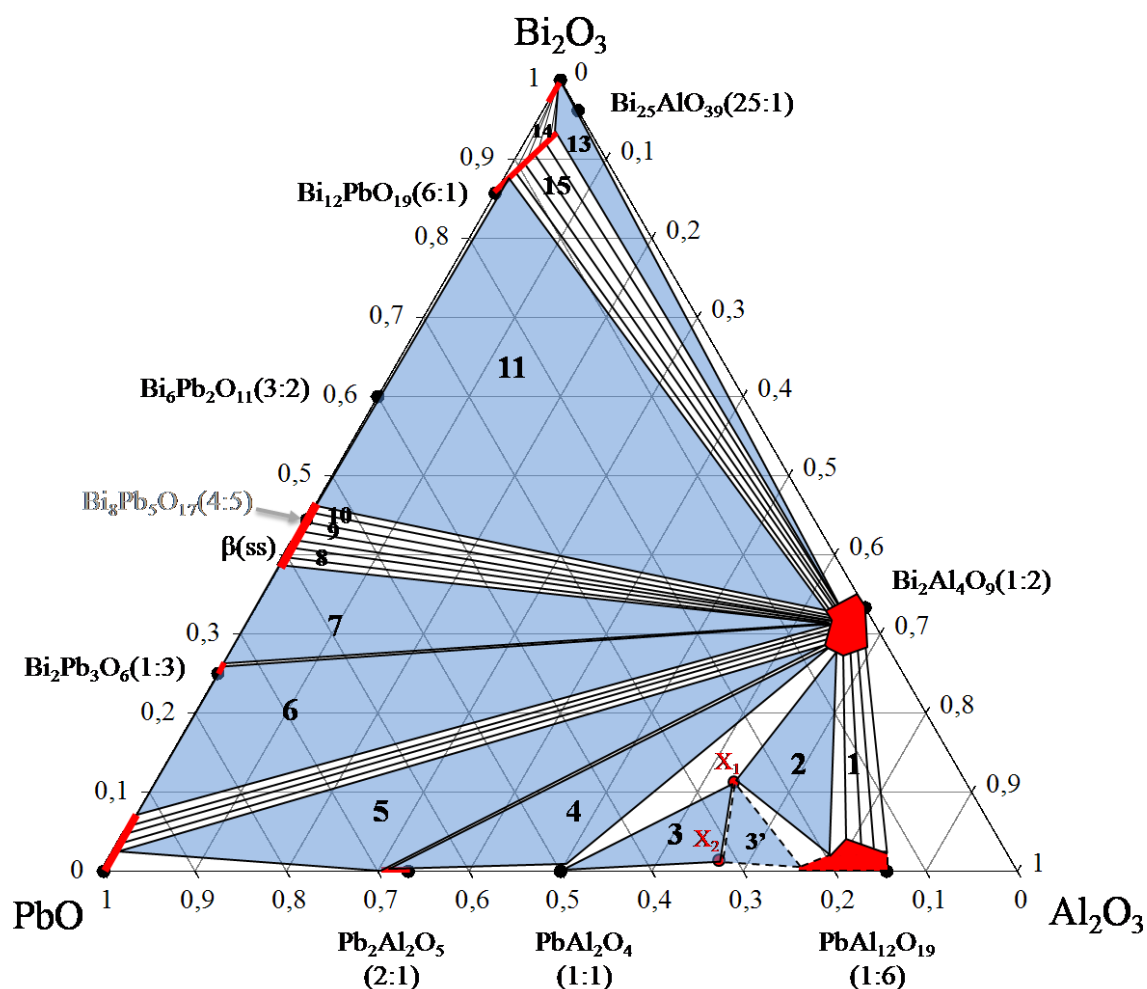
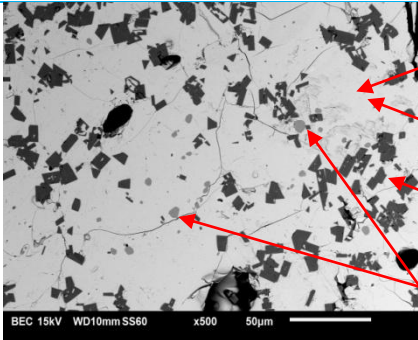
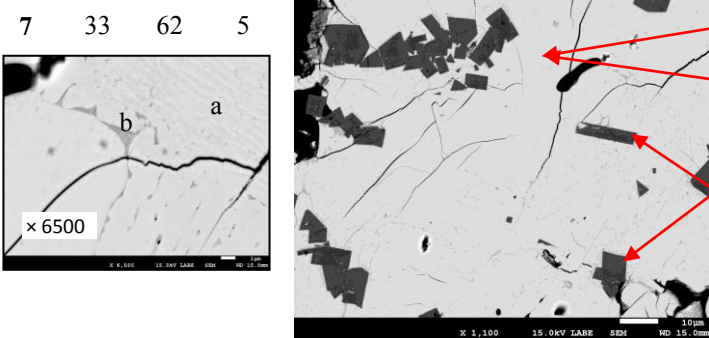
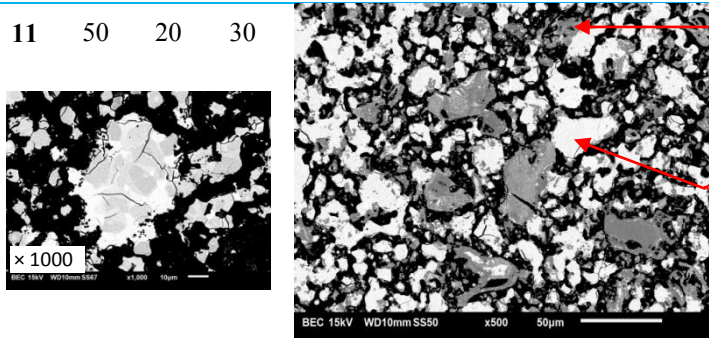
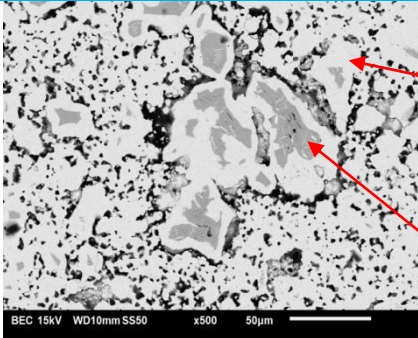


Figure V.5 : Diagramme d'équilibres de phases expérimental de la section à 600°C du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ sous une faible P_{O_2} ($\sim 10^{-15}$ atm)

Tableau V.5 : des analyses métallographiques et chimiques des échantillons recuits à 600 °C dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ préparés avec une alumine amorphe sous une faible P_{O_2} ($\sim 10^{-15}$ atm)

#	Compositions initiales (% molaire)			Micrographies (MEB)	Phases observées	Compositions mesurées des phases (% molaire)		
	Bi_2O_3	PbO	Al_2O_3			Bi_2O_3	PbO	Al_2O_3
1	10	10	80		$\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ (1:6)	2,69	15,79	81,52
					$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (1:2)	29,21	4,14	66,64
2	4	16	80		$\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ (1:6)	2,05	19,70	78,25
					$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (1:2)	27,99	5,54	66,47
					X_1	11,40	25,10	63,49
3	2	20	78		X_1	10,87	25,81	63,32
					$\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ (1:6)	Hétérogène		
					PbAl_2O_4 (claire)	0,20	50,49	49,31
					X_2	1,59	31,72	66,69
					X_3 ? Composition proche de $\text{Bi}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$	0,65	23,64	75,71
4	10	40	50		$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (1:2)	28,38	6,40	65,21
					ou PbAl_2O_4 (1:1)	0,90	48,82	50,28
					$\text{Pb}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ (2:1)	0,28	68,46	31,26
					Phase poreuse	6,09	39,77	54,14
5	10	70	20		$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (1:2)	28,51	6,88	64,61
					$\text{Pb}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ (2:1)	1,04	67,23	31,73
					PbO	2,52	97,15	0,33

6	20	70	10		PbO	7,01	92,98	0,01
					Bi ₂ Pb ₃ O ₆ (1:3)	25,82	74,18	0,00
					Bi ₂ Al ₄ O ₉ (1:2)	31,23	4,47	64,30
					Pb ₂ Al ₂ O ₅ minoritaire	1,82	67,85	30,32
7	33	62	5		β'	38,29	61,56	0,15
					Bi ₂ Pb ₃ O ₆ (1:3)	25,95	74,05	0,00
					Bi ₂ Al ₄ O ₉ (1:2)	30,93	5,18	63,89
					b-Phase intergranulaire fine, minoritaire	42,27	52,36	5,37
8	40	55	5		β'	41,70	58,08	0,21
					Bi ₂ Al ₄ O ₉ (1:2)	31,30	4,33	64,37
9	42,5	52,5	5		β'	43,55	56,24	0,21
					Bi ₂ Al ₄ O ₉ (1:2)	30,11	5,58	64,32
10	45	50	5		β'	45,60	54,35	0,05
					Bi ₂ Al ₄ O ₉ (1:2)	29,41	6,66	63,93
11	50	20	30		Bi ₂ Al ₄ O ₉ (1:2)	33,05	4,43	62,52
					Sillénite (avec un contraste cristallin)	90,90 ^a 87,43 ^b	8,76 ^a 11,94 ^b	0,33 ^a 0,63 ^b
					β' (claire)	44,96	55,04	0,00
					Bi ₂ O ₃ (avec un contraste cristallin)	95,05	4,87	0,08
					a: composition mesurée à la microsonde. b: estimée en se basant sur les résultats DRX.			
13	91,4	2,0	6,6		Sillénite	93,51	3,77	2,72
					Bi ₂ O ₃	99,93	0,07	0,00
					Bi ₂ Al ₄ O ₉ (1:2)	31,00	2,74	66,26

L'exploration des domaines d'équilibre entre phases dans la zone riche en Al_2O_3 révèle la présence d'un domaine biphasé $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (1:2) + $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ (1:6) comme l'indique l'analyse de l'échantillon #1. Les deux phases admettent une solubilité, mesurée à 4,14 % molaire en PbO pour la phase (1:2) et à 2,69 % molaire en Bi_2O_3 pour la phase (1:6).

L'analyse de l'échantillon #2 met en évidence un domaine d'équilibre à trois phases caractérisé par la présence d'une nouvelle phase ternaire que l'on notera X_1 . Le tracé du domaine d'équilibre indique que la composition nominale de l'échantillon #2 est légèrement en dehors du domaine. Cet écart est dû au caractère hygroscopique de l'alumine amorphe utilisée dans le mélange de départ. La nouvelle phase X_1 possède une composition fixe et n'admet pas de domaine de solubilité. La morphologie de cette phase se présente sous forme de dendrites. La phase X_1 a été également mise en évidence à l'aide de la DRX sur poudres. Un cliché de diffraction X correspondant à l'échantillon #2 est présenté ci-dessous à la figure V.6.

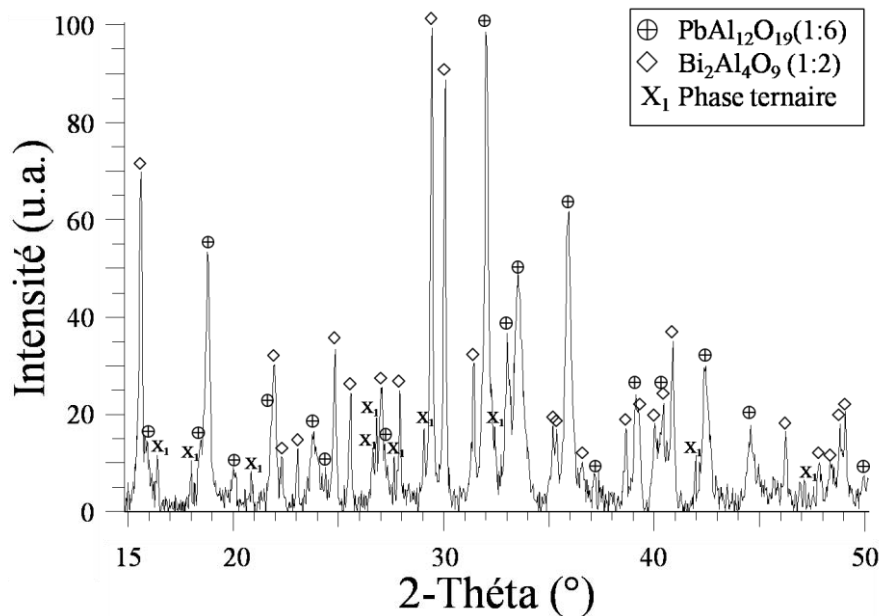


Figure V.6 : Diffractogramme X de l'échantillon #2 recuit 5 semaines à 600°C sous une faible P_{O_2} ($\sim 10^{-15}$ atm) mettant en évidence la présence d'une nouvelle phase ternaire X_1

Concernant l'échantillon #3, l'analyse a montré que l'équilibre n'avait pas été atteint puisque cinq phases ont été mises en évidence, même après cinq semaines de recuit. Les phases X_1 et PbAl_2O_4 ont été identifiées aisément à la microsonde électronique et par DRX, comme l'indique le cliché de diffraction X présenté dans la figure V.7. Le composé X_1 est

identique à celui trouvé auparavant dans le domaine 2. Par ailleurs, une nouvelle phase ternaire, notée X_2 , a été mise en évidence. Sa composition est proche de la bordure binaire $PbO-Al_2O_3$, située plus exactement entre les phases (1:1) et (1:6) mais avec une faible teneur de 1,59 mol% de Bi_2O_3 . Une série de pics de diffraction relative à cette phase est visible sur le cliché de diffraction dans la figure V.6.

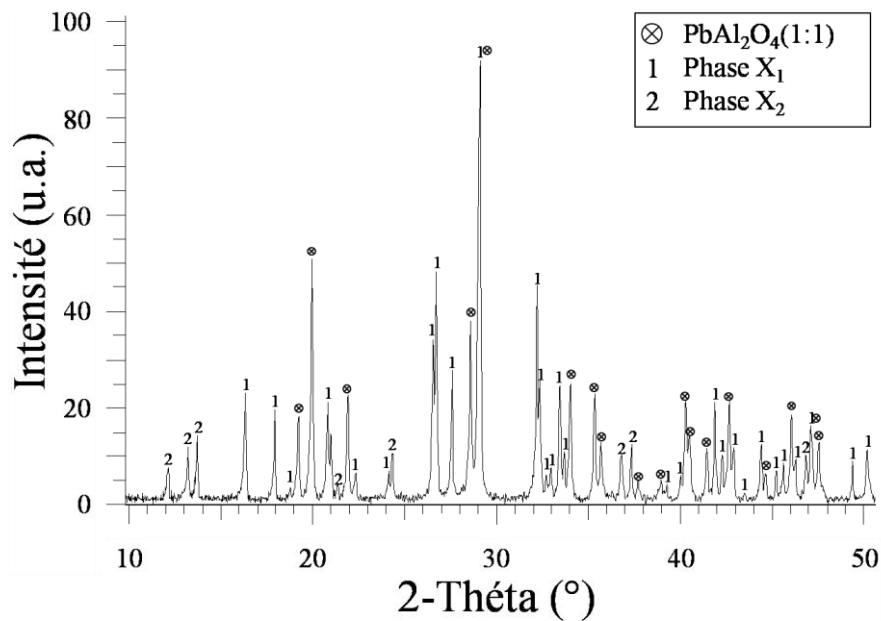


Figure V.7 : Diffractogramme X de l'échantillon #3 recuit à 600°C sous une faible P_{O_2} ($\sim 10^{-15}$ atm) mettant en évidence la présence de trois phases dont les deux nouvelles phases ternaires X_1 et X_2

Outre les trois phases (1:1), X_1 et X_2 , la phase (1:6) a été observée à l'aide des analyses métallographiques (Figure V.8) mais n'est pas mise en évidence par DRX. Elle présente une morphologie différente de celle obtenue dans les échantillons #1 et #2, consistant en une matrice amorphe au sein de laquelle apparaissent des cristaux très fins. Cette morphologie représenterait un stade précoce de la formation de cette phase. Cette hypothèse a été confirmée ultérieurement par le biais d'un essai de synthèse de la phase (1:6) à partir d'un mélange stœchiométrique $PbO:6Al_2O_3$, qui a conduit à l'obtention d'une morphologie similaire (Figure V.9). Sur la figure V.8, on remarque la formation de cristaux très fins, dont l'analyse indique une composition proche de celle de la phase (1:6) enrichie en PbO .

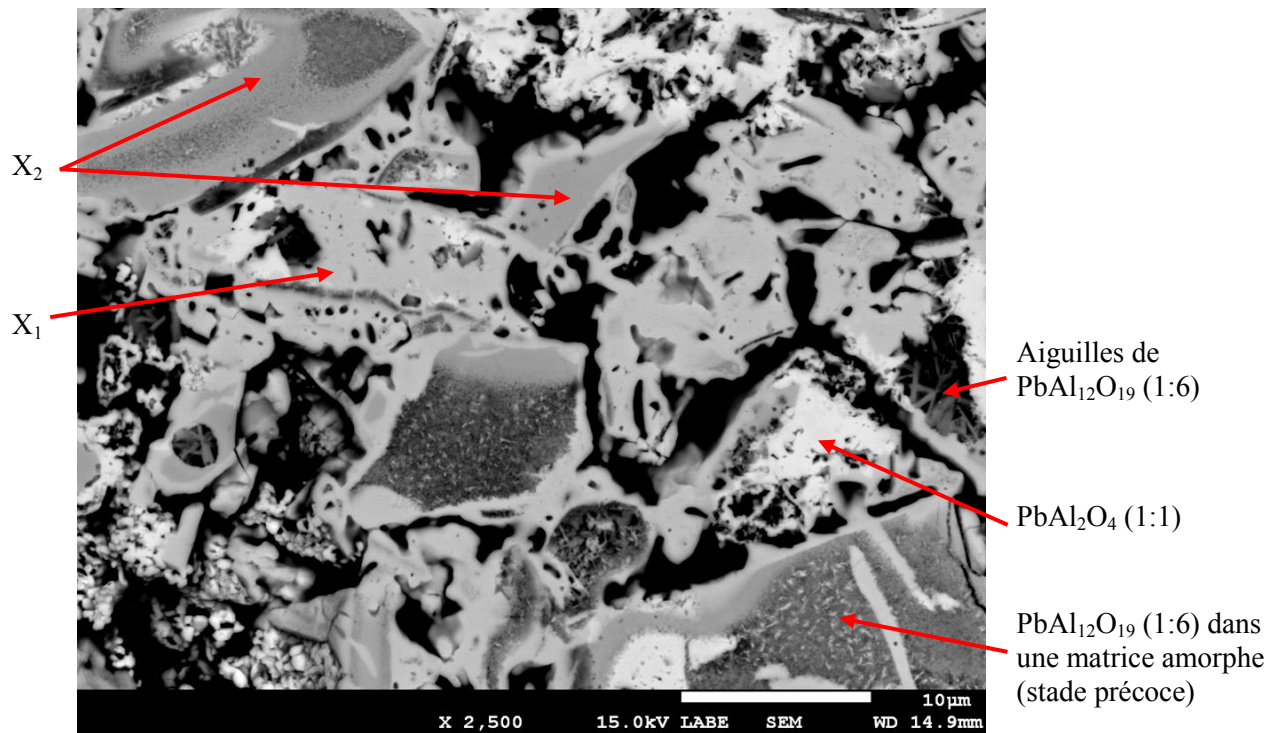
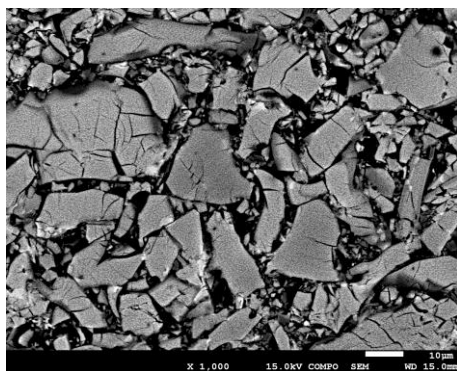
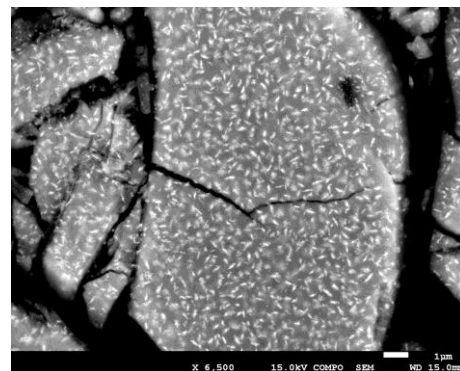


Figure V.8 : Micrographie de l'échantillon # 3 recuit à 600°C sous une faible P_{O_2} ($\sim 10^{-15}$ atm)



9-a : Microstructure globale



9-b : Morphologie d'un grain

Figure V.9 : Morphologie de la phase (1:6) obtenue à partir d'un mélange stoechiométrique $1\text{PbO}:6\text{Al}_2\text{O}_3$ par un recuit sous air à 900°C pendant 4 h suivi d'un refroidissement spontané dans le four

Afin de compléter le tracé du diagramme d'équilibres de phases, un domaine (1:6) + X_1 + X_2 , noté 3' dont l'étendue n'est pas connue, est représenté à la figure V.5.

Dans la région voisine et un peu moins riche en Al_2O_3 (éch. #4), quatre phases se forment. Trois d'entre elles sont facilement identifiées aussi bien par les analyses compositionnelles que par DRX : ce sont les phases (1:2) + (1:1) + (2:1). En revanche, la quatrième phase est très minoritaire, amorphe et se caractérise par une porosité très fine. Les mesures indiquent que la composition de cette phase est proche de celle de la nouvelle phase

X₂. La présence d'une quatrième phase ne permet pas de conclure quant à l'équilibre thermodynamique. Compte tenu du résultat obtenu par l'analyse de l'échantillon #5, deux équilibres triphasés sont par conséquent plausibles : (1:2) + (1:1) + (2:1) et (1:2) + X₁ + (2:1). X₁ n'étant pas observée contrairement à (1:1), la première solution a été privilégiée sur la figure V.5.

Du côté plus riche en PbO, un domaine d'équilibre à trois phases (1:2) + PbO + (2:1) a été mis en évidence par l'analyse de l'échantillon #5. La limite de solubilité en PbO de la phase (1:2) atteint une valeur égale à 6,88 % molaire. Quant à la phase PbO, elle possède une solubilité en Bi₂O₃ mesurée à 2,52 % molaire. Ces deux valeurs correspondent à la ligne séparant ce domaine avec le domaine biphasé (1:2) + PbO.

Dans les échantillons #6 à #11, la phase (1:2) est toujours présente, en équilibre avec une matrice monophasée ou biphasée appartenant à la bordure binaire Bi₂O₃-PbO. Par exemple le domaine n°6 traduit un équilibre entre la phase (1:2) et une matrice biphasée PbO + (1:3). Dans ce domaine, la limite de solubilité en Bi₂O₃ dans PbO est maximale et vaut 7,01 % molaire. Cette valeur correspond à celle obtenue sous air. La présence de quelques grains de la phase Pb₂Al₂O₅ dans l'échantillon est constatée, due probablement à des hétérogénéités locales dans le mélange des poudres initiales.

L'échantillon #7 met en évidence la présence de la phase métastable β', déjà observée sous air, indiquant qu'à 600°C la solution solide β(ss) est en équilibre avec le composé (1:3) et la phase (1:2). La solution solide β(ss) admet une très faible solubilité en Al₂O₃ (0,15 % molaire). Sa teneur de 61,56 % molaire en PbO correspond à celle déterminée par Biefeld et White (61,51 mol%) issue du diagramme Bi₂O₃-PbO [6]. Les analyses DRX ont montré que la structure de β' est orthorhombique, similaire à celle obtenue sous air mais aussi à la phase métastable observée par Vikhрева *et al.* [7]. Le diffractogramme présenté dans la figure V.10 montre clairement la présence majoritaire de la phase β' dans un équilibre biphasé avec la phase (1:2), obtenu pour l'échantillon #8 recuit pendant une semaine à 600°C. Les pics de la phase β' ont été identifiés et indexés en se basant sur le diffractogramme de la phase métastable orthorhombique obtenue par Vikhрева *et al.* [7]. Dans le tableau de l'annexe 5 sont présentés les paramètres cristallins de β' comparés à ceux obtenus par Vikhрева *et al.* [7] et également disponibles dans les tables JCPDS (# 00-048-0882).

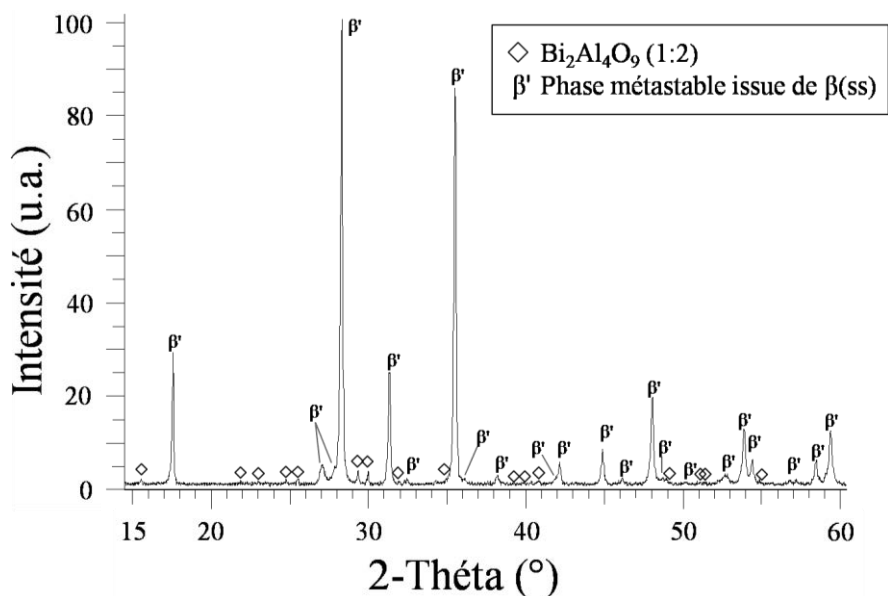


Figure V.10 : Diffractogramme X de l'échantillon #8 recuit pendant 1 semaine à 600°C sous une faible P_{O_2} ($\sim 10^{-15}$ atm) mettant en évidence un domaine biphasé (1:2) + β'

La solubilité de $\beta(ss)$ est constatée par la mise en évidence des déplacements des pics de diffraction X relatifs à β' en fonction de la teneur en Bi_2O_3 , comme il est montré par la figure V.11 ci-dessous pour la série d'échantillons #7 – #10.

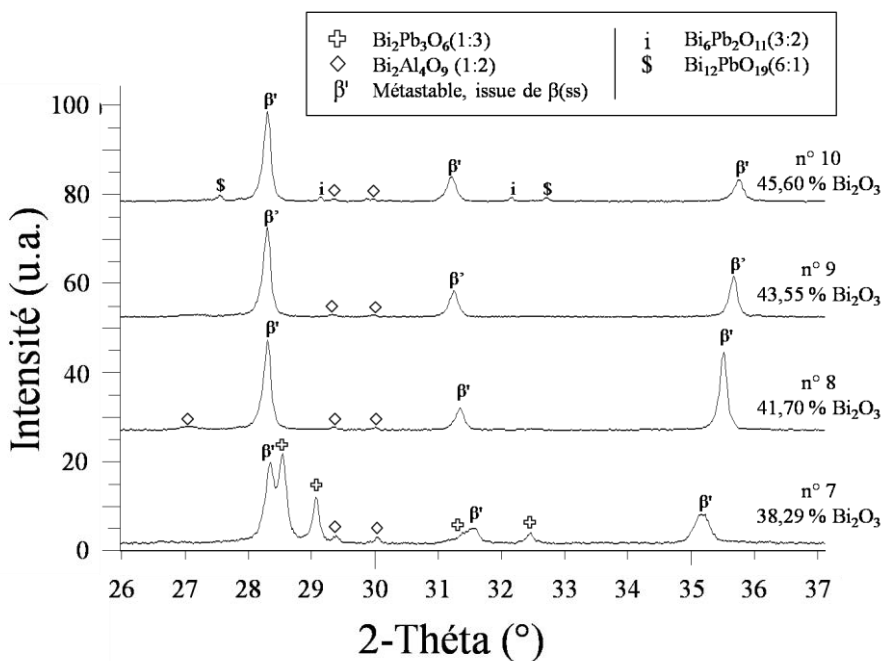


Figure V.11 : Diffractogramme X de la série d'échantillons #7 - #10 mettant en évidence une solubilité dans la phase métastable β'

Par ailleurs, quelques régions dans la matrice (éch. #7), notées « a » dans le tableau V.5, présentent une microstructure très fine dont la composition mesurée est une moyenne de $\beta' + (1:3)$. La présence d'une phase intergranulaire très fine et minoritaire, notée « b », est aussi observée, ayant une composition de 5,37 % molaire de Al_2O_3 , signe de la présence d'un liquide figé à l'issue de la trempe. Il est important de signaler que tous les échantillons #6 à #11 se ramollissent à la température de maintien isotherme (600°C) ce qui indique que la température du solidus est proche. Ce ramollissement a été également aperçu lors des recuits sous air. On peut aussi remarquer une densification plus importante des phases dans ces échantillons par rapport aux autres, pourtant recuits dans les mêmes conditions.

Pour des teneurs plus élevées en Bi_2O_3 , les résultats des analyses de diffraction X ont conduit à la caractérisation d'un domaine triphasé, constitué de (1:2) et de $\beta(\text{ss})$ déduit de l'existence de β' , et d'une troisième phase ayant une structure cubique centrée de type sillénite (éch. #11). Le paramètre de maille de cette dernière ($a = 10,230 \text{ \AA}$) est compris entre celui des deux sillénites (6:1) et (25:1) : $a = 10,258 \text{ \AA}$ pour (6:1) et $a = 10,179 \text{ \AA}$ pour (25:1). Cette sillénite appartient à la coupe isoplèthe formée par les deux sillénites des bordures. Néanmoins, les analyses compositionnelles à la microsonde n'ont pas permis de situer avec précision la composition de cette sillénite, à cause de la présence de quelques grains de Bi_2O_3 résiduel. Lorsque les deux composés coexistent, ils sont difficiles à distinguer. En effet, on peut observer dans la micrographie relative aux phases claires dans l'échantillon #11 (Tableau V.4), les grains des trois phases β' , la sillénite et Bi_2O_3 , avec un contraste cristallin peu différenciable pour les deux dernières. Par conséquent, la composition de la sillénite a été calculée en se basant sur les résultats issus de la DRX. Cette composition est également présentée dans le Tableau V.4, en plus des mesures effectuées à la microsonde électronique de Castaing.

Finalement, l'exploration du coin riche en Bi_2O_3 et autour de la coupe isoplèthe formée par les deux sillénite a été menée afin de mettre en évidence la nature des équilibres entre celle-ci et le reste des phases dans le système. Ainsi, une série d'échantillons a été synthétisée de part et d'autre de la coupe. Les résultats ont permis le tracé de l'évolution du paramètre de maille de la sillénite en fonction de sa composition à partir des diffractogrammes obtenus par DRX (Figure V.12).

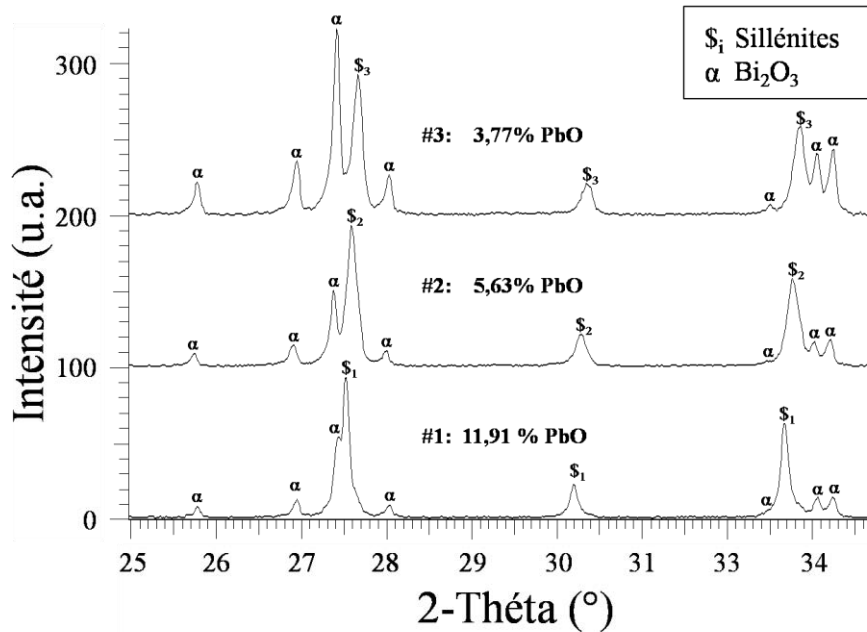


Figure V.12 : Diffractogrammes X montrant le déplacement des pics de la sillénite suivant sa teneur en PbO signe de la présence d'un domaine de solubilité

L'évolution du paramètre de maille de la sillénite en fonction de sa teneur en PbO est décrite par une loi linéaire (Figure V.13). Elle indique clairement la présence d'un domaine de solubilité ternaire de la phase sillénite, qui n'est cependant pas totale entre les deux bordures. En effet, ce domaine de solubilité possède une limite située à 73 % molaire de $\text{Bi}_{25}\text{AlO}_{39}$ par rapport à la coupe isoplèthe (soit 93,51 % molaire de Bi_2O_3 ; 3,77 % molaire de PbO). Au-delà de cette limite, on constate la présence d'un domaine d'équilibre à trois phases (éch. #13), entre la sillénite (6:1), Bi_2O_3 et la phase (1:2). En revanche, en dessous de cette limite, la sillénite constatée est en équilibre biphasé soit avec Bi_2O_3 (éch. #14), soit avec la phase (1:2) (éch. #15). Ces résultats montrent que la sillénite (25:1) n'admet pas de solubilité en PbO.

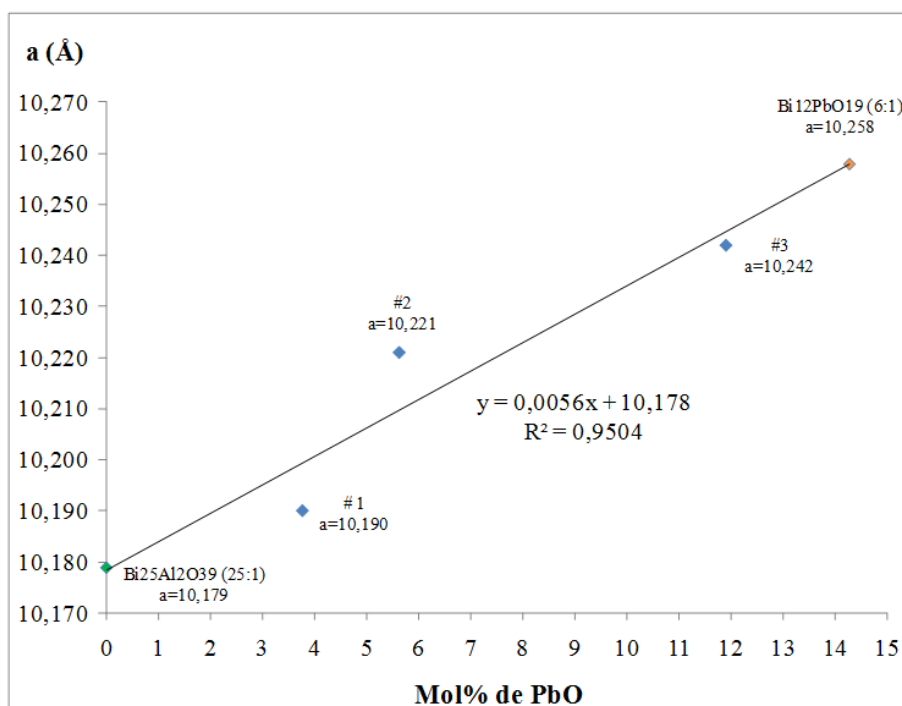


Figure V.13 : Evolution du paramètre cristallin de la solution solide formée par les sillénites en fonction de sa teneur en PbO

Néanmoins, il est très difficile de se prononcer définitivement sur les équilibres dans le coin du système riche en Bi_2O_3 , compte-tenu des limitations expérimentales auxquelles nous nous sommes constamment confrontés. En effet, malgré l'utilisation d'une alumine amorphe, la mise en équilibre à 600°C demeure très lente et fait apparaître dans la plupart des cas la présence de Bi_2O_3 résiduel en plus de la sillénite ternaire dans le domaine « biphasé » n°15, ainsi que des agrégats de la phase (1:2) minoritaire dans le domaine biphasé n°14, issues des hétérogénéités dans le mélange initial des poudres. Les conditions de réaction favorisent toujours la formation de la phase (1:2) et sa décomposition à 600°C n'a jamais été constatée. Par ailleurs, l'étude du coin riche en Bi_2O_3 autour de la coupe isoplèthe $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ – $\text{Bi}_{25}\text{AlO}_{39}$ nécessite une grande précision quant à l'analyse compositionnelle des échantillons, alors que des hétérogénéités dans le mélange subsistent après mélange et recuit, que l'alumine amorphe est hygroscopique, et qu'une volatilisation de PbO voire Bi_2O_3 est possible.

Conclusions

L'exploration de la section à 600°C et sous air du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ a été initiée par l'emploi d'une alumine cristalline. Malgré la faible réactivité de cette alumine, des domaines d'équilibres entre phases ont été mis en évidence ayant pour la plupart en commun la phase $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ et une matrice appartenant à la bordure $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$. La réactivité de l'alumine a été ensuite améliorée par la mise en œuvre d'une alumine amorphe, permettant d'explorer l'ensemble du triangle de Gibbs et de mettre en évidence la présence d'une solution solide β' , preuve de l'existence de la solution $\beta(\text{ss})$ à 600°C dans la bordure $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, ainsi que d'une sillénite contenant les quatre éléments Bi, Al, Pb et O. Cependant, les recuits sous air conduisent à un changement des degrés d'oxydation de Bi et Pb et par conséquent à la formation de certaines phases hors-système.

Dans un second temps, le système a été exploré sous une atmosphère d'oxygène contrôlée grâce à un mélange tampon, toujours avec une alumine amorphe. Les domaines d'équilibres entre phases obtenus dans ces conditions sont différents par rapport aux recuits sous air, du fait de la présence des domaines supplémentaires du côté de la bordure $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$ mettant en jeu les phases de cette bordure et deux nouvelles phases quaternaires X_1 et X_2 . Cependant, les domaines proches du coin riche en alumine n'ont pas été clairement précisés pour des raisons de cinétique due à l'alumine. Par ailleurs, les domaines d'équilibres ayant en commun $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ et une matrice issue de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ observée déjà dans les recuits sous air sont observés à nouveau. La solubilité importante de 7 mol% en PbO de la phase (1:2) a été mesurée. S'agissant de la sillénite formée des quatre éléments, l'étendue de son domaine de solubilité ainsi que sa solubilité maximale sur la coupe isoplèthe $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}\text{-Bi}_{25}\text{AlO}_{39}$ ont été déterminées.

En perspectives, il sera envisageable de compléter l'exploration de la section isotherme du côté riche en alumine, et de vérifier également les équilibres dans le coin riche en Bi_2O_3 du fait de la présence minoritaire persistante de $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ dans les échantillons formés à 600°C, notamment pour le domaine biphasé $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sillénite}$. Pour cela et pour accélérer la mise en équilibre, il faudra procéder par des recuits à deux paliers, d'abord à une température plus élevée (750°C par exemple), et ensuite de descendre à 600°C.

Références bibliographiques

- [1] Ph. Deloffre, F. Balbaud-Célérier, A. Terlain, *Journal of Nuclear Materials* 335 (2004) 180 - 184.
- [2] I. Diop, Thèse, Université Henri Poincaré-Nancy, France (2008).
- [3] HSC Chemistry® 5.1
- [4] J-C. Boivin, D. Thomas, G. Tridot, G. Champetier, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 268 (1969) Série C, 1149 - 1151.
- [5] J-C. Boivin, G. Tridot, G. Champetier, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 278 (1974) Série C, 865 - 867.
- [6] R.M. Biefeld, S.S. White, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 64, 3 (1981) 182 - 184.
- [7] O.A. Vikhreva, I.N. Dubrovina, A.M. Yankin, V.F. Balakirev, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 38, 7 (1993) 1127 - 1130.
- [8] E.M. Levin, R.S. Roth, *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry*, Vol. 68A, 2 (1964) 197 - 206.
- [9] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751 - 767.
- [10] A. Dapčević, D. Poleti, L. Karanović, J. Rogan, G. Dražič, *Solid State Sciences* 25 (2013) 93 - 102.

Chapitre VI

Etude de la section isotherme à 600°C
de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--PbO--Fe}_2\text{O}_3$

Sommaire

Introduction	102
1. Bibliographie.....	102
2. Rappels des travaux sur la section isotherme à 600°C sous air	105
3. Exploration des équilibres entre phases	107
3.1. Protocole expérimental	107
3.2. Résultats des essais sous air.....	109
3.3. Résultats des essais sous atmosphère P_{O_2} contrôlée	113
4. Etude structurale de la phase quaternaire $BiPbFeO_4(\tau)$	117
4.1. Elaboration du composé monophasé	117
4.2. Résolution structurale de $BiPbFeO_4$	119
4.2.1 Equipement utilisé et résolution	119
4.2.2 Description de la structure de $BiPbFeO_4$	121
Conclusions	125
Références bibliographiques	127

Introduction

L'étude de la section isotherme à 600°C sous air du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$ présente un intérêt indispensable à la compréhension des équilibres entre les phases formées à l'issue de la dégradation de l'acier T91 par le liquide LBE et en présence de l'oxygène. Un tel système représente également une source d'informations précieuses pour la recherche dans le domaine de l'électronique car il est susceptible de contenir des phases recherchées pour leurs propriétés multiferroïques tel que la phase BiFeO_3 [1], c'est à dire pouvant être simultanément ferroélectriques et ferromagnétiques.

Le présent travail vient compléter l'étude initiée par Diop [2]. Son but est la détermination expérimentale des équilibres entre phases de la section isotherme à 600°C sous air du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$. Tout d'abord une synthèse bibliographique sur le système est exposée. Elle est suivie par un rappel des résultats principaux obtenus par Diop [2]. Ensuite les résultats de l'exploration expérimentale du système, menée dans un premier temps sous air, sont développés. Puis, ceux relatifs à, l'utilisation d'un tampon afin de maintenir une pression partielle d'oxygène qui garantit de fixer la valence « +3 » au bismuth et au fer, sont exposés dans un second temps. Finalement, une étude structurale complète du composé quaternaire BiPbFeO_4 est présentée.

1. Bibliographie

Il n'existe que peu de travaux consacrés à l'étude des composés dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$ ou aux équilibres entre phases du système. A notre connaissance, la quasi-totalité des travaux qui ont un lien avec ce système concernent la phase $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{FeO}_3$ obtenue par la substitution du bismuth par du plomb dans la phase BiFeO_3 . Cette dernière étant une pérovskite, elle a fait l'objet d'études pour ses propriétés ferroélectriques et magnétiques. L'un de ces travaux est celui de Chaigneau *et al.* [3] qui ont mené des analyses structurales sur les solutions solides de $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{FeO}_3$ dans l'intervalle de composition $0 \leq x \leq 0,30$. Des échantillons de cette phase ont été préparés par réaction à l'état solide à partir de mélanges de poudres d'oxydes Bi_2O_3 , Fe_2O_3 et PbO recuits entre 820°C et 850°C. Les échantillons ont été ensuite analysés sous air et à l'aide de la diffraction X à plusieurs températures comprises entre 25°C et 1000°C. Les analyses à la température ambiante montrent que la phase $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{FeO}_3$ possède une structure rhomboédrique $R3c$ pour une faible teneur en Pb ($x_{\text{Pb}} \leq 0,075$) et qu'elle change de structure et devient cubique $Pm\bar{3}m$ lorsque $x_{\text{Pb}} > 0,15$ par

une diminution progressive de la distorsion de la maille rhomboédrique. Une transition rhomboédrique-cubique s'opère donc dans l'intervalle de composition $0,075 < x_{Pb} < 0,15$ avec une coexistence possible entre les deux structures. Par ailleurs, $x_{Pb} = 0,30$ représente la limite de solubilité de la phase $Bi_{1-x}Pb_xFeO_3$, au-delà de laquelle elle est en équilibre avec δ - $Pb_2Fe_2O_5$ (2:1). A l'issue de cette étude, un diagramme des structures est présenté en fonction de la teneur en Pb et de la température (Figure VI.1), indiquant qu'à $600^\circ C$ et pour $x_{Pb} \leq 0,05$ seule la structure rhomboédrique $R3c$ est présente, tandis qu'au-delà de 0,1 seule la structure $Pm\bar{3}m$ est stable, et dans l'intervalle $0,05 \leq x_{Pb} \leq 0,1$ les deux structures co-existent en répondant à la formule générale de la solution solide $Bi_{1-x}Pb_xFeO_3$.

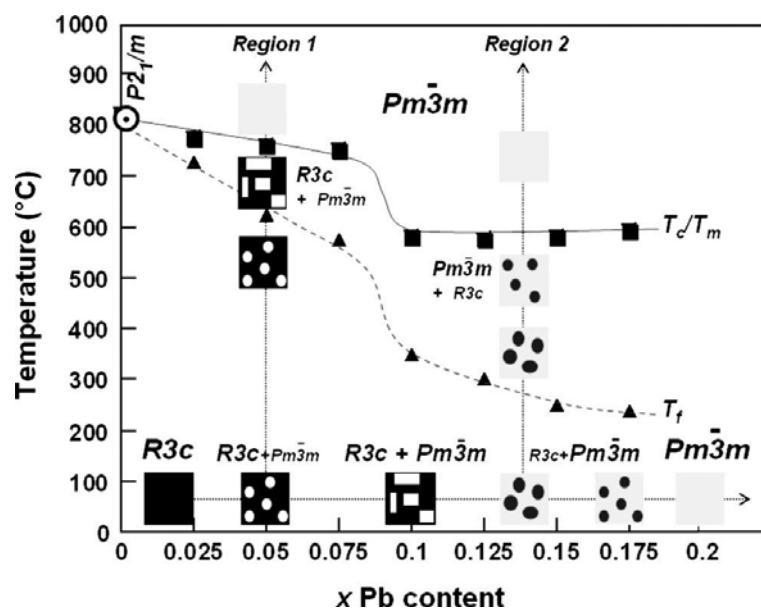


Figure VI.1 : Diagramme schématique des microstructures des phases $Bi_{1-x}Pb_xFeO_3$. Les régions sombres puis claires représentent les structures rhomboédrique et cubique respectivement [3]

Dans un autre travail, Kundu *et al.* ont étudié l'effet de l'ajout du plomb sur la bande de valence de la solution solide de la pérovskite $Bi_{1-x}Pb_xFeO_3$ dans le domaine de composition $0,02 \leq x_{Pb} \leq 0,15$ [4]. Les échantillons ont été synthétisés suivant le protocole décrit par Chaigneau *et al.* [3], et caractérisés par MEB, DRX et spectroscopie photoélectronique UV (UPS). Ces analyses ont confirmé les résultats de ce dernier à propos de la transition structurale rhomboédrique – cubique suite à une augmentation de la teneur en Pb, en précisant qu'à partir de $x_{Pb} = 0,05$ des nano-régions de la structure cubique se forment au sein de la pérovskite et se développent systématiquement avec l'augmentation de la teneur en Pb jusqu'à ce qu'elles deviennent prédominantes pour $x_{Pb} = 0,15$. Topolov s'est intéressé aux propriétés élastiques et ferroélectriques des deux structures cubique et rhomboédrique de la

phase pérovskite $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{FeO}_3$ [5]. Asih *et al.* ont aussi étudié l'effet de l'ajout de plomb sur la structure et sur les propriétés ferroélectriques et ferromagnétiques de la solution solide $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{FeO}_3$ pour $0,05 \leq x_{\text{Pb}} \leq 0,1$ [6]. Des échantillons ont été synthétisés à l'aide d'un procédé sol-gel puis recuits à 700°C pendant 1 h. Les échantillons ont été caractérisés à l'aide de la DRX, ainsi que par d'autres techniques pour étudier les propriétés magnétiques et électriques de la pérovskite. Les analyses structurales ont confirmé les résultats de [3,4]. Cependant la phase n'a pas été synthétisée de façon pure puisque les deux phases supplémentaires $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ et $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ont été obtenues. Hussain *et al.* se sont intéressés aux propriétés électroniques de la phase $\text{Bi}_{0,75}\text{Pb}_{0,25}\text{FeO}_{3-\delta}$ [7]. Pour obtenir cette dernière, des échantillons ont été préparés à partir de mélanges de poudres d'oxydes Bi_2O_3 , Fe_2O_3 et PbO à la composition stœchiométrique $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Fe} = 0,75:0,25:1$. Le mélange a été recuit d'abord à 800°C pendant 30 min sous air afin d'obtenir un échantillon monophasé, puis broyé et recuit de nouveau à 830°C pendant 15 min pour augmenter sa densité. Les échantillons du mélange ont été analysés à l'aide de la DRX, au MEB et par spectroscopie photo-électronique aux rayons X (XPS). Les analyses structurales ont permis de mettre en évidence le changement structural constaté auparavant par Chaigneau *et al.* [3]. Par ailleurs, les analyses XPS ont montré que le fer se trouve dans un état de valence mixte composé à la fois de Fe^{2+} et de Fe^{3+} . Dans une autre étude, l'intérêt porté par Abakumov *et al.* sur les propriétés ferroélectriques de la phase pérovskite riche en plomb $(\text{Pb,Bi})_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{3-y}$ les a conduit à déterminer sa structure pour différentes compositions en utilisant différentes techniques de caractérisation, notamment la diffraction des neutrons et la microscopie électronique à transmission [8]. Des échantillons de cette phase ont été préparés par réaction à l'état solide à partir des poudres d'oxydes de PbO , Bi_2O_3 et Fe_2O_3 , mélangées en présence d'acétone, puis comprimées et recuites dans des creusets en alumine à 790°C pendant 20 h puis à 830°C pendant 80 h sous air, et enfin refroidies lentement sous air dans le four. Les compositions préparées de la phase étaient comprises entre les formules suivantes : $\text{Pb}_{0,857}\text{Bi}_{0,094}\text{Fe}_{1,049}\text{O}_{2,572}$ et $\text{Pb}_{0,409}\text{Bi}_{0,567}\text{Fe}_{1,025}\text{O}_{2,796}$. Elles appartiennent à la coupe $\delta\text{-Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (2:1) – BiFeO_3 (1:1), sous l'hypothèse de l'existence d'un domaine de solubilité totale de la phase pérovskite $(\text{Pb,Bi})_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{3-y}$ au sein de la coupe. Les résultats montrent d'une part que ladite phase possède une structure pseudo-cubique avec un groupe d'espace $X2/m-(a0\gamma)$, formée par des séquences de blocs atomiques de pérovskite denses séparés uniformément par des interfaces constituées de plans de cisaillement, et que d'autre part la variation de la composition dans la phase $(\text{Pb,Bi})_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{3-y}$ est due principalement au changement de l'épaisseur des blocs de pérovskite entre les interfaces. En outre, mises à part les études relatives à la phase pérovskite dans le système

pseudo-ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--PbO--Fe}_2\text{O}_3$, on trouve dans la littérature un article de Slovyanskikh *et al.* qui proposent une étude de la structure cristalline et des propriétés magnétiques de différents ferrobismutates [9]. Ces derniers ont synthétisé un échantillon ayant la composition BiPbFeO_4 à partir de Fe, Bi_2O_3 et PbO, par une fusion à 1100 K pendant 3 h dans une ampoule en silice. Toutefois, l'atmosphère et les conditions de refroidissement pour le recuit n'ont pas été précisées. L'examen de l'échantillon a montré qu'il s'agit d'un verre, par conséquent aucune structure cristalline d'un éventuel composé BiPbFeO_4 n'a été proposée. Finalement, il convient de citer le travail de Diop qui a été focalisé sur l'étude des équilibres entre les phases de la section isotherme sous air à 600°C du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--PbO--Fe}_2\text{O}_3$ [2], dont nous proposons un rappel des principaux résultats dans la partie suivante de ce chapitre.

2. Rappels des travaux sur la section isotherme à 600°C sous air

L'étude de la section isotherme à 600°C sous air du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--PbO--Fe}_2\text{O}_3$ a été initiée par une modélisation thermodynamique faite par Diop [2], suivie d'une exploration expérimentale de la section isotherme sous air à travers des analyses métallographiques, compositionnelles et structurales sur des recuits de différentes compositions. Cela a permis de mettre en évidence plusieurs domaines d'équilibres ternaires et de confirmer la présence de la phase quaternaire BiPbFeO_4 qui possède un domaine de solubilité qui a été déterminé, tout comme l'extension des domaines de solubilité de certains composés issus des bordures. De plus, les analyses de DRX menées par Diop ont montré que la nouvelle phase est cristalline, contrairement aux observations de Slovyanskikh *et al.* [9]. Toutefois, sa structure est restée indéterminée. En revanche, la pérovskite BiFeO_3 n'a jamais été observée dans les conditions d'élaboration et de recuit de Diop, pas plus qu'un éventuel équilibre entre les deux phases (1:1) et (2:1) dans le ternaire. L'absence de la pérovskite BiFeO_3 pourrait être due au fait qu'elle ne soit pas stable à 600°C lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, car ce dernier requiert des durées de recuits relativement importants pouvant aller jusqu'à plusieurs semaines, à l'issue desquelles seuls les deux composés $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ et $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ sont obtenus dans la borure $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$. D'ailleurs, cette condition n'a pas été remplie par les autres travaux mentionnés dans la littérature [3–8] dans lesquels les recuits ne sont que de quelques heures. Pourtant les auteurs affirment que la formation des composés $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ et $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ est favorisée par rapport à celle de BiFeO_3 . De plus, ils annoncent que cette dernière nécessite des procédés de synthèse particuliers.

L'étude réalisée par Diop a été ensuite focalisée sur le composé BiPbFeO_4 . Des analyses thermiques ont permis de déterminer la nature et la température de sa fusion (péritectique à 690°C). La connaissance de la section isotherme est demeurée toutefois inachevée (Figure VI.2). En effet, il restait à explorer les deux zones (encerclées en rouge sur la figure) :

i) La première zone est très riche en Bi_2O_3 et contient deux phases sillénites $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$ et $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}(25:1)$ issues respectivement des bordures $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Il est fort possible d'avoir une miscibilité totale entre elles puisqu'elles sont iso-types : il reste à montrer qu'elles sont isomorphes. Par conséquent, cela nécessite de réaliser des mesures compositionnelles précises, ainsi que des essais sous des conditions particulières afin de contrôler la pression d'oxygène et ainsi éviter la formation de toute sillénite où la valence des cations Bi et Fe serait différente de « +3 » ;

ii) La seconde zone à explorer est située au voisinage de Fe_2O_3 . Compte tenu des difficultés à obtenir de l'équilibre thermodynamique pour des raisons de cinétique réactionnelle, des investigations dans cette zone nécessitent l'emploi d'un oxyde de fer amorphe.

Par ailleurs, il est important de signaler l'absence à 600°C de la solution solide $\beta(\text{ss})$ issue de la bordure $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ étudiée auparavant par Diop *et al.* [10] alors que cette phase est stable à cette température de part et d'autre du composé $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$ sous la forme d'une solution solide. Ainsi et contrairement au diagramme d'équilibres de phases $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, le composé (4:5) est signalé à la place de la phase $\beta(\text{ss})$ sur la représentation diagrammatique proposée dans le travail de thèse de Diop [2]. Cette situation s'explique parce qu'il est très difficile d'obtenir $\beta(\text{ss})$ à partir d'un recuit à 600°C . En effet, cette phase se décompose lorsqu'elle est refroidie à partir de 595°C . Par conséquent, la régulation de la température du four doit assurer une amplitude de température très faible ce qui n'était pas le cas avec le four tubulaire utilisé au cours des travaux de Diop. Dans ce contexte, une trempe très rapide s'avère de surcroît nécessaire. Dans le présent travail, certaines compositions ont donc été synthétisées à nouveau afin de ré-explore les domaines d'équilibre dans la section isotherme au voisinage du domaine de stabilité de la phase $\beta(\text{ss})$. Pour ce faire un four à moufle a été utilisé, dont la température a été contrôlée à l'aide d'un thermocouple étalonné, et une trempe à l'eau a été pratiquée et son efficacité vérifiée.

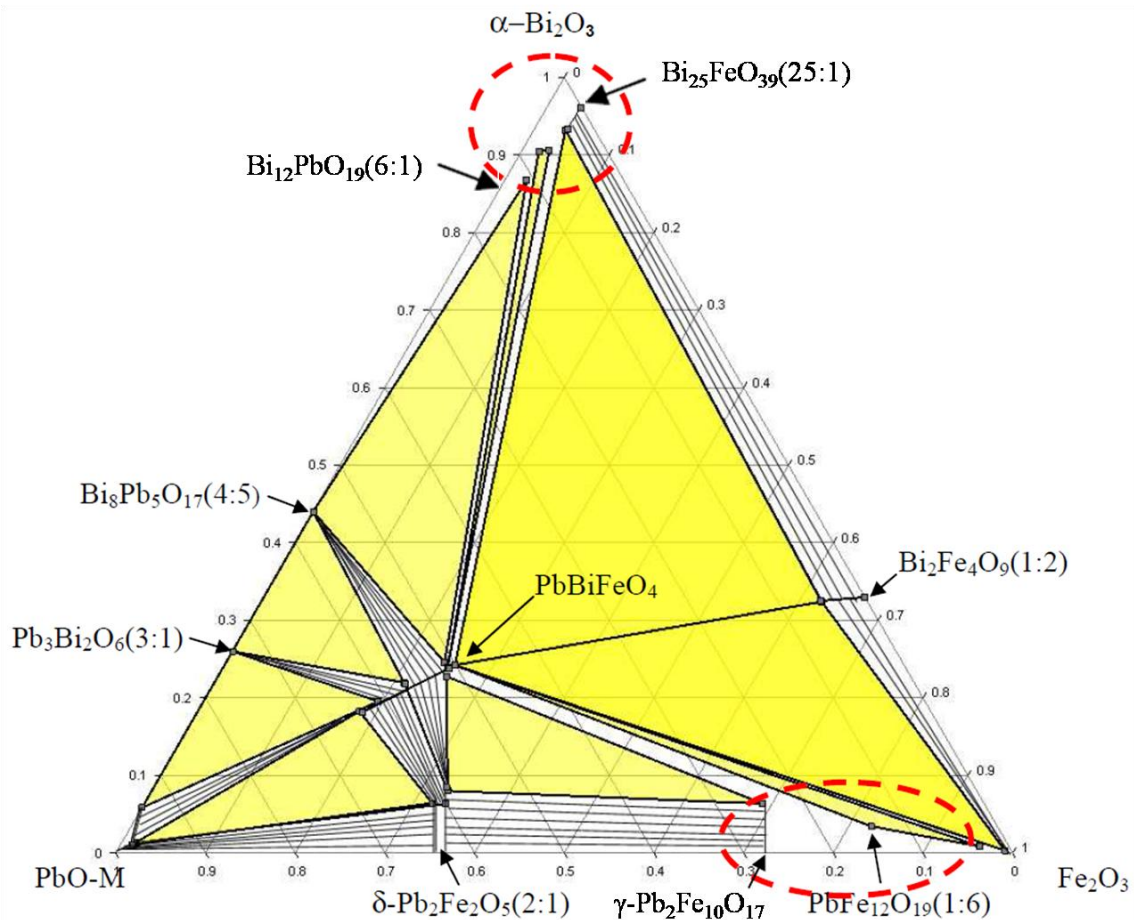


Figure VI.2 : Section expérimentale isotherme à 600°C du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$ d'après Diop [2]

3. Exploration des équilibres entre phases

3.1. Protocole expérimental

Afin d'améliorer la réactivité de la poudre de Fe_2O_3 dans les mélanges d'oxydes initiaux, celle-ci a été d'abord préparée par décomposition à 600°C pendant 15 minutes sous air du nitrate de fer (III) nonahydraté $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de qualité analytique (R.P. NORMAPURTM, PROLABO). La poudre ainsi obtenue est partiellement amorphe et très fine, comme l'ont révélé les analyses de DRX et métallographiques. Cette poudre a été mélangée à une poudre de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ fournie par Alfa Aesar (Puratronic, pureté 99,999 %) et de PbO(Litharge) (Aldrich, $\phi < 10 \mu\text{m}$, +99,9 %) puis comprimées en pastilles suivant le protocole décrit dans le chapitre I. Les échantillons ont été soumis à des maintiens isothermes à 600°C sous air pour des durées comprises entre quelques jours et plusieurs semaines. Afin de garantir une température de recuit stable et homogène, un four à moufle a été utilisé, et la

température a été contrôlée régulièrement à l'aide d'un thermocouple K étalonné. L'amplitude des variations de température liées à la régulation n'excède pas 2°C. A la fin du traitement thermique, les pastilles sont trempées dans l'eau à l'aide d'un demi-tube en silice, puis pesées à nouveau.

Sachant qu'il est envisageable de former des phases sillénites dans le voisinage de Bi_2O_3 et que celles-ci peuvent contenir des cations métalliques de différentes valences, il était nécessaire de fixer les valences des cations de bismuth et de fer à une valeur égale à « +3 », et « +2 » pour ceux du plomb. Rappelons que les recuits sous air tels qu'ils ont été réalisés par Hussain *et al.* dans leur étude relative à la phase pérovskite $\text{Bi}_{0,75}\text{Pb}_{0,25}\text{FeO}_{3-\delta}$, ne garantissent pas le maintien de ces degrés d'oxydation [7]. C'est pour cette raison qu'un protocole expérimental particulier a été privilégié, dans lequel la pression partielle d'oxygène P_{O_2} a été fixée à l'aide d'un tampon. Sur la base des calculs des pressions d'équilibre relatifs aux différents couples rédox d'intérêt et reportées au Tableau VI.1, le choix du tampon s'est porté sur le couple $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}^0$. En effet, il permet de maintenir une pression P_{O_2} à $4,6 \times 10^{-14}$ atm, correspondant au degré « +3 » pour les cations de Bi et de Fe dans les oxydes Bi_2O_3 et Fe_2O_3 respectivement, et garantit en même temps l'obtention d'un degré « +2 » aux cations de Pb dans PbO . Le procédé expérimental permettant de travailler sous une atmosphère P_{O_2} contrôlée consiste à introduire les échantillons dans des ampoules en silice scellées en présence du tampon, tel qu'il a été décrit dans le chapitre I. La pureté des matières premières ainsi que les échantillons recuits ont été examinés par DRX sur poudres, par microscopie électronique (MEB et microsonde de Castaing) et par ATD à l'aide des équipements décrits dans le chapitre I.

Tableau VI.1 : Pressions partielles de dioxygène à l'équilibre calculées pour différents couples tampons

Equilibres redox (rapportés à 1 mole d' O_2)	P_{O_2} (atm) à 600 °C [11]
$4 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 1 \text{O}_2 = 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$	$4,0 \times 10^{-14}$
$4/3 \text{Bi} + 1 \text{O}_2 = 2/3 \text{Bi}_2\text{O}_3$	$4,6 \times 10^{-14}$
$2 \text{Pb} + 1 \text{O}_2 = 2 \text{PbO}$	$1,7 \times 10^{-16}$
$6 \text{PbO} + 1 \text{O}_2 = 2 \text{Pb}_3\text{O}_4$	67,2

3.2. Résultats des essais sous air

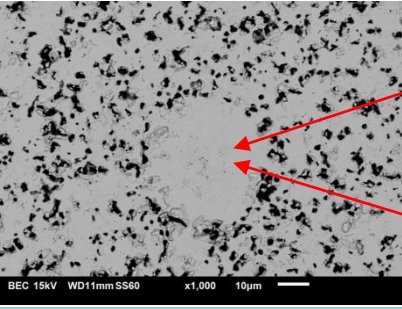
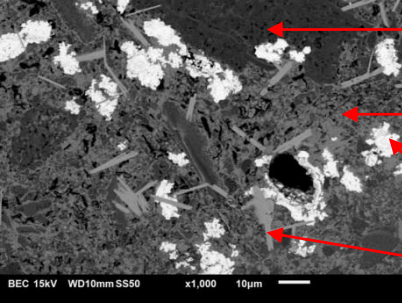
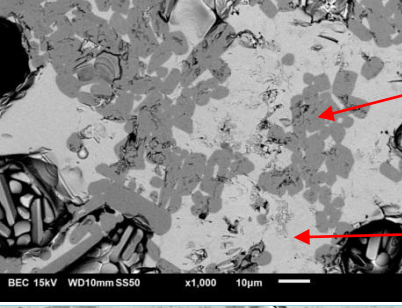
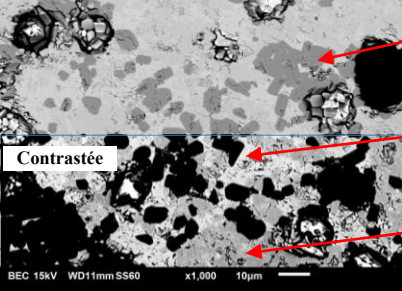
L'exploration de la zone riche en Bi_2O_3 du ternaire a permis de mettre en évidence un domaine biphasé, constitué de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et d'une phase plus complexe riche en Bi_2O_3 (voir Tableau VI.2, échantillon #1). Cette dernière présente une composition mesurée appartenant à la section $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)\text{-Bi}_{25}\text{FeO}_{39}(25:1)$ et une structure cubique centrée isotype des sillénites $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$ et $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}(25:1)$, avec un paramètre de maille $a=10,214 \text{ \AA}$ compris entre ceux des deux composés cités, soit $a^{\text{I}} = 10,258 \text{ \AA}$ pour (6:1) [12] et $a^{\text{II}} = 10,184 \text{ \AA}$ pour (25:1). La phase ternaire obtenue est par conséquent une sillénite dont la formation permet de confirmer l'existence d'une solution solide totale entre $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}(6:1)$ et $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}(25:1)$. Il est à noter que lors des caractérisations métallographiques par MEB, il n'est pas possible de différencier par contraste de numéro atomique Bi_2O_3 et la sillénite. En effet, le seul contraste observable est plutôt lié à l'orientation cristalline des grains. Par ailleurs, on trouve quelques agrégats de grains de Fe_2O_3 qui n'ont pas totalement réagi, et qui forment à l'interface avec la matrice biphasée la phase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9(1:2)$. Cela signifie que le composé $\text{BiFeO}_3(1:1)$ n'a pas été obtenu dans ces conditions de recuit.

Concernant la zone riche en Fe_2O_3 , et pour un recuit d'une semaine (voir Tableau VI.2, éch. # 2), l'équilibre entre les phases n'est pas encore atteint puisque les analyses indiquent la présence de quatre phases : i) Fe_2O_3 avec une légère solubilité ternaire ; ii) $\beta\text{-PbFe}_{12}\text{O}_{19} (1:6)$. iii) $\gamma\text{-Pb}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{17}$ qui n'apparaît pas en DRX bien qu'elle soit cristallisée sous forme d'aiguilles probablement du fait de sa trop faible quantité ; iv) $\delta\text{-Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 (2:1)$. Il est probable que la réaction incomplète de Fe_2O_3 avec PbO ait conduit d'abord à la formation des phases les plus proches des composés de départ, c'est à dire (1:6) et (2:1), lesquelles réagissent par la suite entre elles et avec Fe_2O_3 restant pour former γ . Il est à noter que les compositions mesurées des phases γ et β forment une conode, il s'agirait par conséquent d'un domaine biphasé $\gamma + \beta$. Néanmoins, la mise en équilibre semble être particulièrement limitée par une cinétique de réaction très lente, puisque le prolongement du recuit à trois semaines ne montre pas d'évolution significative, à part une légère croissance des cristaux de la phase γ .

ⁱ Paramètre mesuré par Levin et Roth [12]

ⁱⁱ Valeur issue des tables ICDD - JCP2 (PDF-2) sous la référence #01-080-0821

Tableau VI.2 : Analyses métallographiques et compositionnelles des phases obtenues dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$ à 600°C sous air

#	Compositions initiales (% mol.)			Micrographies (MEB)	Phases observées	Compositions mesurées des phases (% molaire)		
	Bi_2O_3	PbO	Fe_2O_3			Bi_2O_3	PbO	Fe_2O_3
1	95	3	2		$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	99,88	0,06	0,06
					Sillénite	93,76	3,32	2,93
2	2	20	78		Fe_2O_3	0,38	5,29	94,33
					$\beta\text{-PbFe}_{12}\text{O}_{19}(1:6)$	1,60	14,37	84,03
					$\delta\text{-Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(2:1)$	7,70	55,06	37,24
					$\gamma\text{-Pb}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{17}$	1,66	24,44	73,89
3	30	60	10		$\text{BiPbFeO}_4(\tau)$	23,39	53,95	22,66
					$\beta(\text{ss})$	39,72	59,88	0,40
4	50	40	10		$\text{BiPbFeO}_4(\tau)$	24,25	52,36	23,39
					Sillénite	92,06	5,27	2,67
					$\beta(\text{ss})$	42,35	57,22	0,43

S'agissant de la zone du système au voisinage de la solution solide $\beta(\text{ss})$, l'équilibre est obtenu après trois semaines de recuit (voir Tableau VI.2, éch. # 3 et # 4). Il est à noter que dans cette zone la température de fusion l'échantillon semble proche de 600°C car les pastilles subissent un fluage remarquable. En effet, il convient de rappeler qu'un liquide eutectique est obtenu à 635°C dans le binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ [10], et que le composé BiPbFeO_4 présente une fusion de type péritectique dont la température a été mesurée à 690°C par Diop [2] et

confirmée au cours de l'étude présente (686°C). Les résultats de l'exploration de cette zone ont montré qu'il existe deux domaines d'équilibres :

i) Un premier domaine est biphasé, formé par la solution solide $\beta(ss)$ du côté riche en PbO, et la solution ternaire $BiPbFeO_4$ (éch. # 3). Dans ce domaine, la phase $\beta(ss)$ a été mise en évidence par DRX, montrant une structure tétragonale isostructurale de $Pb_5Bi_8O_{17}$ (4:5) avec un décalage dans les positions des pics, et des pics supplémentaires de faible intensité caractéristiques de la solution solide $\beta(ss)$, tel qu'il a été établi par Boivin *et al.* [13]. Cette phase a également été mise en évidence grâce aux analyses chimiques à la microsonde de Castaing. Si l'on situe la composition initiale de l'échantillon # 3 dans la section ternaire isotherme à 600°C par rapport aux compositions mesurées de chacune des deux phases observées, on constate qu'elles forment une conode $\beta(ss)-BiPbFeO_4$. L'existence du domaine biphasé est confirmée.

ii) Le second domaine constaté implique l'équilibre entre trois phases : $\beta(ss) + BiPbFeO_4 +$ sillénite. Les analyses compositionnelles montrent que la solution solide $\beta(ss)$ située dans le côté riche en PbO admet une faible extension dans le ternaire, avec 0,43 % molaire de Fe_2O_3 (Ecart-type de 0,32 % molaire). Les analyses manquent de précision à cause de la porosité des phases et de la fine taille des grains de $\beta(ss)$.

La synthèse globale des résultats (comprenant ceux de Diop [2]) relatifs à l'étude de la section isotherme à 600°C conduit au diagramme d'équilibres de phases présenté à la Figure VI.3. Il reste toutefois à déterminer la nature des équilibres faisant intervenir les deux phases δ et γ ainsi que leur limite de solubilité du côté de la bordure $PbO-Fe_2O_3$.

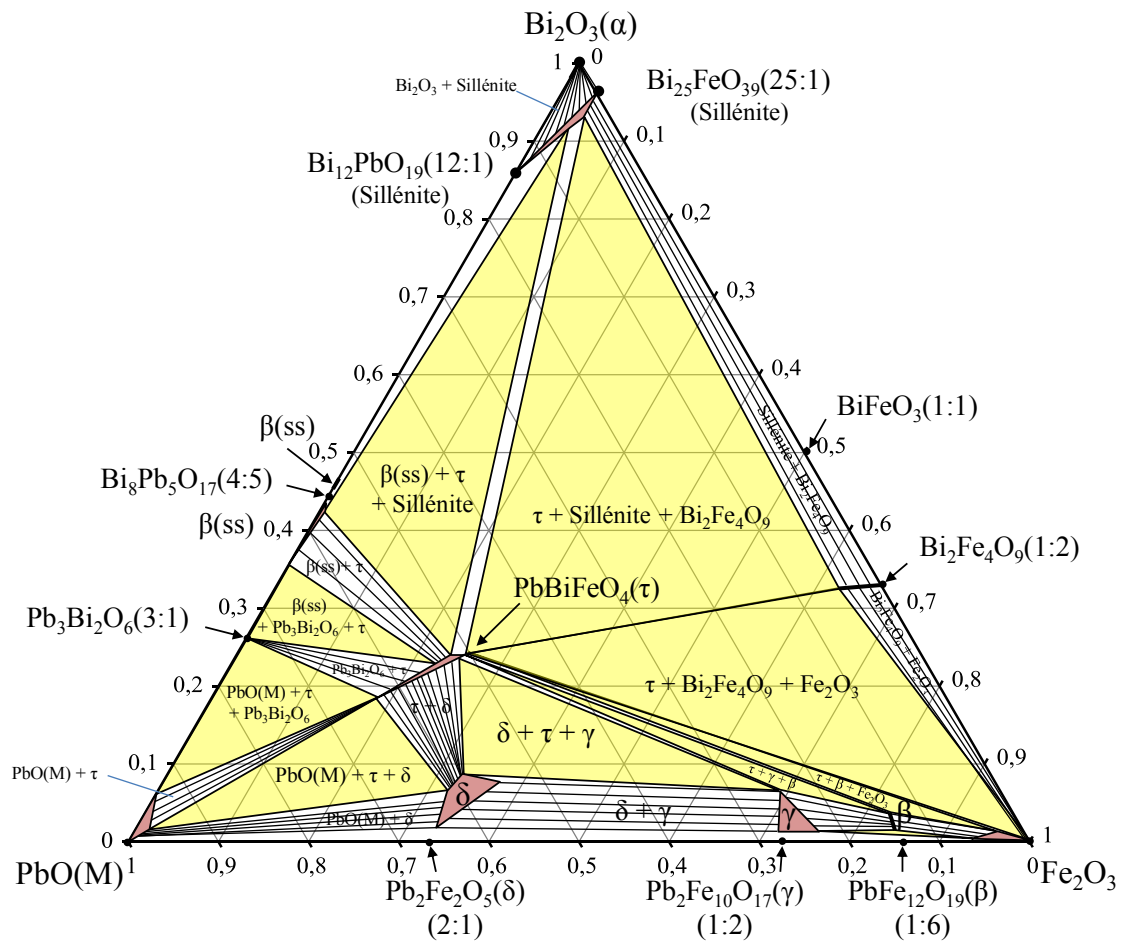


Figure VI.3 : Section expérimentale isotherme à 600°C sous air du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--PbO--Fe}_2\text{O}_3$

Des essais complémentaires ont été menés au travers de l'élaboration de couples de diffusion entre les oxydes Bi_2O_3 et Fe_2O_3 afin de confirmer ou non la formation de la phase BiFeO_3 à 600°C. Les résultats de ces essais sont illustrés par la Figure VI.4. Le composé $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (1:2) a été obtenu ainsi que la sillénite (25:1). Aucun composé BiFeO_3 n'a été observé. Ce résultat est en accord avec ceux de Diop [2].

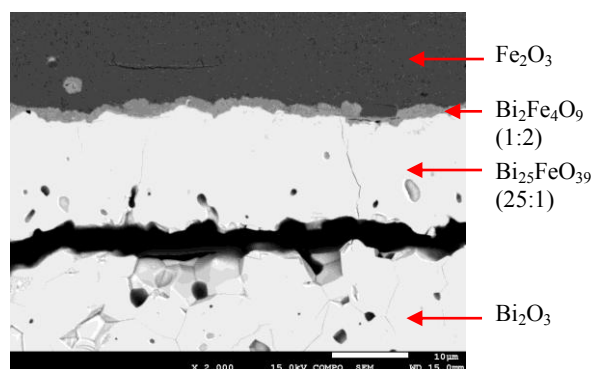


Figure VI.4 : Couple de diffusion entre Bi_2O_3 et Fe_2O_3 à 600°C sous air pendant 2 semaines

3.3. Résultats des essais sous atmosphère P_{O_2} contrôlée

L'intérêt de l'étude des équilibres entre phases à 600°C dans le système Bi_2O_3 – PbO – Fe_2O_3 à une faible pression d'oxygène réside dans la nécessité de vérifier l'existence d'une ou plusieurs phases sillénites susceptibles de se former dans le système et dans lesquelles la valence des cations bismuth et fer doit être fixée à « +3 » uniquement, mais de connaître également, tous les domaines d'équilibres existant dans toute la gamme de composition du système. L'élaboration du composé $BiPbFeO_4$ et sa résolution structurale ont été privilégiées par rapport à l'étude des équilibres entre phase sur l'ensemble de la section sous faible P_{O_2} . C'est pourquoi seuls des mélanges de poudres d'oxydes identiques à ceux synthétisés lors de l'étude sous air ont été réalisés. Ainsi, seuls quelques domaines d'équilibres de la section isotherme à 600°C ont été explorés à une faible pression P_{O_2} correspondant à celle de l'équilibre entre Bi_2O_3 et Bi^0 à 600°C. Le Tableau VI.3 ainsi que le diagramme présenté à la Figure VI.8 résument l'ensemble des résultats issus des analyses compositionnelles et structurales relatif aux domaines d'équilibre étudiés.

Tableau VI.3 : Analyses compositionnelles des phases obtenues dans le système Bi_2O_3 – PbO – Fe_2O_3 à P_{O_2} correspondant à l'équilibre Bi_2O_3/Bi^0 à 600°C

#	Compositions initiales (% molaire)			Phases	Durées des recuits (semaines)	Compositions des phases (% molaire)		
	Bi_2O_3	PbO	Fe_2O_3			Bi_2O_3	PbO	Fe_2O_3
1'	95	3	2	α - Bi_2O_3	1	100,00	0,00	0,00
				Sillénite		94,04	2,43	3,52
2'	2	20	78	Fe_2O_3	3	0,54	3,57	95,89
				$Pb_2Fe_{10}O_{17}(\gamma)$		2,92	20,88	76,20
				δ - $Pb_2Fe_2O_5$ (résiduelle)		30,86	9,23	59,91
2''	21	17	62	Fe_2O_3	3	0,55	4,09	95,36
				$Pb_2Fe_{10}O_{17}(\gamma)$		3,46	21,35	75,19
				$Bi_2Fe_4O_9$ (1:2)		30,26	4,37	65,37
				$BiPbFeO_4(\tau)$		25,60	46,30	28,10
3'	30	60	10	$BiPbFeO_4(\tau)$	1	26,08	49,73	24,19
				$\beta(ss)$		36,11	63,31	0,58
				$Pb_3Bi_2O_6$ (3:1)		30,11	68,49	1,39
4'	50	40	10	$BiPbFeO_4(\tau)$	2	26,25	48,76	25,00
				$\beta(ss)$		39,16	59,77	1,07
				Sillénite		90,95	6,08	2,97

Les analyses ont permis de mettre en évidence l'existence d'une phase de type sillénite quaternaire dans le coin riche en Bi_2O_3 . La composition mesurée de cette sillénite, obtenue pour un échantillon dont la composition initiale est présentée dans le Tableau VI.3 (éch. # 1'),

indique qu'elle se situe sur l'isoplèthe $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ – $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, tandis que le spectre de diffraction de la sillénite observée présente un décalage par rapport aux deux composés avec un paramètre de maille $a = 10,197 \text{ \AA}$ compris entre ceux respectifs des deux phases citées. Cela appuie la thèse selon laquelle il existe une miscibilité totale entre les deux sillénites $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ et $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ relatives aux systèmes Bi_2O_3 – PbO et Bi_2O_3 – Fe_2O_3 respectivement. Puisque la sillénite ternaire est obtenue dans les conditions de pression P_{O_2} correspondant à celle de l'équilibre entre Bi_2O_3 et Bi^0 , le degré d'oxydation des cations de bismuth et de fer contenus dans sa structure ne peuvent pas être supérieurs à « +3 ». Par ailleurs, et pour la même composition initiale, la comparaison des compositions et des diffractogrammes présentés à la figure VI.5 entre la sillénite obtenue sous air (éch. # 1) et celle obtenue sous faible P_{O_2} (éch. # 1') indiquent de légères différences de composition et de paramètres de maille. Compte tenu des conditions de synthèse, celles-ci ne doivent être expliquées que par de légères différences entre les compositions visées initialement et réellement obtenues liées probablement à des erreurs de pesée. On en conclut que la sillénite formée sous air serait identique à celle formée sous P_{O_2} contrôlée.

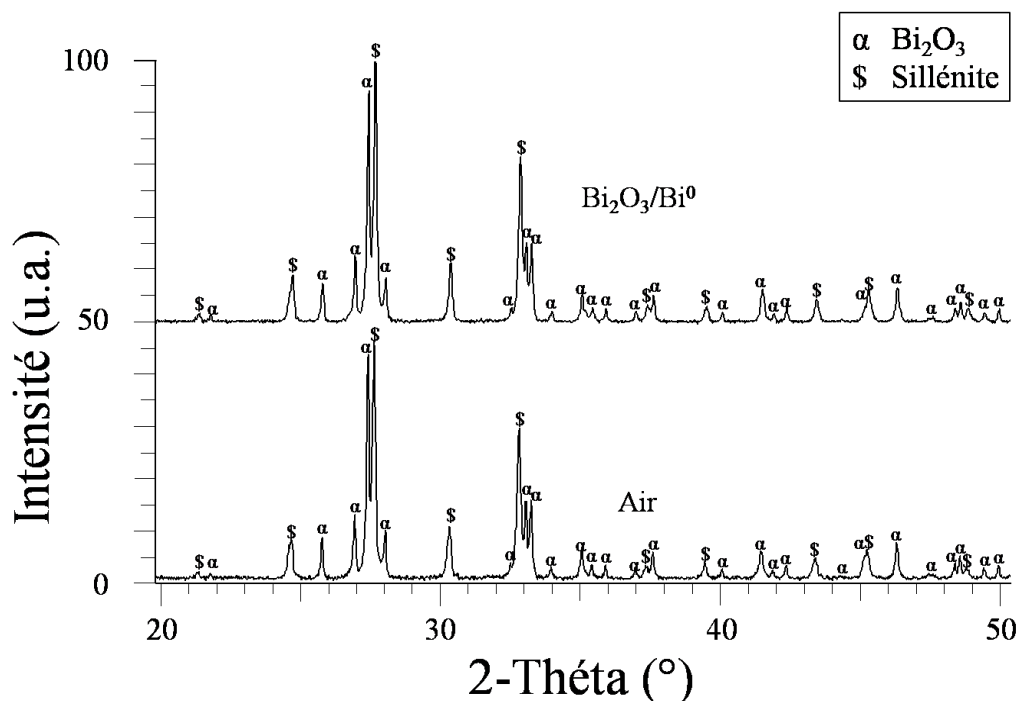


Figure VI.5 : Comparaison des diffractogrammes des deux recuits # 1 sous air et # 1' sous P_{O_2} contrôlée correspondant à l'équilibre $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}^0$.

Concernant les équilibres entre phases au voisinage de Fe_2O_3 de la section ternaire, il convient de souligner l'absence de la phase $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}(\beta)$ dans le ternaire. En effet, le recuit # 2 dont la composition initiale correspond à celle de # 2 (Tableau VI.2) conduit à l'obtention d'un domaine d'équilibre biphasé, constitué de Fe_2O_3 et de $\gamma\text{-Pb}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{17}$, comme le montre la micrographie présentée dans la Figure VI.6. Cette dernière phase cristallise rapidement en aiguilles et l'équilibre est quasiment atteint dès la première semaine de recuit, contrairement au cas du traitement sous air, dans lequel la stabilisation de cette phase est très lente.

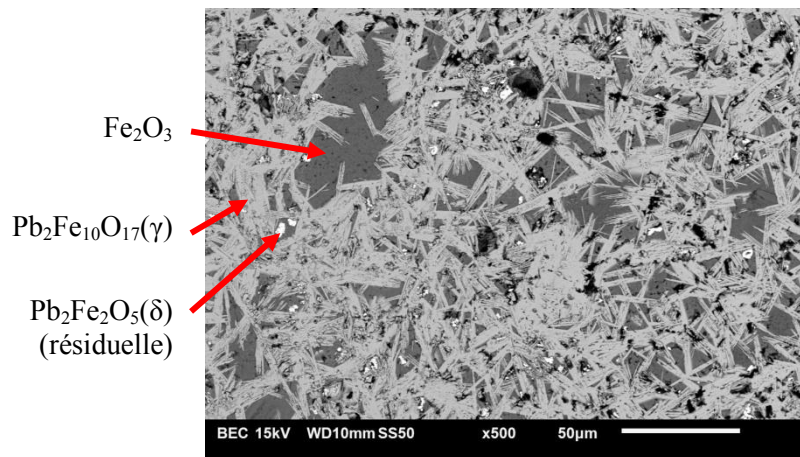


Figure VI.6 : Micrographie de l'échantillon # 2 recuit trois semaines à 600°C sous faible P_{O_2}

On observe aussi dans la zone du ternaire riche en Fe_2O_3 un autre changement dans les domaines d'équilibres du fait de l'absence de la phase $\beta\text{-PbFe}_{12}\text{O}_{19}$. Les domaines à trois phases $\beta\text{-PbFe}_{12}\text{O}_{19} + \text{BiPbFeO}_4(\tau) + \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\beta\text{-PbFe}_{12}\text{O}_{19} + \text{BiPbFeO}_4(\tau) + \text{Pb}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{17}(\gamma)$ sont remplacés par les équilibres $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9(1:2) + \text{Pb}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{17}(\gamma) + \text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9(1:2) + \text{Pb}_2\text{Fe}_{10}\text{O}_{17}(\gamma) + \text{BiPbFeO}_4(\tau)$. Sur la Figure VI.7 représentant la micrographie de l'échantillon # 2 les grains de Fe_2O_3 ne sont jamais en contact avec ceux de la phase $\text{BiPbFeO}_4(\tau)$.

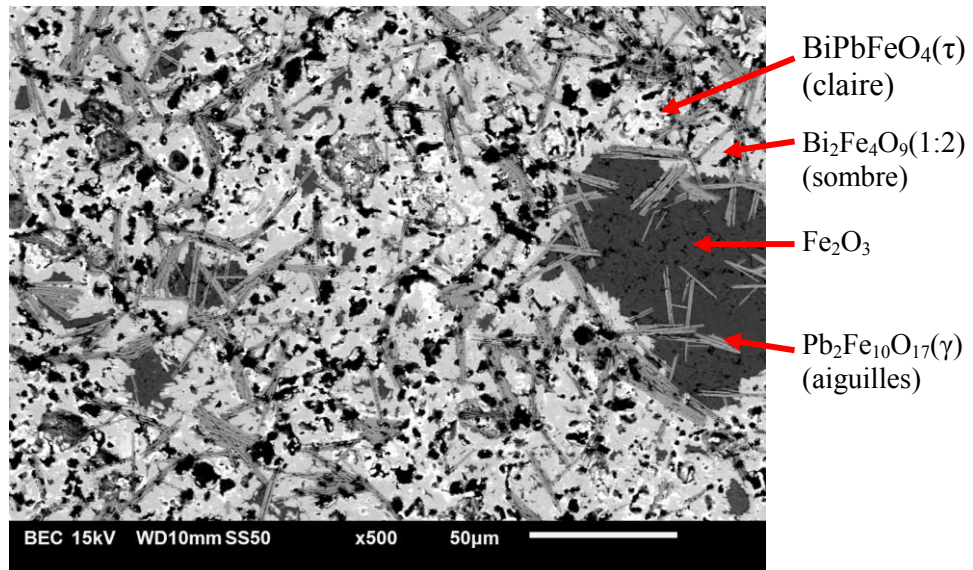


Figure VI.7 : Micrographie de l'échantillon # 2" recuit trois semaines à 600°C sous faible PO₂

Par ailleurs, du côté de la bordure PbO–Bi₂O₃, les deux domaines d'équilibre à trois phases $\beta(ss) + \text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{O}_6 + \tau$ et $\beta(ss) + \tau + \text{Sillénite}$ qui existent aussi dans la section isotherme sous air sont aussi observés à nouveau. Cependant, de légères différences compositionnelles des phases $\beta(ss)$ et $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ (3:1) sont mesurées. En effet, la phase $\beta(ss)$ possède un domaine de stabilité plus étroit avec des limites de solubilité en PbO et Fe₂O₃ plus faibles. Par ailleurs la phase (3:1) possède une solubilité en Fe₂O₃ non nulle (jusqu'à 1,39 % molaire en Fe₂O₃). La teneur en Bi₂O₃ a été mesurée à 30,11 % molaire, ce qui présente un écart à la stœchiométrie de 5,11 % molaire en Bi₂O₃ par rapport à la composition théorique du composé (25 % molaire en Bi₂O₃).

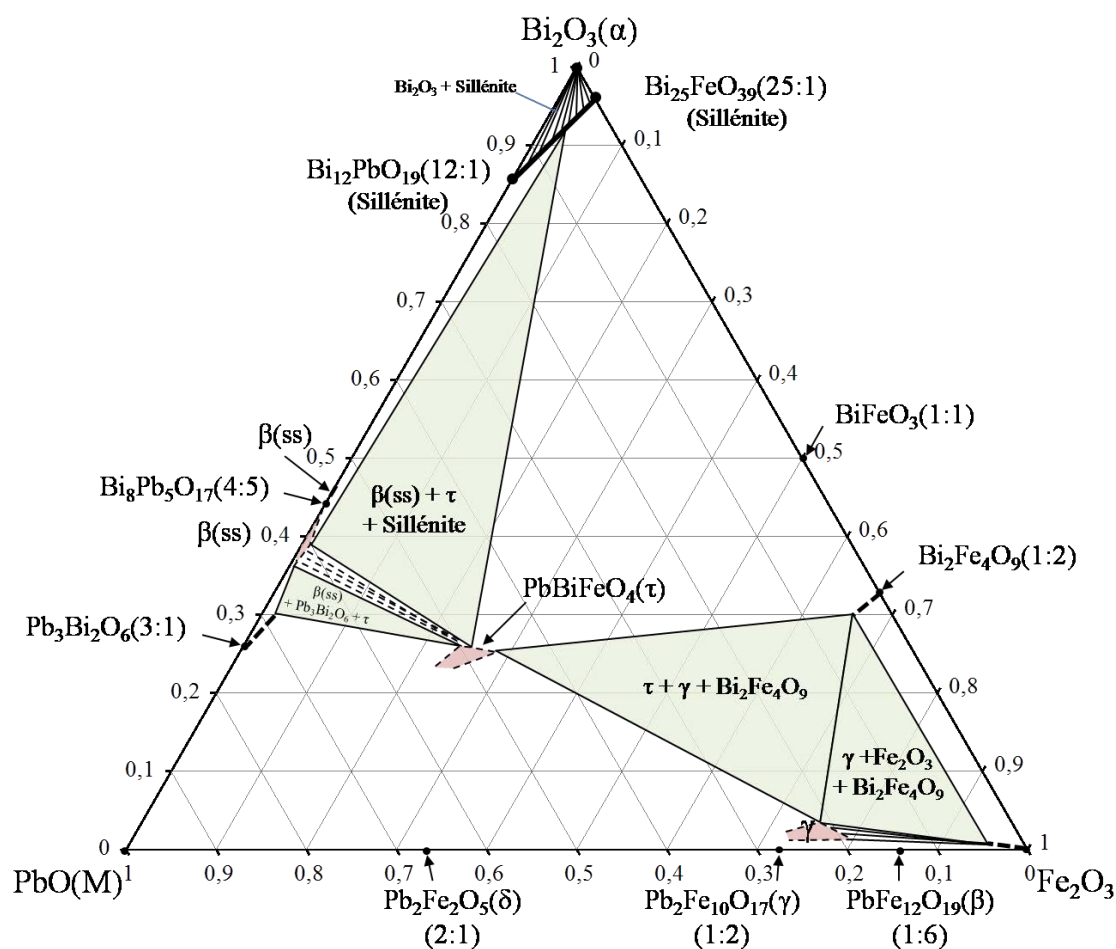


Figure VI.8 : Section isotherme à 600°C du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$ à Po_2 correspondant à l'équilibre $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}^0$ à 600°C

4. Etude structurale de la phase quaternaire $\text{BiPbFeO}_4(\tau)$

4.1. Elaboration du composé monophasé

Des échantillons de la phase $\text{BiPbFeO}_4(\tau)$ ont été élaborés à partir de mélanges de poudres d'oxydes Bi_2O_3 , PbO et Fe_2O_3 suivant le protocole de synthèse décrit précédemment dans la partie 3.1. Deux compositions ont été réalisées à des proportions égales en Fe_2O_3 et Bi_2O_3 , l'une à 50 et l'autre à 60 % molaire en PbO . Le choix de ces compositions a été fait dans le but de vérifier l'existence d'une solution solide caractérisée par une composition à proportions égales en Fe_2O_3 et Bi_2O_3 . Les recuits ont duré quatre semaines afin de permettre la croissance de monocristaux du composé et ainsi de réaliser une résolution structurale par diffraction des rayons X de la phase $\text{BiPbFeO}_4(\tau)$.

Les résultats des analyses compositionnelles de la phase quaternaire $\text{BiPbFeO}_4(\tau)$ sont présentés dans le Tableau VI.4. Ils indiquent que les compositions mesurées sont très proches

des compositions initiales et qu'en plus, Fe_2O_3 et Bi_2O_3 sont à des proportions que l'on peut considérer égales, compte-tenu des incertitudes de mesure maximales qui sont de 1,13% sur PbO , 2,32% sur Fe_2O_3 et 1,83% sur Bi_2O_3 .

Tableau VI.4 : Analyses compositionnelles de la phase quaternaire $\text{BiPbFeO}_4(\tau)$ pour deux compositions initiales différentes

#	Compositions initiales (%mol.)			Durées des recuits (semaines)	Compositions mesurées dans la phase $\text{BiPbFeO}_4(\tau)$ (%mol.)		
	PbO	Fe_2O_3	Bi_2O_3		PbO	Fe_2O_3	Bi_2O_3
1	50	25	25	4	51,21	24,05	24,74
2	60	20	20	4	58,48	20,50	21,02

L'observation métallographique des échantillons indique la présence majoritaire de la phase $\text{BiPbFeO}_4(\tau)$ qui se développe sous forme de cristaux au sein d'une matrice. Ces cristaux sont allongés, ont des tailles différentes pouvant mesurer quelques dizaines de micromètres, et possèdent des faces délimitées par des arrêtes arrondies (Figure VI.9-a). Le mécanisme de croissance de ces cristaux fait apparaître des marches de croissance qui dessinent des spirales à contours circulaires laissant penser à une croissance privilégiée le long d'une dislocation vis (Figure VI.9-b). L'un de ces cristaux a été sélectionné au sein de l'échantillon recuit sous air (#1) pour réaliser l'étude structurale à l'aide de la diffraction X.

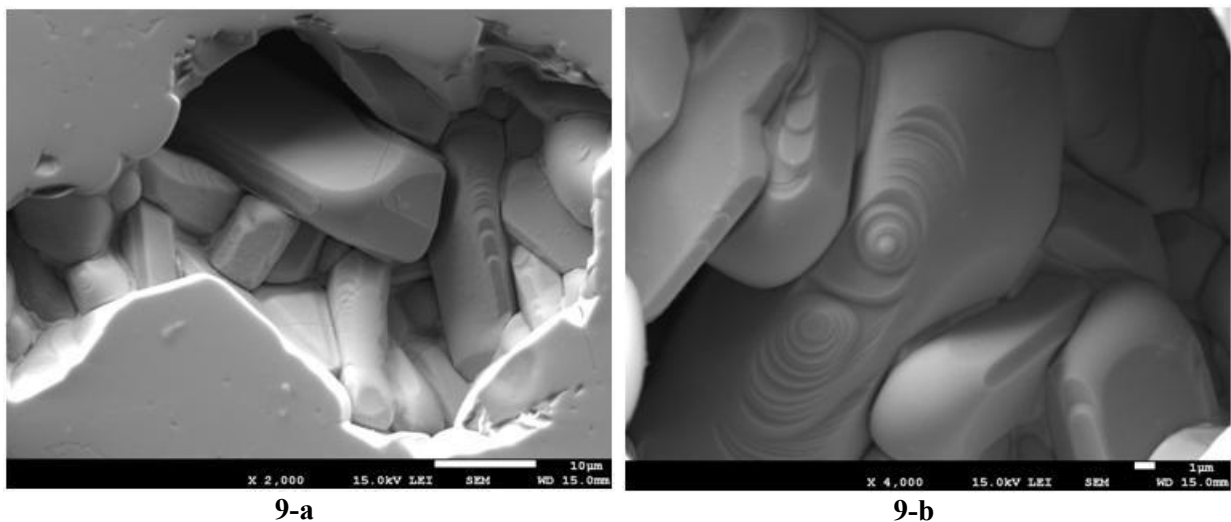


Figure VI.9 : Observation métallographique en électrons secondaires des cristaux de la phase $\text{BiPbFeO}_4(\tau)$ formée dans l'échantillon #2

Les échantillons ont été examinés également par diffraction aux rayons X sur des poudres. La Figure VI.10 représente les clichés de diffraction des deux échantillons # 1 et # 2. Les deux spectres se ressemblent beaucoup mais présentent toutefois un faible décalage angulaire des pics de diffraction. Cela confirme l'existence d'un domaine de solubilité de la phase $\text{BiPbFeO}_4(\tau)$ délimité par les deux compositions ternaires mesurées pour cette phase. On peut noter la présence minoritaire des composés suivants : Sillénite + $\beta(\text{ss})$ pour #1 et $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{O}_3$ (3:1) pour #2.

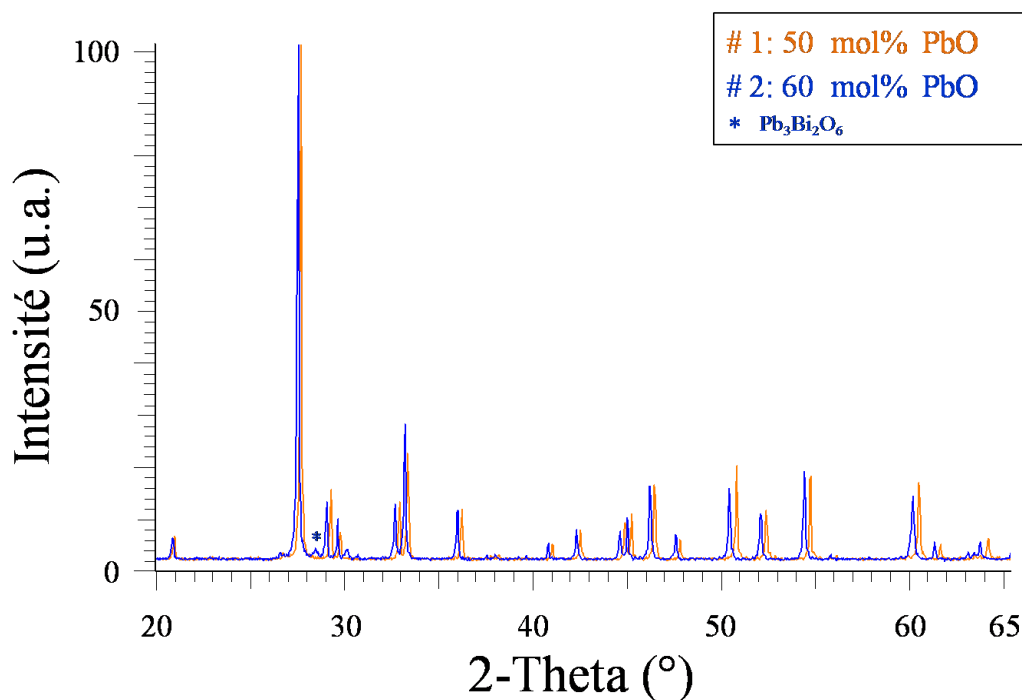


Figure VI.10 : Comparaison entre les diffractogrammes aux rayons X sur poudres des échantillons # 1 et # 2

4.2. Résolution structurale de BiPbFeO_4

4.2.1 Equipement utilisé et résolution

La diffraction sur un monocristal du composé BiPbFeO_4 a été conduite à l'aide d'un diffractomètre Bruker Kappa Apex II Duo. Il possède deux sources de radiations X ; l'une en molybdène et l'autre en cuivre, avec une possibilité de basculer de l'une à l'autre automatiquement. La source utilisée dans notre cas est celle en molybdène. Le diffractomètre est équipé d'un goniomètre "Kappa 4-axis" qui assure une flexibilité pour l'orientation de l'échantillon et la collecte de données. Le détecteur Apex II 4K CCD permet de collecter les données sur des microcristaux. Un monocristal a été récupéré de l'échantillon recuit sous air

(#1). La taille du microcristal de BiPbFeO₄ étudié est de l'ordre de 10³ μm³. La température de l'essai peut être ajustée, voire baissée facilement grâce à un système de refroidissement. Dans notre cas, l'analyse s'est déroulée à la température ambiante, c'est à dire à 23°C. La structure a été résolue à l'aide des méthodes directes (SIR2004) et l'affinement structural a été effectué à l'aide du programme SHELXL. Les paramètres de la collecte ainsi que les données cristallographiques de la structure affinée de BiPbFeO₄ sont reportés dans le Tableau VI.5 et les paramètres atomiques dans les Tableaux VI.6 et VI.7.

Tableau VI.5 : Paramètres de la collecte et données cristallographiques de la structure affinée de BiPbFeO₄

Formule empirique	BiPbFeO ₄
Poids formulaire	536,023 g/mol
Température	296(2) K
Source / Longueur d'onde	Mo K-α / 0,71073 Å
Système cristallin; groupe d'espace	Tetragonal; I4/mcm (no. 140)
Paramètres de maille	a = 8,5028(19) Å; c = 6,1126(14) Å
Volume d'une maille	441,93(17) Å ³
Nombre de motifs par Z	4
Densité calculée	8,056 g/cm ³
Code Pearson	tI44
Formule type	NO2P4
Séquence Wyckoff	Kiha
Coefficient d'absorption μ	79,185 mm ⁻¹
F(000)	952,00
Intervalle 2-Theta pour la collecte de données	de 6,78 à 56,67°
Intervalles d'indices	-11 ≤ h ≤ 5; -9 ≤ k ≤ 11; -8 ≤ l ≤ 8
Réflexions collectées / uniques	1618 / 166 [R(int) = 0,0316]
Intégralité à 2theta = 56.67°	99.9%
Méthode d'affinement	Moindres carrées à matrice intégrale sur F ²
Données / restreints / paramètres	166 / 0 / 17
Indices R finaux [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0153, wR2 = 0,0317
Indices R (toutes les données)	R1 = 0,0168, wR2 = 0,0322
Pic et trou de diff. Le plus large	1,025 et -1,072 e.Å ⁻³

Tableau VI.6 : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropes (en Å²)

Site	Position Wyckoff	Taux d'occupation	X	Y	Z	U
M1(Pb1,Bi1)	8h	50 %, 50 %	0,65594(4)	0,15594(4)	1/2	0,01700(15)
Fe1	4a	100 %	0,0000	0,0000	1/4	0,0092(4)
O1	16k	50 %	0,1303(12)	0,0927(12)	1/2	0,010(3)
O2	16i	50 %	0,1684(10)	0,1684(10)	1/4	0,025(4)

Tableau VI.7 : Paramètres de déplacement anisotropes (Å²) pour BiPbFeO₄

Atome	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb,Bi	0,01678(17)	0,01678(17)	0,0174(2)	0,000	0,000	0,00058(16)
Fe	0,0110(6)	0,0110(6)	0,0055(8)	0,000	0,000	0,000
O1	0,011(6)	0,006(5)	0,013(5)	0,000	0,000	0,000(4)

La diffraction des rayons X sur poudres du composé est effectuée à l'aide du diffractomètre PHILIPS X'Pert Pro MPD décrit dans le chapitre I utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). L'acquisition des spectres a été faite dans l'intervalle $3^\circ \leq 2\theta \leq 99^\circ$ avec un pas de $0,03342^\circ$ et un temps de 52,70 sec / pas. L'analyse Rietveld indique que l'ensemble de l'échantillon est comparable à la structure résolue tel que l'indique la Figure VI.11.

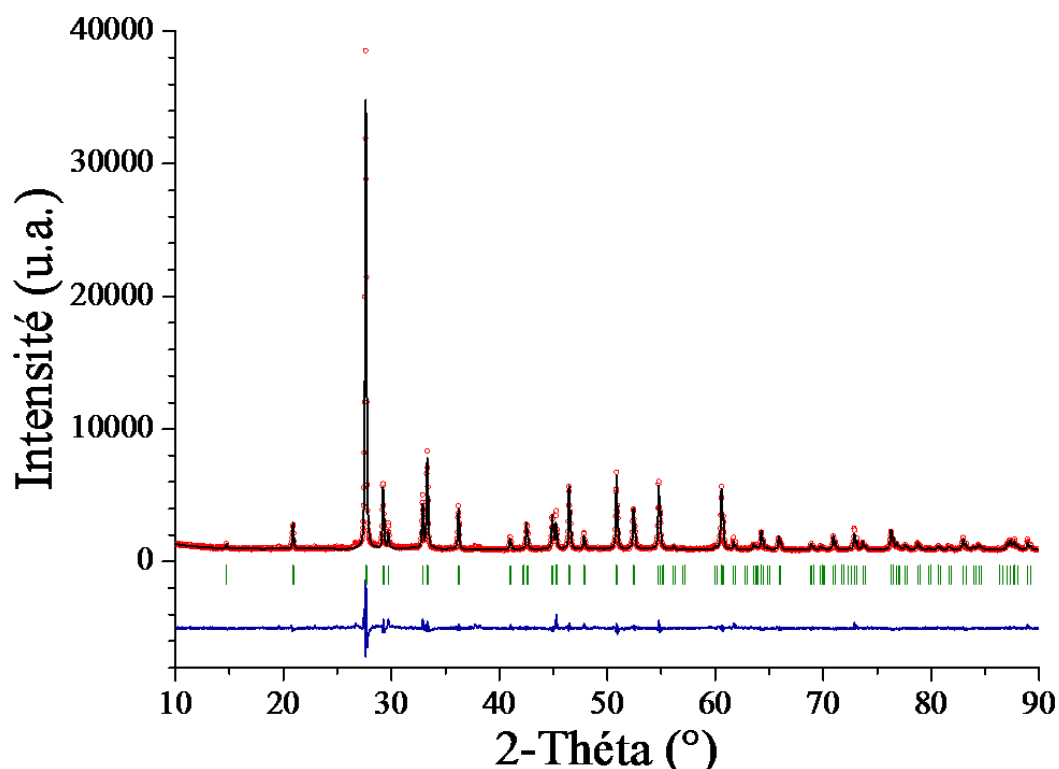


Figure VI.11 : Comparaison entre les spectres de diffraction X observé (noir) et calculé (rouge). (En bleu la différence).

4.2.2 Description de la structure de BiPbFeO_4

BiPbFeO_4 possède une structure tétragonale et cristallise dans le groupe d'espace $I4/mcm$ avec comme paramètres de maille $a = 8,5028(19) \text{ \AA}$ et $c = 6,1126(14) \text{ \AA}$, une densité $D_x = 8,029 \text{ g/cm}^3$ et un nombre d'unité formulaire $Z = 4$. Elle contient quatre sites cristallographiques, tous en positions spéciales : le site M1 (8h) sur lequel les atomes de plomb et de bismuth, non différenciés par DRX compte tenu de leur différence de numéro atomique ($\Delta Z = 1$). Ils sont donc distribués de manière statistique : le site Fe1 (4a) occupé par les atomes de fer et les sites O1 (16k) et O2 (16i) par les atomes d'oxygène. L'affinement du taux de population des sites O1 et O2 donne une valeur de 50% pour chacun. Pour vérifier l'électro neutralité du composé, le site 8h doit donc contenir 50% de Pb^{2+} et 50% de Bi^{3+} .

Cette hypothèse est en accord avec les analyses obtenues par microscopie électronique et la microsonde de Castaing conduisant à la formule BiPbFeO_4 . Le sous-réseau d'atomes d'oxygène de la structure de BiPbFeO_4 apparaît donc désordonné avec deux sites O1 (16k) et O2 (16i) à demi-remplis.

Une autre description de la structure dans les groupes d'espaces non centro symétriques $I\bar{4}c2$ et $I4cm$ est possible, car les affinements basés sur ces groupes d'espace convergent vers des valeurs R_1 de 1,91 et 1,73% respectivement à comparer à 1,68% pour le groupe $I4/mcm$. Le groupe $I\bar{4}c2$ permet de lever la dégénérescence du site O2 de multiplicité 16 (site 16i) en un site de multiplicité 8 (site 8e) qui serait donc totalement rempli et ordonné. Le groupe $I4cm$ ne permet la levée de la dégénérescence d'aucun des deux sites O1 et O2. Dans cette dernière description, les sites O1 et O2 sont en position générale 16d avec un taux d'occupation de 50%. Dans la mesure où les affinements sont un peu moins bons dans ces deux groupes d'espace mais également par le fait que les distances interatomiques présentent une plus grande incertitude, c'est le groupe centro symétrique $I4/mcm$ qui est retenu.

Une représentation générale de la structure est donnée sur la Figure VI.12. Les distances interatomiques sont représentées dans le Tableau VI.8. La structure peut être considérée comme formée de nanofils d'oxyde de fer le long de l'axe 4 (axe c) dans une matrice Pb,Bi. Les atomes de fer sont entourés par „douze“ atomes d'oxygène (8 O1 et 4 O2) mais seulement présents une fois sur deux (taux d'occupation de O1 et O2 de 50%). En réalité, les cations Fe^{3+} sont au centre d'un octaèdre qui peut être défini par la moitié des atomes O1 et O2. Deux atomes O2 donnent la direction apicale et les quatre atomes O1 forment le plan basal de l'octaèdre. Il n'y a que deux possibilités pour définir ces octaèdres, chacune d'elle correspondant à une orientation différente de l'octaèdre. Les deux orientations sont visibles sur la Figure VI.12-b. Dû au désordre évoqué auparavant, ces octaèdres légèrement déformés peuvent avoir deux orientations différentes tournés de 90° autour de l'axe c . Les atomes O2 définissent les sommets de l'octaèdre et les atomes O1 le plan équatorial avec deux distances apicales Fe-O2 de 2,025(12) Å et quatre distances basales Fe-O1 de 2,046(7) Å.

Tableau VI.8 : Distances interatomiques dans BiPbFeO_4

Atome 1	Atome 2	d 1,2 (Å)
Pb,Bi	4×O2	2,140(5)
Pb,Bi	2×O1	2,148(10)
Fe	4×O2	2,025(12)
Fe	8×O1	2,046(7)

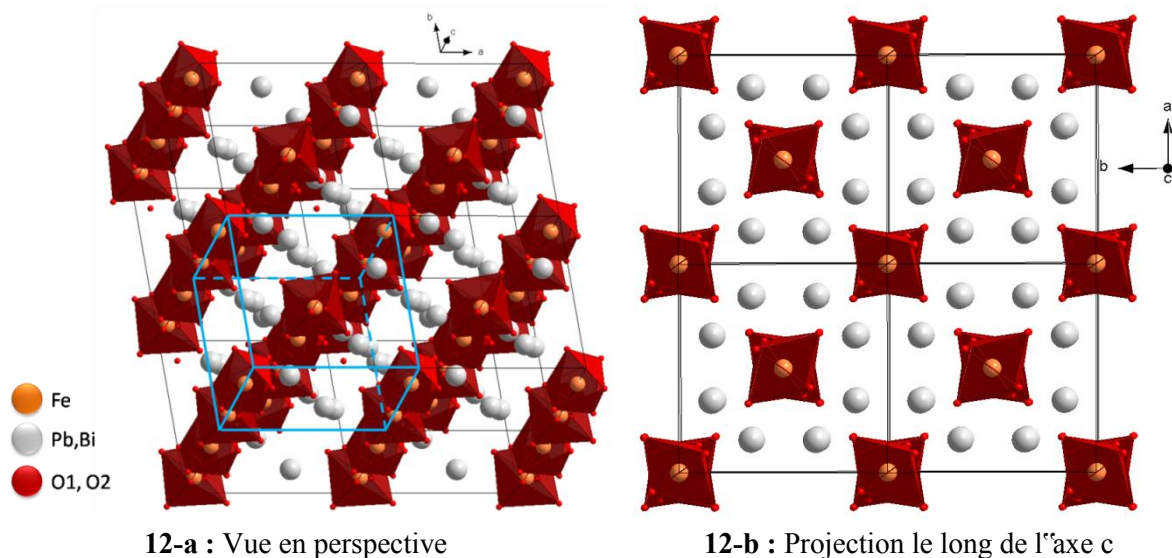


Figure VI.12 : Représentation de la structure de BiPbFeO_4 (8 mailles)

Les sites M1 occupés par Pb et Bi ont en moyenne trois atomes d'oxygène comme premiers voisins avec deux distances $\text{M1-O2} = 2,140(5) \text{ \AA}$ et une distance $\text{M1-O1} = 2,148(10) \text{ \AA}$. Comme le montre la Figure VI.13, les trois distances Pb(Bi)-O sont toutes dirigées du même côté d'une sphère entourant Bi et Pb, si bien que la coordination peut être qualifiée d'hémi-dirigée (Shimoni-Livny *et al.* [14]). Ce type de coordination intervient pour Pb^{2+} ou Bi^{3+} quand la paire libre $6s^2$ est stéréo-chimiquement active. Il y a des trous dans la distribution des liaisons Pb(Bi)-O ce qui rend la paire libre identifiable. La Figure VI.13 montre que le doublet est orienté suivant les familles de directions $\{110\}$.

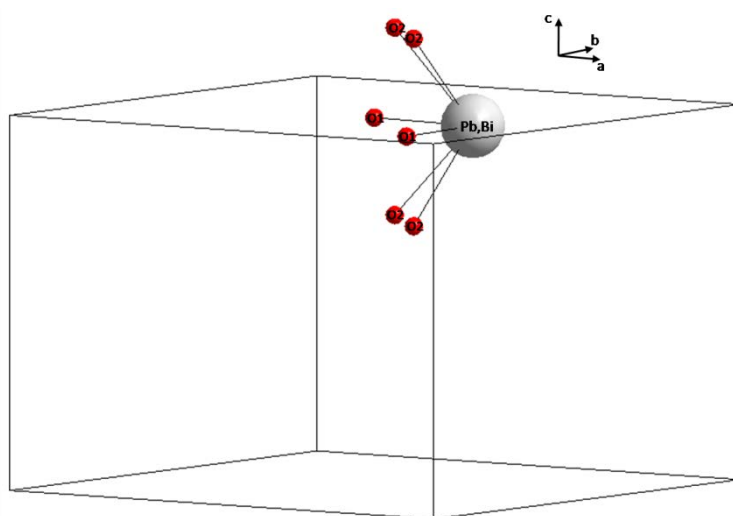


Figure VI.13 : Environnement dans les atomes Pb,Bi montrant la coordination „hémi-dirigée“. Le doublet non liant $6s^2$ est orienté suivant les familles de directions $\{110\}$

Comme le montre la Figure VI.14, les octaèdres sont connectés par des arêtes le long de l'axe c . Cette connexion peut être interrompue quand il y a localement un changement d'orientation d'un octaèdre. Les octaèdres „FeO6” forment des files ou rangées le long de l'axe c (axe 4) séparées par les atomes de Pb et de Bi. Une rangée d'octaèdres „FeO6” est représentée séparément sur la Figure VI.14.

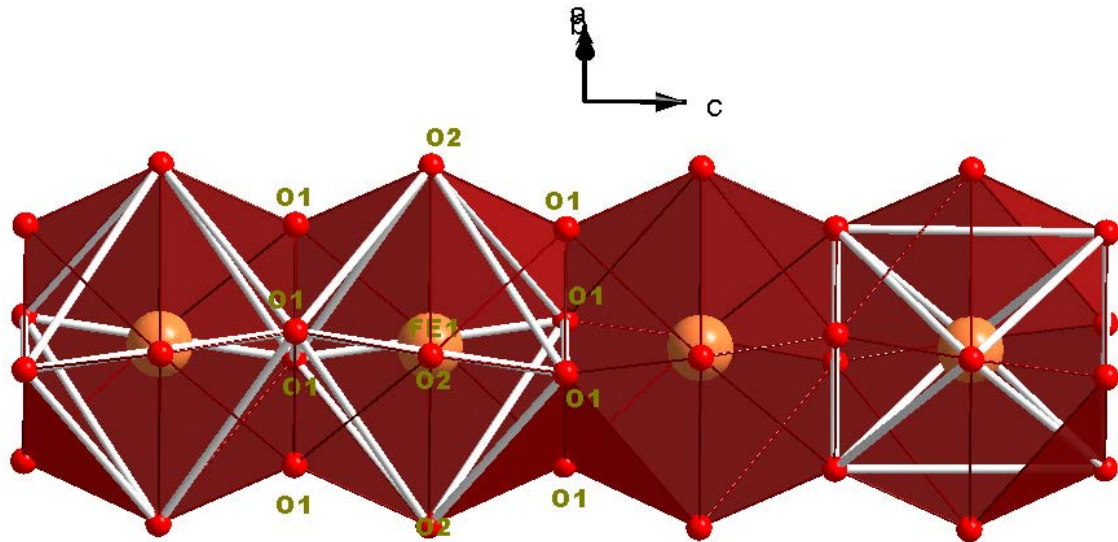


Figure VI.14 : Rangée d'octaèdres connectés par partage d'arêtes le long de la direction c . Les sites O1 et O2 sont désordonnés et occupés pour moitié. En trait blanc, deux différentes possibilités d'octaèdres „FeO6”

Conclusions

Le présent travail a pour but de compléter la version de la section isotherme à 600°C et sous air du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$ établie par Diop [2]. L'étude a commencé par une synthèse bibliographique générale sur le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$. Elle a montré que la majorité des travaux connus ont porté sur les solutions solides des phases pérovskites s'exprimant sous la formule $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, comprenant notamment la phase BiFeO_3 . Puis une étude expérimentale de la section isotherme à 600°C a été entreprise. Afin de remédier aux difficultés d'obtention de l'équilibre thermodynamique pour des raisons de cinétique réactionnelle, et à l'instar de ce qui a été mis en place expérimentalement dans le cas de l'alumine, à savoir l'emploi de l'alumine amorphe issue du nitrate d'aluminium, un oxyde de fer « +3 » partiellement amorphe a été fraîchement préparé par décomposition du nitrate de fer « +3 » nonahydraté, et son emploi a permis de réduire le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre. La caractérisation structurale et compositionnelle des recuits effectués sous air a permis d'explorer les domaines d'équilibres inconnus dans la version du diagramme de Diop. Un premier domaine biphasé entre $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ et une phase sillénite ont été mis en évidence dans la zone riche en Bi_2O_3 . L'existence d'un domaine de solution solide formée par la sillénite entre les composés $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ et $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ est confirmée. Un second domaine biphasé $\gamma + (1:6)$ a été découvert dans la région du diagramme riche en Fe_2O_3 , ainsi qu'un domaine à trois phases $\gamma + (1:6) + \text{Fe}_2\text{O}_3$. La mise en équilibre demeure toutefois limitée pour des raisons de cinétique. D'autres recuits ont permis de lever certaines ambiguïtés situées dans la région située proche de la solution solide $\beta(\text{ss})$ de la bordure $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$. Ils ont aussi confirmé l'existence de la phase BiPbFeO_4 . Par ailleurs, un couple de diffusion entre Bi_2O_3 et Fe_2O_3 a montré la phase BiFeO_3 ne se formait pas dans les conditions de synthèse considérées.

Dans un second temps, la nécessité de maintenir des états de valence des cations de bismuth et de fer à « +3 » dans les phases sillénites a conduit à l'emploi d'un mélange tampon $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}^0$ afin de fixer la pression partielle d'oxygène à la valeur correspondant à l'équilibre de ce couple redox. L'exploration de la section isotherme a été par conséquent initiée dans ces conditions. L'existence d'une solution solide formée par une sillénite entre les composés $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ et $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ ne subit pas l'influence de la faible pression d'oxygène. En revanche, les équilibres entre phases pour des teneurs en Fe_2O_3 supérieures à 50 % molaire sont modifiés par rapport à ceux identifiés sous air, du fait de l'absence de la phase β .

Finalement la structure cristallographique de la phase $\text{BiPbFeO}_4(\tau)$ a été résolue sur monocristal. Cette phase, qui cristallise dans le groupe d'espace $I4/mcm$, est de structure tétragonale et les distances entre atomes ont été calculées. L'analyse Rietveld a montré que l'ensemble de l'échantillon est comparable à cette structure, compte-tenu du fait que Bi et Pb partagent le même site.

Références bibliographiques

- [1] D. Lebeugle, A. Mougín, M. Viret, D. Colson, L. Ranno, *Physical Review Letters* 103, 257601 (2009).
- [2] I. Diop, Thèse, Université Henri Poincaré-Nancy, France (2008).
- [3] J. Chaigneau, R. Haumont, J.M. Kiat, *Physical Review B* 80, 184107 (2009).
- [4] R. Kundua, P. Mishra, B.R. Sekhar, J. Chaigneau, R. Haumontb, R. Suryanarayanan, J.M. Kiat, *Solid State Communications* 151 (2011) 256 - 258.
- [5] V.Yu. Topolov, *Physics of the Solid State*, Vol. 54, 3 (2012) 478 – 484.
- [6] R. Asih, M. Gufron, Darminto, *AIP Conference Proceedings* 1554, 50 (2013).
- [7] S. Hussain, S. K. Hasanain, G. H. Jaffari, S. Faridi, F. Rehman, T. Ali Abbas, S.I. Shah, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 (10) (2013), 3141 - 3148.
- [8] A.M. Abakumov, D. Batuk, J. Hadermann, M.G. Rozova, D.V. Sheptyakov, A.A. Tsirlin, D.Niermann, F. Waschowski, J. Hemberger, G. Van Tendeloo, E. Antipov, *Chem. Mater.* 23 (2011) 255 - 265.
- [9] V.K. Slovyanskikh, N.T. Kuznetsov and L.F. Martynova, *Zh. Neorg. Khim.* 38, 10 (1993).
- [10] I. Diop, N. David, J.M. Fiorani, R. Podor, M. Vilasi, *J. Chem. Thermodynamics* 41 (2009) 420 - 432.
- [11] HSC Chemistry® 5.1
- [12] E.M. Levin, R.S. Roth, *J. Res. NBS*, 68A (1964) 197-206.
- [13] J.C. Boivin, D. Thomas, G. Tridot, *C. R. Acad. Sc. (France)*, C268 (1969) 1149 - 1151.
- [14] L. Shimoni-Livny, J.P. Glusker, C.W. Bock, *Inorganic Chemistry*, Vol.37 , 8 (1998) 1853 - 1867.

Conclusions générales & perspectives

Conclusions

Le présent travail est une contribution à l'étude thermodynamique du système multiconstitué Pb-Bi-(Hg)-Fe-(Al,Cr)-O. Il s'inscrit dans le contexte de l'étude de la corrosion de l'acier de structure T91 nu ou revêtu, par le mélange liquide eutectique plomb-bismuth rencontré dans les réacteurs hybrides ADS. Les études conduites précédemment par Diop ont montré que les produits de dégradation engendrés par la corrosion en présence de l'oxygène à 600°C sont des oxydes mixtes de Fe, Cr, Pb et Bi. Par conséquent, le besoin de comprendre la formation des produits de corrosion et de l'anticiper nécessite une étude thermodynamique des systèmes formés par les différents oxydes, auxquels s'ajoute Al_2O_3 issu du revêtement protecteur. Cette contribution est focalisée sur le système Bi_2O_3 -PbO- Al_2O_3 et ses sous-systèmes, ainsi que sur le système Bi_2O_3 -PbO- Fe_2O_3 .

1) Le système Bi_2O_3 - Al_2O_3 :

Au-delà de 600°C, deux composés se forment sous air : $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (1:2) de fusion péritectique à 1070°C et une sillénite de fusion péritectoïde à 775°C. L'analyse structurale par la DRX de cette dernière a fait l'objet de controverses dans la littérature. En effet, la présence ou non de cations de bismuth au degré d'oxydation « +5 » en plus de la présence des cations Bi^{+3} est intensément discutée. Afin de lever l'ambiguïté sur l'état d'oxydation du bismuth, un nouveau protocole expérimental a été mis en place. Il garantit l'existence unique des cations de Bi au degré « +3 » en fixant la pression d'oxygène à une faible valeur par le biais d'un tampon adéquat. De plus, le protocole d'analyse compositionnelle a été rigoureusement révisé par l'emploi de standards de très bonne qualité et par une quantification précise des éléments en WDS. Les améliorations apportées aux protocoles expérimentaux et d'analyses chimiques ont montré clairement que la sillénite se formant sous air est identique en composition et en structure à celle formée sous une atmosphère contrôlée d'oxygène. La sillénite formée sous air appartient donc au système Bi_2O_3 - Al_2O_3 et correspond à $\text{Bi}_{25}\text{AlO}_{39}$ (25:1). Le système a ensuite été modélisé selon une approche CALPHAD, sur la base d'une sélection de données issues de la littérature et des descriptions des sous-systèmes binaires Métal-O. Les deux composés intermédiaires, qui ont été considérés comme stœchiométriques, ont été décrits par le modèle à sous-réseaux. La phase liquide a été décrite par l'utilisation du modèle du liquide ionique à deux sous-réseaux sous la forme $(\text{Al}^{+3}, \text{Bi}^{+3})_P(\text{O}^{2-}, \text{AlO}_{1,5})_Q$. Les données expérimentales disponibles ont été restituées avec satisfaction après optimisation.

2) Le système PbO–Al₂O₃ :

Le système a fait l'objet de plusieurs études légèrement divergentes dans la littérature. Les données expérimentales ont confirmé l'existence des trois composés sous air, Pb₂Al₂O₅ (2:1), PbAl₂O₄ (1:1) et PbAl₂O₁₉ (1:6), tout en signalant que ce dernier est difficile à former à basses températures, pour une raison de cinétique réactionnelle. Sur la base d'une sélection de ses données et d'autres issues de la littérature, ainsi que des descriptions des sous-systèmes binaires Métal-O, une modélisation thermodynamique selon une approche CALPHAD a été réalisée. Les trois composés intermédiaires considérés comme stœchiométriques, ont été décrits par le modèle à sous-réseaux. La phase liquide a été décrite à partir du modèle du liquide ionique à deux sous-réseaux sous la forme (Al⁺³,Pb⁺²)_P(O⁻²,VA,AlO_{1,5})_Q. Les données expérimentales disponibles ont été restituées avec satisfaction après optimisation des divers paramètres.

3) La section isotherme du système Bi₂O₃–PbO–Al₂O₃ à 600°C :

La consultation de la littérature relative au système s'est avérée infructueuse. Son étude a nécessité une étape préalable qui a consisté à calculer la section isotherme à 600°C à partir de la seule modélisation des trois bordures. Le résultat obtenu se veut prédictif et les équilibres entre les phases définies grâce à la banque de données thermodynamiques n'indiquent qu'une tendance. Si le calcul prévisionnel ne peut pas rendre compte d'une solubilité éventuelle de ces phases ou de l'existence d'un ou plusieurs composés quaternaires, il permet de cibler les compositions des essais expérimentaux. Ainsi cette section a été explorée pour la première fois sous air. La coupe isotherme proposée est constituée d'une part par une suite de domaines d'équilibres biphasés entre la phase Bi₂Al₄O₉ (1:2) et les phases de la bordure Bi₂O₃–PbO, et d'autre part, par la présence d'une phase sillénite formée par les quatre éléments Bi, Pb, Al et O. Celle-ci a été observée pour la première fois. Néanmoins, les recuits sous air ont conduit à la formation d'une sillénite hors-système contenant les cations Bi⁵⁺ et Pb⁴⁺, ayant un paramètre de maille sensiblement plus faible par rapport à celui des sillénites Bi₂₅AlO₃₉ (25:1) et Bi₁₂PbO₁₉ (6:1). Puisque les traitements thermiques sous air conduisent à la formation de cette phase, une seconde étude menée sous une faible pression P_{O_2} fixée a été nécessaire. La modification de conditions expérimentales a induit des changements quant aux équilibres entre phases. Deux nouvelles phases quaternaires ont ainsi été observées pour la première fois dans le coin riche en Al₂O₃. La solubilité maximale de la phase sillénite formée dans le coin riche en Bi₂O₃ a été déterminée.

4) La section isotherme du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$ à 600°C :

Le travail initié par Diop sur la section isotherme sous air a été complété. Ainsi, le domaine d'homogénéité de la phase sillénite a été précisé au voisinage de Bi_2O_3 . Les équilibres entre phases dans le coin riche en Fe_2O_3 ont été déterminés. Bien que les phases (1:2) et (1:6) ne soient pas stables à cette température dans le système $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$, leur stabilisation à 600°C par un faible rajout de Bi_2O_3 déjà observé par Diop a été attestée. En outre, l'existence de la phase quaternaire BiPbFeO_4 a été confirmée. Sa structure cristallographique a été résolue et proposée pour la première fois. La section isotherme à 600°C du diagramme d'équilibres de phases a été proposée à l'issue de cette étude. Le protocole expérimental utilisé lors de l'étude du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ a été appliqué. L'étude de la section sous une pression faible d'oxygène a confirmé l'existence de la sillénite. Par ailleurs, les équilibres entre phases présentent des différences par rapport à la section sous air, puisque la mise en équilibre dans le coin riche en Fe_2O_3 est plus rapide et que la phase β ne se forme pas sous une faible pression d'oxygène. En revanche, la phase quaternaire BiPbFeO_4 est stable également dans ces conditions. A l'issue de cette étude une deuxième section isotherme à 600°C du diagramme d'équilibres de phases a été proposée.

En conséquence, dans la gamme de températures de fonctionnement de la cible de spallations et en présence d'oxygène, l'eutectique plomb-bismuth et l'acier T91 sont oxydés. Les produits de corrosion sont nombreux et différent suivant la pression partielle d'oxygène. Les résultats de l'étude des systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ montrent clairement la formation rapide des phases $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ et $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ et la phase quaternaire BiPbFeO_4 . Le présent travail a permis de développer un nouveau savoir-faire spécifique dans les domaines de l'élaboration des échantillons en s'appuyant sur l'utilisation de tampons, et de l'analyse chimique des phases formées par les différents oxydes. Finalement, ce travail conduit à la proposition d'une modélisation adaptée à la description des systèmes d'oxydes à base de Bi et Pb qui pourrait servir à l'étude des équilibres dans des systèmes plus complexes.

Perspectives

Plusieurs perspectives sont à envisager spécifiquement à chacun des systèmes étudiés. S'agissant de la section $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$, certains domaines d'équilibres restent à explorer. Pour des mélanges riches en Al_2O_3 , il est envisageable de procéder à la synthèse des échantillons par des maintiens isothermes en deux paliers successifs, à 750°C puis à 600°C , afin d'augmenter la réactivité de l'alumine et d'atteindre les équilibres plus rapidement. La résolution de la structure cristallographique des deux nouveaux composés est aussi à entreprendre. Concernant la section isotherme de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$, les recuits en deux étapes seront privilégiés afin de compléter la connaissance du coin riche en Fe_2O_3 . Enfin, il faudra réaliser une modélisation thermodynamique des deux systèmes dans laquelle les composés quaternaires seront pris en compte.

Annexes

Annexe 1 : Informations sur les réacteurs ADS, sur les matériaux utilisés et sur la problématique de dégradation de l'acier T91 par le liquide Pb-Bi

A1.1 : Les réacteurs ADS (Accelerator-driven system)

Les réacteurs ADS, appelés aussi les systèmes hybrides, sont des réacteurs nucléaires à fission ayant un cœur sous-critique, c'est-à-dire incapable à lui seul d'entretenir une réaction en chaîne de fission, piloté par une source externe capable de fournir le complément de neutrons nécessaires pour maintenir le cœur dans un régime stationnaire. La source de neutrons est sous forme d'un module constitué d'un accélérateur de protons et d'une cible de spallation, qui est elle-même constituée d'un métal lourd à l'état liquide, comme du plomb ou un mélange plomb-bismuth de composition eutectique (LBE) 55,5 % en masse de Bi. La figure 1 présente le principe de fonctionnement d'un réacteur ADS et montre ses différentes composantes. Dans un réacteur ADS, un faisceau de protons d'une énergie primaire de 100keV est accéléré à une énergie de l'ordre du GeV, avec laquelle il irradie la cible faite de métal lourd, provoquant une spallation qui génère un flux intense de neutrons d'énergie élevée (de 1 MeV à 20 MeV)[1]. Plusieurs programmes de recherche ont vu le jour avec le but d'étudier la faisabilité de tels réacteurs, comme par exemple le programme MEGAPIE (MEGAWatt Pilot Experiment) dont le site expérimental est situé au Paul Scherrer Institute (PSI) en Suisse, ainsi que le projet du réacteur expérimental Myrrha en Belgique conçu par le Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire (SCK-CEN) [2].

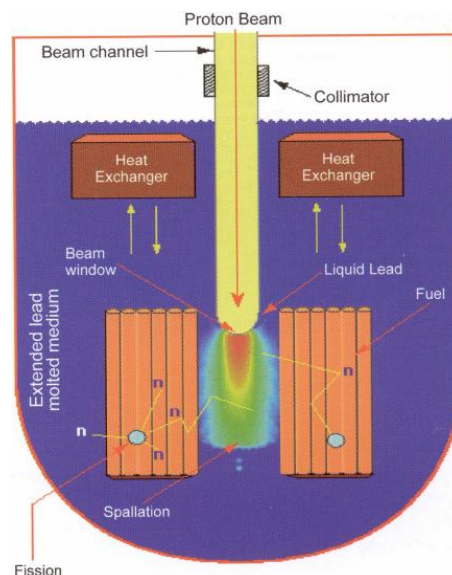


Figure 1 : Diagramme schématique d'un réacteur ADS [3]

A1.2 : Les matériaux utilisés dans la cible de spallation

Le choix du mélange liquide eutectique plomb-bismuth (LBE) comme matériau constituant la cible de spallation mais aussi comme un milieu caloporteur dans un réacteur ADS repose sur un ensemble de critères :

- Neutroniques :
 - La section efficace de capture des neutrons est faible, conduisant par conséquent à une capture rapide ;
 - La perte d'énergie par collisions est faible ;
 - Un flux neutronique intense et d'énergie élevée (1 – 20 MeV) est généré par la spallation (un proton incident peut générer jusqu'à 30 neutrons).
- Physico-chimiques :
 - Le plomb et le bismuth présentent une grande stabilité chimique (réactions limitées avec les substances de refroidissement secondaires et avec l'air, et une formation limitée de produits de spallation) ;
 - Le LBE engendre une dégradation par corrosion tolérable des matériaux de structure et de confinement.
- Thermiques et hydrauliques :
 - Le LBE possède un point de fusion peu élevé (125°C) qui rend possible le travail à des températures faibles ;
 - Son point de vaporisation élevé (1670°C) permet de travailler dans une gamme de températures étendue sans craindre une vaporisation importante du métal ;
 - Sa tension de vapeur est basse (6×10^{-6} Pa à 470°C) ;
 - La densité élevée et la faible viscosité cinématique lui confèrent une bonne circulation naturelle ($1,4 \times 10^{-7}$ m²/s à 450°C) ;
 - Sa bonne capacité calorifique assure le refroidissement du réacteur ;
- Sécuritaires, économiques.

S'agissant du matériau de structure, plusieurs types d'alliage ont été testés [3,4], notamment les alliages à base de nickel ou zirconium, puis les aciers inoxydables à teneur en nickel élevée, qui n'ont pas été retenus à cause de la forte solubilité du nickel et du zirconium dans le LBE. Par ailleurs, les alliages à base d'aluminium ont été rejetés car leur utilisation demeure limitée par les hautes températures. Le choix s'est donc orienté vers des alliages à base de fer, qui offrent une meilleure résistance à la corrosion par le LBE et supportent des

températures de service relativement élevées (400°C - 600°C), et en particulier les aciers martensitiques tel que l'acier T91 (9 % massique de chrome, 1% de molybdène) qui résistent bien au gonflement sous irradiation et dont la température de transition ductile-fragile varie peu pour des températures d'irradiation au-delà de 400°C.

A1.3 : La problématique de dégradation de l'acier T91 par le plomb-bismuth liquide

Bien que l'acier T91 présente une meilleure résistance à la corrosion que les autres matériaux présélectionnés, le contact de la cible de spallation constituée de LBE avec l'acier T91 n'est pas sans risque. En effet, des essais d'immersion de l'acier T91 dans le LBE ont montré que sous de fortes teneurs en oxygène, des oxydes mixtes non protecteurs se forment au niveau de l'interface entre l'acier et le liquide, et pour de faibles teneurs en oxygène, l'acier se dissout dans le LBE (voir figure 2) [5]. D'autres problèmes sont à considérer en conséquence de la dégradation de l'acier par le LBE, notamment la modification de la composition de ce dernier conduisant à une perte de son efficacité neutronique et thermique, à ajouter à cela, le transport des oxydes formés dans les circuits caloriques de l'installation.

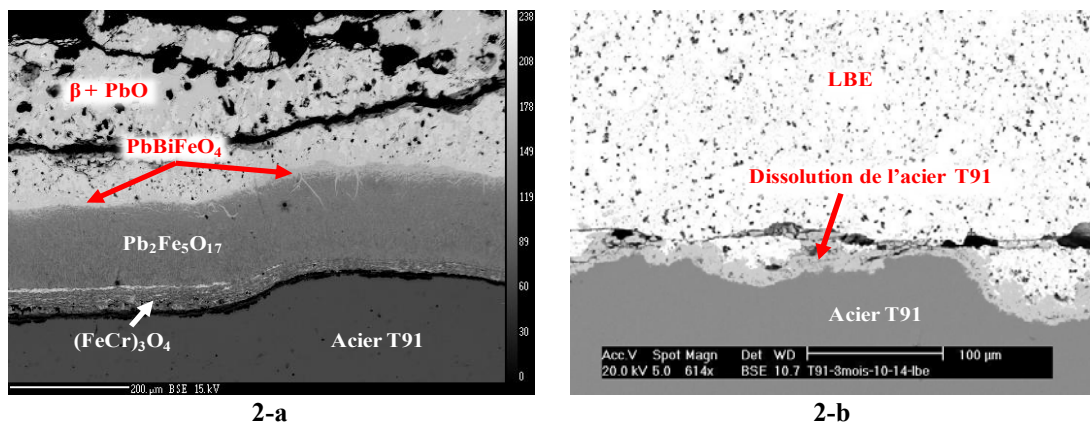


Figure 2 : Essais d'immersion du T91 dans le LBE [5]

2-a : Sous air : oxydation du T91 et formation d'oxydes mixtes Pb-Bi-Fe-Cr-O

2-b : Sous faible $P_{O_2} = 10^{-14}$ atm : dissolution de l'acier T91 dans LBE

Par ailleurs, d'autres études axées sur le comportement mécanique de l'acier T91 dans le milieu liquide de pb-Bi (LBE), comme celle menée par J.B. Vogt et I. Proriol-Serre [6], indiquent que la résistance à la fatigue du T91 est sensiblement affectée par le LBE. En effet, une courte exposition du T91 au LBE conduit à l'initiation de microfissures dans l'acier au niveau de l'interface de contact avec le LBE, et pendant une longue durée d'immersion, et à faible teneur en oxygène dans LBE, il y a dissolution de l'acier T91 d'une manière hétérogène, conduisant à sa fragilisation.

Références bibliographiques relatives à l'annexe 1

[1] CLEFS CEA – N°53 – HIVER 2005-2006

[2] Tome 2: "Séparation-Transmutation des Elements radioactifs à vie longue", Direction de l'énergie nucléaire, CEA (déc.2012).

[3] Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies, © OECD (2007), NEA No. 6195

[4] T. Auger, L. Aphecetche, A. Cadiou, Y. Dai, H. Glasbrenner, F. Gröschel, T. Kirchner, Journal de Physique IV 12(8) (2002) 27-45.

[5] I. Diop, Thèse, Université Henri Poincaré-Nancy, France (2008).

[6] J-B. Vogt, I. Proriol-Serre, Procedia Engineering, 55 (2013) 812 - 818.

Annexe 2 : Banque thermodynamique $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Définition des phases

Al

FCC_Al: 2 1 1 (AL,O)1(VA)1
G(FCC_Al,AL:VA;0) 298,15-2900: GHSERAL
G(FCC_Al,O:VA;0) 298,15-6000: GOBCC

Bi

RHOMBOHEDRAL_A7: 1 1 (BI)1
G(RHOMBOHEDRAL_A7,BI) 298,15-3000: GHSERBI

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

CORUNDUM: 3 2 1 3 (AL+3)2(VA)1(O-2)3
G(CORUNDUM,AL+3:VA:O-2;0) 298,15-3000: GCORUND

$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$

BI2O3_ALPHA: 2 2 3 (BI)2(O)3
G(BI2O3_ALPHA,BI:O;0) 298,15-6000: GBI2O3A

$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

BI2O3_DELTA: 2 2 3 (BI)2(O)3
G(BI2O3_DELTA,BI:O;0) 298,15-6000: GBI2O3D

Bi2Al4O9

A2_B1: 3 4 2 9 (AL)4(BI)2(O)9
G(A2_B1,AL:BI:O;0) 298,15-6000: -4074032,45 +1841,74830*T
-302,926371*T*LN(T) -0,0383385051*T**2 +1,04967611E-7*T**3
+998703,007*T**(-1)

Bi25AlO39

Al_B25: 3 2 50 78 (AL)2(BI)50(O)78
G(Al_B25,AL:BI:O;0) 298,15-6000: -66007,15 +19,02294*T +GCORUND +25*GBI2O3A

Le liquide ionique

IONIC_LIQ 2 p q (AL+3,BI+3)p(O-2,VA,ALO1.5)q
G(IONIC_LIQ,AL+3:VA;0) 298,15-6000: +GALLIQ
G(IONIC_LIQ,BI+3:VA;0) 298,15-3000: +GBI_L
G(IONIC_LIQ,ALO1.5;0) 298,15-6000: 0,5*GAL2O3_L
G(IONIC_LIQ,AL+3:O-2;0) 298,15-6000: +1000000+GAL2O3_L
G(IONIC_LIQ,AL+3:O-2,VA;0) 298,15-4000: 171042+106*T
L(IONIC_LIQ,AL+3:VA,ALO1.5;0) 298,15-6000: +110000+46*T
G(IONIC_LIQ,BI+3:O-2;0) 298,15-3000: -574501+762,5*T-140*T*LN(T)
L(IONIC_LIQ,BI+3:O-2,VA;0) 298,15-3000: 202379-75,8*T
L(IONIC_LIQ,BI+3:O-2,VA;1) 298,15-3000: -17866
L(IONIC_LIQ,AL+3,BI+3:VA;0) 298,15-6000: +24412,5-2,557*T
L(IONIC_LIQ,AL+3,BI+3:VA;1) 298,15-6000: +13668,25-6,4295*T
L(IONIC_LIQ,AL+3,BI+3:VA;2) 298,15-6000: +19682,25-12,963*T
L(IONIC_LIQ,AL+3,BI+3:VA;3) 298,15-6000: +6573,75-1,8075*T
L(IONIC_LIQ,BI+3:O-2,ALO1.5;0) 298,15-6000: -8800-5,445892*T
L(IONIC_LIQ,BI+3:O-2,ALO1.5;1) 298,15-6000: +31360,41 +27,00809*T

Le gaz

Les espèces considérées sont :

Pour Al-O (Taylor) : AL, AL2, AL1O1, AL1O2, AL2O1, AL2O2, AL2O3
Pour Bi-O (Risold) : BI, BI1O1, BI2, BI2O1_C2V, BI2O1_DH, BI2O2, BI2O3,
BI3, BI3O4, BI4, BI4O6, O, O2, O3

Les paramètres de la phase gaz sont :

G(GAS,AL;0) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+FAL
G(GAS,AL101;0) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+FAL101
G(GAS,AL102;0) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+FAL102
G(GAS,AL201;0) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+FAL201
G(GAS,AL202;0) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+FAL202
G(GAS,O;0) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+FO1
G(GAS,O2;0) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+FO2
G(GAS,O3;0) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+FO3
G(GAS,BI;0) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+F2631T
G(GAS,BI101;0) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+F2689T
G(GAS,BI2;0) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+F2706T
G(GAS,BI201_C2V0) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+F2715T
G(GAS,BI201_DH0) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+F2713T
G(GAS,BI2020) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+F2719T
G(GAS,BI2030) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+F2724T
G(GAS,BI30) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+F2734T
G(GAS,BI3040) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+F2736T
G(GAS,BI40) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+F2738T
G(GAS,BI4060) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+F2743T

Les fonctions sont reportées en **Annexe 4**.

Annexe 3 : Banque thermodynamique PbO–Al₂O₃

Définition des phases

Pb et Al

FCC_A1: 2 1 1 (AL,PB)1(VA)1
G(FCC_A1,AL:VA;0) 298,15-2900: +GHSERAL
G(FCC_A1,PB:VA;0) 298,15-2900: +GHSERP
L(FCC_A1,AL,PB:VA;0) 298,15-2100: +100000

PBO_Litharge

PBOL: 2 1 1 (PB)1(O)1
G(PBOL,PB:O;0) 298,15-3000: GPBOL

PBO_Massicot

PBOM: 2 1 1 (PB)1(O)1
G(PBOM,PB:O;0) 298,15-3000: GPBOM

α-Al₂O₃

CORUNDUM: 3 2 1 3 (AL+3)2(VA)1(O-2)3
G(CORUNDUM,AL+3:VA:O-2;0) 298,15-3000: GCORUND

PbAl₁₂O₁₉

A6_P1: 3 12 1 19 (AL)12(PB)1(O)19
G(A6_P1,AL:PB:O;0) 298,15-6000: -102997,359 +44,291584*T +6*GCORUND +GPBOL

PbAl₂O₄

A1_P1: 3 2 1 4 (AL)2(PB)1(O)4
G(A1_P1,AL:PB:O;0) 298,15-6000: -38800 +21,1*T +GCORUND +GPBOL

Pb₂Al₂O₅

A1_P2: 3 2 2 5 (AL)2(PB)2(O)5
G(A1_P2,AL:PB:O;0) 298,15-6000: -43930,1714 +22,6156919*T +GCORUND +2*GPBOL

Le liquide ionique

IONIC_LIQ 2 p q (AL+3,PB+2)p(O-2,VA,ALO1.5)q
G(IONIC_LIQ,AL+3:VA;0) 298,15-6000: +GALLIQ
G(IONIC_LIQ,PB+2:O-2;0) 298,15-6000: 2*GPBOLIQ
L(IONIC_LIQ,PB+2:O-2,VA;0) 298,15-6000: +168750-61*T
L(IONIC_LIQ,PB+2:O-2,VA;1) 298,15-6000: +29510-20*T
G(IONIC_LIQ,ALO1.5;0) 298,15-6000: 0,5*GAL2O3_L
G(IONIC_LIQ,AL+3:O-2;0) 298,15-6000: +1000000+GAL2O3_L
L(IONIC_LIQ,AL+3:O-2,VA;0) 298,15-6000: -829000+106*T
L(IONIC_LIQ,AL+3:VA,ALO1.5;0) 298,15-6000: +110000+46*T
L(IONIC_LIQ,AL+3,PB+2:VA;0) 298,15-3000: 47933,6-10,71995*T
L(IONIC_LIQ,AL+3,PB+2:VA;1) 298,15-3000: 14407,33-6,65287*T
L(IONIC_LIQ,AL+3,PB+2:VA;2) 298,15-3000: 4742,36-0,72034*T
L(IONIC_LIQ,PB+2:O-2,ALO1.5;0) 298,15-6000: -15229,6682
L(IONIC_LIQ,PB+2:O-2,ALO1.5;1) 298,15-6000: -2685,03432

Le gaz

Les espèces considérées sont :

Pour Al-O (Taylor) : AL, AL₂, AL₁O₁, AL₁O₂, AL₂O₁, AL₂O₂, AL₂O₃
Pour Pb-O (SGTE) : O, O₂, O₃, PB, PB₂, O₁PB₁, O₂PB₂, O₃PB₃, O₄PB₄, O₅PB₅, O₆PB₆

Les paramètres de la phase gaz sont :

G(GAS,AL;0) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+F163T
G(GAS,AL₁O₁;0) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+F578T
G(GAS,AL₁O₂;0) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+F588T
G(GAS,AL₂;0) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+F624T
G(GAS,AL₂O₁;0) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+F768T
G(GAS,AL₂O₂;0) 298,15-6000: R*T*LN(1E-05*P)+F776T

G(GAS,AL2O3;0) 298,15-6000: $R^*T^*LN(1E-05^*P)+F802T$
G(GAS,O;0) 298,15-6000: $R^*T^*LN(1E-05^*P)+F12657T$
G(GAS,O2;0) 298,15-6000: $R^*T^*LN(1E-05^*P)+F13839T$
G(GAS,O3;0) 298,15-6000: $R^*T^*LN(1E-05^*P)+F13287T$
G(GAS,PB;0) 298,15-6000: $R^*T^*LN(1E-05^*P)+F13732T$
G(GAS,PB2;0) 298,15-6000: $R^*T^*LN(1E-05^*P)+F13766T$
G(GAS,O1PB1;0) 298,15-6000: $+R^*T^*LN(1E-05^*P)+GPBOGAS$
G(GAS,O2PB2;0) 298,15-6000: $-268600+148^*T+R^*T^*LN(1E-05^*P)+2^*GPBOGAS$
G(GAS,O3PB3;0) 298,15-6000: $-527400+296^*T+R^*T^*LN(1E-05^*P)+3^*GPBOGAS$
G(GAS,O4PB4;0) 298,15-6000: $-818100+444^*T+R^*T^*LN(1E-05^*P)+4^*GPBOGAS$
G(GAS,O5PB5;0) 298,15-6000: $-1055000+592^*T+R^*T^*LN(1E-05^*P)+5^*GPBOGAS$
G(GAS,O6PB6;0) 298,15-6000: $-1343000+740^*T+R^*T^*LN(1E-05^*P)+6^*GPBOGAS$

Annexe 4 : Les fonctions relatives aux banque $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ et $\text{PbO--Al}_2\text{O}_3$

Définition des fonctions

GHSERAL

298,15-700: $-7976,15+137,093038*T-24,3671976*T*LN(T)$
 $-1,884662E-3*T**2-0,877664E-6*T**3+74092*T**(-1)$

700-933,47: $-11276,24+223,048446*T-38,5844296*T*LN(T)$
 $+18,531982E-3*T**2-5,764227E-6*T**3+74092*T**(-1)$

933,47-2900: $-11278,378+188,684153*T-31,748192*T*LN(T)-1230,524E25*T**(-9)$

GHSERBI

298,15-544,55: $-7817,776+128,418925*T-28,4096529*T*LN(T)$
 $+12,338888E-3*T**2-8,381598E-6*T**3$

544,55-800: $+30208,022-393,650351*T+51,8556592*T*LN(T)$
 $-75,311163E-3*T**2+13,499885E-6*T**3-3616168*T**(-1)$
 $+166,145E23*T**(-9)$

800-1200: $-11045,664+182,548971*T-35,9824*T*LN(T)$
 $+7,4266E-3*T**2-1,046E-6*T**3+166,145E23*T**(-9)$

1200-3000: $-7581,312+124,77144*T-27,196*T*LN(T)+166,145E23*T**(-9)$

GOBCC

298,15-1000: $+26519,13-25,503038*T-11,1355*T*LN(T)$
 $-5,098875E-3*T**2+0,661845833E-6*T**3-38365*T**(-1)$

1000-3300: $+23431,237+12,659879*T-16,8138*T*LN(T)$
 $-0,5957975E-3*T**2+0,006781E-6*T**3+262905*T**(-1)$

3300-6000: $+16013,272+31,259624*T-18,9536*T*LN(T)$
 $-0,425243E-3*T**2+0,010721E-6*T**3+4383200*T**(-1)$

GCORUND

298,15-600: $-1707351,298+448,021092*T-67,4804*T*LN(T)-67,47E-3*T**2$
 $+14,205433E-6*T**3+938780*T**(-1)$

600-1500: $-1724886,064+754,856573*T-116,258*T*LN(T)-7,2257E-3*T**2$
 $+0,278532E-6*T**3+2120700*T**(-1)$

1500-3000: $-1772163,194+1053,4548*T-156,058*T*LN(T)+7,09105E-3*T**2$
 $-0,629402E-6*T**3+12366650*T**(-1)$

GBI2O3A

298,15-6000: $-609970+656,5*T-118,5*T*LN(T)-9,1E-3*T**2+524285*T**(-1)$

GBI2O3D

298,15-6000: $-601060+854,6*T-149,7*T*LN(T)$

GALLIQ

298,15-700: $+3028,879+125,251171*T-24,3671976*T*LN(T)-1,884662E-3*T**2$
 $-0,877664E-6*T**3+74092*T**(-1)+79,337E-21*T**7$

700-933,47: $-271,21+211,206579*T-38,5844296*T*LN(T)+18,531982E-3*T**2$
 $-5,764227E-6*T**3+74092*T**(-1)+79,337E-21*T**7$

933,47-2900: $-795,996+177,430178*T-31,748192*T*LN(T)$

GAL2O3_L

298,15-600: $-1607850,798+405,559491*T-67,4804*T*LN(T)-67,47E-3*T**2$
 $+14,205433E-6*T**3+938780*T**(-1)$

600-1500: $-1625385,565+712,394972*T-116,258*T*LN(T)-7,2257E-3*T**2$
 $+0,278532E-6*T**3+2120700*T**(-1)$

1500-1912: $-1672662,694+1010,993199*T-156,058*T*LN(T)+7,09105E-3*T**2$
 $-0,629402E-6*T**3+12366650*T**(-1)$

1912-2327: $29178041,644-168360,926092*T+21987,1790959*T*LN(T)$
 $-6995,52951E-3*T**2+410,226192E-6*T**3-7988436178*T**(-1)$

2327-4000: $-1757702,051+1344,84833*T-192,464*T*LN(T)$

GHSERP

298,15-600,61: -7650,085+101,700244*T-24,5242231*T*LN(T)-3,65895E-3*T**2
-0,24395E-6*T**3

600,61-1200: -10531,095+154,243182*T-32,4913959*T*LN(T)+1,54613E-3*T**2
+805,448E23*T**(-9)

1200-2100: +4157,616+53,139072*T-18,9640637*T*LN(T)-2,882943E-3*T**2
+0,098144E-6*T**3-2696755*T**(-1)+805,448E23*T**(-9)

GPBLIQ

298,15-600,61: -2977,961+93,949561*T-24,5242231*T*LN(T)-3,65895E-3*T**2
-0,24395E-6*T**3-60,19E-20*T**7

600,61-1200: -5677,958+146,176046*T-32,4913959*T*LN(T)+1,54613E-3*T**2

1200-2100: +9010,753+45,071937*T-18,9640637*T*LN(T)-2,882943E-3*T**2
+0,098144E-6*T**3-2696755*T**(-1)

GPBOL

298,15-3000: -235043+250,4*T-46,2*T*LN(T)-0,008*T**2+225000*T**(-1)

GPBOM

298,15-3000: -232910+244,7*T-45,9*T*LN(T)-0,0067*T**2+178000*T**(-1)

GPBOLIQ

298,15-6000: -219210+360*T-65*T*LN(T)

FAL

298,15-3000: 320336,9044-25,5644442*T-20,7817*T*LN(T)
+1,03058E-06*T**2-3,17260E-10*T**3-26966,70*T**(-1)

3000-6000: 282936,4252+105,6865070*T-36,8720*T*LN(T)+3,07838E-03*T**2
-1,11184E-07*T**3+16231400,00*T**(-1)

FAL101

298,15-800: +59464,7268-29,5983532*T-27,3772*T*LN(T)
-8,70690E-03*T**2+1,3475967E-06*T**3+42904,85*T**(-1)

800-1600: 61555,2034-26,7942741*T-28,5617*T*LN(T)-3,45034E-03*T**2
-1,4328800E-07*T**3-437311,50*T**(-1)

1600-2800: 59571,9273-63,2917510*T-22,5467*T*LN(T)-9,24205E-03*T**2
+5,6621333E-07*T**3+1636865,00*T**(-1)

2800-6000: -26079,9673+348,7014244*T-75,3329*T*LN(T)+5,01180E-03*T**2
-1,4726983E-07*T**3+27223200,00*T**(-1)

FAL102

298,15-950: -205677,8249+100,8540871*T-50,3274*T*LN(T)
-1,02296E-02*T**2+1,6370000E-06*T**3+296382,50*T**(-1)

950-3550: -212721,8810+187,0939841*T-63,2050*T*LN(T)+4,59531E-04*T**2
-4,2149000E-08*T**3+1045890,00*T**(-1)

3550-6000: -183459,3499+88,2808550*T-51,1648*T*LN(T)-1,71669E-03*T**2
+3,0647500E-08*T**3-12145750,00*T**(-1)

FAL201

298,15-800: -147064,0158+81,0483268*T-49,2582*T*LN(T)-1,20614E-02*T**2
+2,14597E-06*T**3+130926,00*T**(-1)

800-6000: -153407,6999+166,0361373*T-62,1617*T*LN(T)-3,72899E-05*T**2
+1,19900E-09*T**3+738955,00*T**(-1)

FAL202

298,15-1150: -421194,6356+237,4895285*T-76,0489*T*LN(T)-5,59795E-03*T**2
+8,10090E-07*T**3+523995,00*T**(-1)

1150-6000: -425134,4521+285,1313165*T-83,1292*T*LN(T)-2,37545E-06*T**2
+6,95338E-11*T**3+945895,00*T**(-1)

FO1

298,15-2950: 243206,5793-20,7509234*T-21,0156*T*LN(T)+1,26871E-04*T**2
-1,23131E-08*T**3-42897,10*T**(-1)

2950-6000: 252301,6093-51,9746720*T-17,2119*T*LN(T)-5,41355E-04*T**2
+7,64520E-09*T**3-3973170,00*T**(-1)

FO2

298,15-1000: -6961,7391-51,0060761*T-22,2710*T*LN(T)-1,01978E-02*T**2
+1,3236917E-06*T**3-76730,00*T**(-1)

1000-3300: -13137,5252+25,3197591*T-33,6276*T*LN(T)-1,19160E-03*T**2
+1,3561117E-08*T**3+525810,00*T**(-1)

3300-6000: -27973,4555+62,5192491*T-37,9072*T*LN(T)-8,50485E-04*T**2
+2,1441000E-08*T**3+8766400,00*T**(-1)

FO3

298,15-600: 133771,6407-84,8605232*T-19,8314*T*LN(T)-3,92016E-02*T**2
+7,9072667E-06*T**3-11329,00*T**(-1)

600-1500: 120765,1485+120,1129580*T-51,8410*T*LN(T)-3,53983E-03*T**2
+3,2064000E-07*T**3+997135,00*T**(-1)

1500-6000: 115411,8455+164,6790780*T-58,0697*T*LN(T)-2,84399E-04*T**2
+5,9565000E-10*T**3+1878140,00*T**(-1)

F2631T

298,15-300: +202381,512-45,1884808*T-21,18792*T*LN(T)+3,652257E-04*T**2
-5,32526E-08*T**3+10130,16*T**(-1)

2300-5200: +231964,856-165,432591*T-6,199268*T*LN(T)-0,0027793295*T**2
+5,49905833E-08*T**3-10466545*T**(-1)

5200-10000: +115074,326+89,7083864*T-35,50452*T*LN(T)+4,1702055E-04*T**2
-8,48098E-09*T**3+75550050*T**(-1)

F2689T

298,15-2100: +113550,714+0,315492348*T-36,50641*T*LN(T)-2,63477E-04*T**2
+183135,5*T**(-1)

F2706T

298,15-1200: +207623,525-4,31566653*T-40,26392*T*LN(T)+0,003904568*T**2
-1,11360767E-06*T**3+63483,4*T**(-1)

1200-3200: +229591,228-207,107485*T-11,48617*T*LN(T)-0,01273371*T**2
+6,788145E-07*T**3-3055864*T**(-1)

3200-6000: +35480,3559+548,584889*T-105,5637*T*LN(T)+0,007721875*T**2
-1,61990383E-07*T**3+72824100*T**(-1)

F2715T

298,15-2100: +100370,653+69,4888262*T-57,1268*T*LN(T)-3,200335E-04*T**2
+300079,5*T**(-1)

F2713T

298,15-2100: +90767,929+119,221728*T-61,27603*T*LN(T)-3,24162E-04*T**2
+321198*T**(-1)

F2719T

298,15-2100: -51920,2828+207,247696*T-82,25531*T*LN(T)-2,92083E-04*T**2
+314294,5*T**(-1)

F2724T

298,15-2100: -258573,444+379,650905*T-106,6128*T*LN(T)-4,58525E-04*T**2
+650873*T**(-1)

F2734T

298,15-6000: +270937,105+22,0522266*T-58,48787*T*LN(T)+1,9872915E-04*T**2
-2,03095667E-08*T**3+27925,565*T**(-1)

F2736T

298,15-2100: -461577,938+612,464877*T-154,4911*T*LN(T)-0,001109629*T**2
+845565*T**(-1)

F2738T

298,15-2000: +211553,647+170,356566*T-84,41212*T*LN(T)+0,0012158155*T**2
-1,87920333E-07*T**3+88102,7*T**(-1)

2000-3700: +322535,739-314,205645*T-23,55246*T*LN(T)-0,01187992*T**2
+1,97795333E-07*T**3-35386160*T**(-1)

3700-6000: -10361,0639+439,726045*T-109,3443*T*LN(T)-0,0052421*T**2
+2,70246E-07*T**3+1,7491895E+08*T**(-1)

F2743T

298,15-2100: -885333,095+1049,3182*T-230,2349*T*LN(T)-8,15011E-04*T**2
+1299950,5*T**(-1)

F163T

298,15-4300: +323947,58-25,1480948*T-20,859*T*LN(T)+4,5665E-05*T**2
-3,942E-09*T**3-24275,5*T**(-1)
4300-8200: +342017,234-54,0526114*T-17,7891*T*LN(T)+6,822E-05*T**2
-1,91111667E-08*T**3-14782200*T**(-1)
8200-1000: +542396,07-411,214335*T+22,2419*T*LN(T)-0,00349619*T**2
+4,0491E-08*T**3-2,0366965E+08*T**(-1)

F578T

298,15-800: +68468,7356-29,708552*T-27,37717*T*LN(T)-0,008706905*T**2
+1,34759667E-06*T**3+42904,83*T**(-1)
800-1600: +70559,2235-26,9045572*T-28,56166*T*LN(T)-0,0034503355*T**2
-1,4328805E-07*T**3-437311,7*T**(-1)
1600-2800: +68575,8626-63,4014165*T-22,54674*T*LN(T)-0,009242035*T**2
+5,66213667E-07*T**3+1636864,5*T**(-1)
2800-6000: -17076,0658+348,591643*T-75,33292*T*LN(T)+0,005011805*T**2
-1,47269833E-07*T**3+27223195*T**(-1)

F588T

298,15-800: -200250,88+67,6442736*T-45,11105*T*LN(T)-0,016095035*T**2
+2,90117167E-06*T**3+212888,2*T**(-1)
800-3000: -208337,344+178,095443*T-61,93533*T*LN(T)-1,05714E-04*T**2
+3,98789667E-09*T**3+970284*T**(-1)

F624T

298,15-900: +496408,232+35,4797382*T-41,6397*T*LN(T)+0,00249636*T**2
-4,90507333E-07*T**3+85390,3*T**(-1)
900-2800: +497613,221+17,3681302*T-38,85476*T*LN(T)-2,249805E-04*T**2
-9,49003167E-09*T**3-5287,23*T**(-1)

F768T

298,15-800: -201660,825+80,9385369*T-49,25823*T*LN(T)-0,012061425*T**2
+2,14597333E-06*T**3+130925,75*T**(-1)
800-6000: -208004,473+165,926016*T-62,16169*T*LN(T)-3,72899E-05*T**2
+1,19899483E-09*T**3+738957*T**(-1)

F776T

298,15-600: -494047,79-72,1054899*T-23,89169*T*LN(T)-0,0621397*T**2
+1,29213783E-05*T**3+78100*T**(-1)
600-1500: -514422,654+254,039684*T-74,96724*T*LN(T)-0,0042506095*T**2
+4,18842167E-07*T**3+1628653,5*T**(-1)
1500-6000: -521272,731+311,4317*T-82,99675*T*LN(T)-2,4276615E-05*T**2
+7,14432E-10*T**3+2748177*T**(-1)

F802T

298,15-800: -575903,151+252,49861*T-82,26331*T*LN(T)-0,025448955*T**2
+4,17391E-06*T**3+366776,4*T**(-1)
800-6000: -591324,268+447,940009*T-111,611*T*LN(T)-1,2771895E-04*T**2
+4,43587833E-09*T**3+1918382*T**(-1)

F12657T

298,15-2950: +243206,494-20,8612587*T-21,01555*T*LN(T)+1,2687055E-04*T**2
-1,23131283E-08*T**3-42897,09*T**(-1)
2950-6000: +252301,423-52,0847281*T-17,21188*T*LN(T)-5,413565E-04*T**2
+7,64520667E-09*T**3-3973170,5*T**(-1)

F13839T

298,15-900: -6960,69252 -51,1831473*T-22,25862*T*LN(T)-0,01023867*T**2
+1,339947E-06*T**3-76749,55*T**(-1)
900-3700: -13136,0172+24,743296*T-33,55726*T*LN(T)-0,0012348985*T**2
+1,66943333E-08*T**3+539886*T**(-1)
3700-9600: +14154,6461-51,4854586*T-24,47978*T*LN(T)-0,002634759*T**2
+6,01544333E-08*T**3-15120935*T**(-1)
9600-18500: -314316,628+515,068037*T-87,56143*T*LN(T)+0,0025787245*T**2
-1,878765E-08*T**3+2,9052515E+08*T**(-1)
18500-20000: -108797,175+288,483019*T-63,737*T*LN(T)+0,0014375*T**2
-9E-09*T**3+0,25153895*T**(-1)

F13287T

298,15-700: +130696,944-37,9096651*T-27,58118*T*LN(T)-0,02763076*T**2
+4,60539333E-06*T**3+99530,45*T**(-1)
700-1300: +114760,623+176,626737*T-60,10286*T*LN(T)+0,00206456*T**2
-5,17486667E-07*T**3+1572175*T**(-1)
1300-2100: +49468,3958+710,094819*T-134,3696*T*LN(T)+0,039707355*T**2
-4,10457667E-06*T**3+12362250*T**(-1)
2100-2800: +866367,075-3566,80563*T+421,2001*T*LN(T)-0,1284109*T**2
+5,44768833E-06*T**3-2,1304835E+08*T**(-1)
2800-3500: +409416,383-1950,70834*T+223,4437*T*LN(T)-0,0922361*T**2
+4,306855E-06*T**3-21589870*T**(-1)
3500-4900: -1866338,6+6101,13383*T-764,8435*T*LN(T)+0,09852775*T**2
-2,59784667E-06*T**3+9,610855E+08*T**(-1)
4900-6000: +97590,043+890,798361*T-149,9608*T*LN(T)+0,01283575*T**2
-3,555105E-07*T**3-2,1699975E+08*T**(-1)

F13732T

298,15-1100: +188835,507-32,9195926*T-21,30643*T*LN(T)+6,551465E-04*T**2
-1,4308295E-07*T**3+9337,21*T**(-1)
1100-2000: +186417,546+1,1925361*T-26,43463*T*LN(T)+0,004836378*T**2
-7,36003167E-07*T**3+151170,2*T**(-1)
2000-3700: +284618,057-556,413056*T+46,90369*T*LN(T)-0,01960158*T**2
+7,96842E-07*T**3-24599010*T**(-1)
3700-5200: -79601,0582+672,214164*T-102,9479*T*LN(T)+0,007928075*T**2
-1,55617667E-07*T**3+1,4219575E+08*T**(-1)
5200-8200: -180900,472+937,376132*T-134,2151*T*LN(T)+0,01228287*T**2
-2,70638667E-07*T**3+2,0490225E+08*T**(-1)
8200-10000: +1427349,52-1723,55876*T+161,2387*T*LN(T)-0,011905435*T**2
+1,01633317E-07*T**3-1,440972E+09*T**(-1)

F13766T

298,15-1400: +294478,493-30,0067503*T-36,885*T*LN(T)-0,001044156*T**2
-1,93234833E-08*T**3-834,586*T**(-1)
1400-2300: +308511,945-91,1346139*T-29,46399*T*LN(T)-0,001186672*T**2
-2,884025E-07*T**3-3780887*T**(-1)
2300-3500: +400773,9-645,007872*T+43,76939*T*LN(T)-0,02616466*T**2
+1,27101733E-06*T**3-24494475*T**(-1)
3500-6000: -89794,022+1153,00625*T-178,0027*T*LN(T)+0,018362105*T**2
-4,039735E-07*T**3+1,7883455E+08*T**(-1)

GPROGAS

298,15-6000: -2710+F12686T

F12686T

298,15-1000: +57091,4835-12,9608905*T-33,41877*T*LN(T)-0,0034174485*T**2
+4,87887167E-07*T**3+119823,95*T**(-1)
1000-3000: +50999,6993+44,2651041*T-41,6039*T*LN(T)+0,001760351*T**2
-1,68793667E-07*T**3+1005370*T**(-1)
3000-5000: +146288,119-249,067564*T-6,518045*T*LN(T)-0,0033059825*T**2
-6,89833E-08*T**3-44351775*T**(-1)
5000-6000: +774304,19-1949,59558*T+194,7178*T*LN(T)-0,032009745*T**2
+6,99459333E-07*T**3-4,126524E+08*T**(-1)

Annexe 5 : Synthèse bibliographique sur la solution solide $\beta(ss)$ dans le système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$

L'étude structurale de la solution solide $\beta(ss)$ a fait l'objet de plusieurs discussions dans la littérature. A l'issue de leurs analyses par DRX à la température ambiante sur un monocristal synthétisée sous air à 625°C , Boivin *et al.* [1] ont suggéré que la structure de la phase $\beta(ss)$ est tétragonale (quadratique), et qu'elle présente néanmoins des pics supplémentaires non indexés, marqués « s », inhérents à sa structure. Un peu plus tard, en menant des analyses thermiques et de DRX à haute température et à l'ambiante, ils ont établi que la solution $\beta(ss)$ s'étend sur toute la gamme de composition allant de $x(\text{PbO}) = 0,52$ jusqu'à $x(\text{PbO}) = 0,68$ à une température de 600°C (Figure A5-F1) [2]. Biefeld et White [3] ont établi que la solution solide β connaît une transformation polymorphique suite à un refroidissement rapide, qui donne lieu à une forme métastable β_2 , dont la structure est tétragonale qui correspond à celle décrite par Boivin *et al.* [1]. De plus, en se basant sur des analyses DRX à haute température, ils ont montré que la solution solide $\beta(ss)$ possède une structure cubique centrée qui se forme à partir de $T \geq 590^\circ\text{C}$ pour $x(\text{PbO}) < (4:5)$ et $T \geq 583^\circ\text{C}$ pour $x(\text{PbO}) > (4:5)$. D'après Biefeld *et al.* cette phase est stable à 600°C de part et d'autre du composé (4:5) (Figure A5-F2). Bien que des données cristallographiques aient été collectées sur ce composé, sa structure n'a pas été déterminée. Il a été obtenu sous air par un refroidissement lent à partir de $\beta(ss)$ s'accompagnant de la formation de Pb_3O_4 . Il a été formé sous une atmosphère réduite d'azote à 500°C pendant 24 h. Par ailleurs, une trempe sous air de β conduit à former une phase métastable ayant une structure tétragonale similaire à β_2 obtenue par Boivin *et al.* [1]. La structure qui correspond le mieux à la phase expérimentale β' obtenue à l'issue de notre travail est la phase métastable décrite par Vikhreva *et al.* [4]. Elle a été obtenue pour deux compositions correspondant aux stœchiométries $4\text{Bi}_2\text{O}_3:5\text{PbO}$ et $4\text{Bi}_2\text{O}_3:6\text{PbO}$, après un recuit à 600°C pendant 200 h (formant la solution solide cubique $\beta(ss)$), suivi d'une trempe sous air. Sa structure est orthorhombique issue d'une superstructure tétragonale qui tient compte de la présence des certains pics non indexés par une maille tétragonale.

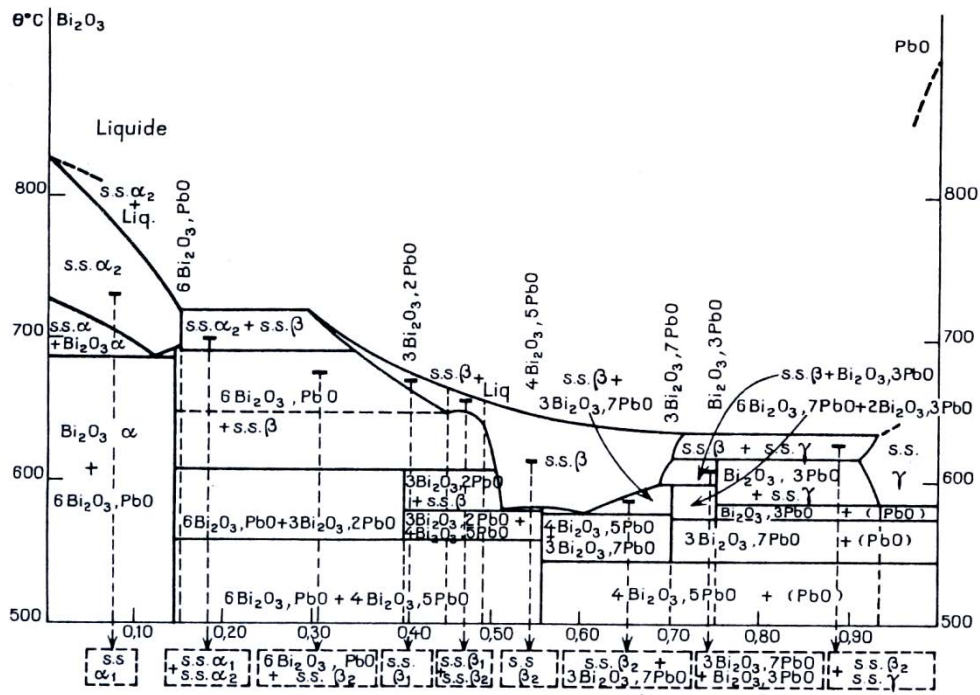


Figure A5-F1 : Diagramme d'équilibres de phases Bi₂O₃-PbO d'après Boivin *et al.* [2]

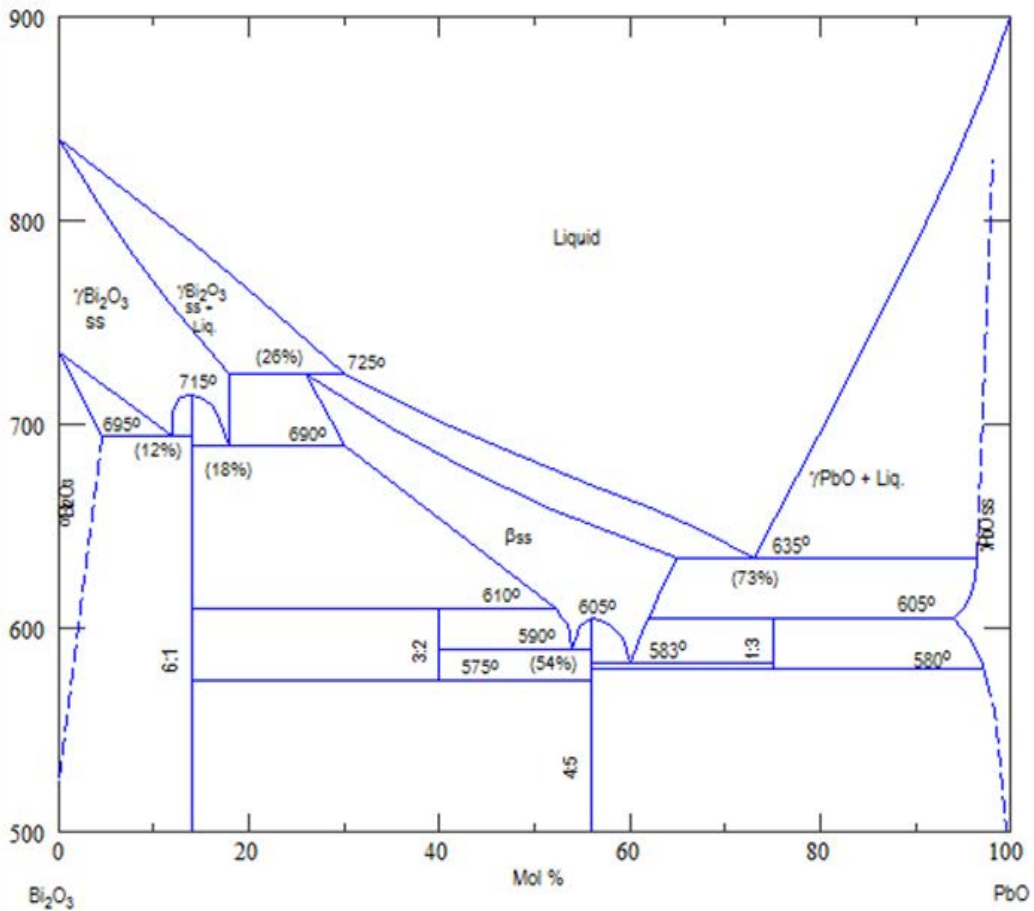


Figure A5-F2 : Diagramme d'équilibres de phases Bi₂O₃-PbO d'après Biefeld et White [3]

Tableau A5-T1 : Données issues de la littérature relatives aux phases ayant la structure la plus proche de la phase métastable β' obtenue expérimentalement

Réf.	Techniques expérimentales	Phases obtenues	Structure	Conditions d'obtention	Comparaison avec la phase observée dans la présente étude
[1,2]	Mélanges $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{PbO}$ sous air ; ATD, DRX à haute température	Solution solide β_2	Quadratique (tétragonale), avec des pics supplémentaires non indexés ; Pour $x(\text{PbO}) = 0,60$: $a = 4,026\text{\AA}$; $c = 5,077\text{\AA}$	Sous air, par refroidissement à partir de la solution solide β stable à 600°C et pour un domaine de composition $x(\text{PbO})=0,50 - 0,70$	Très similaire mais n'indexe pas entièrement tous les pics de la phase constatée
[4]	Mélanges $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{PbO}$ de composition (4:5) et (4:6) ; DRX à l'ambiante et à haute température, TG/ATD	Phase métastable	Tétragonale, avec des pics supplémentaires indiquant la présence d'une superstructure, conduisant à une réduction de symétrie. La structure finale proposée est orthorhombique obtenue par une transformation de la maille en passant par une maille hexagonale.	Recuit à 600°C pendant 200 h donnant lieu à une solution solide $\beta(\text{ss})$ cubique, suivi d'un refroidissement rapide.	(JCPDS # 00-048-0882) Correspond, pour les positions et intensités de tous les pics, avec un léger décalage pour certains pics
[5]	Mélanges $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{PbO}$ entre 200 et 640°C ; DRX, DSC, Raman, MET	β_2	Tétragonale, $a = b = 4,0417\text{\AA}$ et $c = 5,0146\text{\AA}$ avec des pics supplémentaires (superstructure)	Mélanges $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{PbO}$ Recuit à 620°C pendant 70 h donnant lieu à β , suivi d'une trempe sous air	Correspond à la phase observée
[6]	Mélanges de $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{PbO}$; DRX à l'ambiante	$\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}(4:5)$	Tétragonale, $a = 4,0434\text{\AA}$; $c = 5,0178$; Groupe d'espace $P4/nmm$ (129)	recuit à 620°C pendant 72 heures	(JCPDS # 00-041-0405) Le diffractogramme correspond à celui de la phase expérimentale. Cependant, des pics supplémentaires dans celle-ci restent non indexés

Tableau A5-T2 : Données cristallographiques de la phase métastable β' obtenue expérimentalement (éch. #8) et de la phase métastable orthorhombique obtenue par [4] pour une composition initiale $\text{Bi}_8\text{Pb}_6\text{O}_{18}$

Phase expérimentale β' (éch. #8)			$\text{Bi}_8\text{Pb}_6\text{O}_{18}$ (# 00-048-0882)					
2-Théta (°)	d (Å)	Intensité %	2-Théta (°)	d (Å)	h	k	l	Intensité %
17,548	5,050	28,3	17,641	5,023	0	0	3	20
27,061	3,292	4,2	27,221	3,273	0	3	4	5
27,856	3,200	4,1	27,782	3,209	3	2	2	5
28,29	3,152	100	28,382	3,142	2	0	4	100
31,344	2,852	24	31,422	2,845	4	0	0	26
32,468	2,754	1,4	32,621	2,743	0	3	5	2
35,517	2,525	84,9	35,701	2,513	2	7	0	59
36,161	2,482	1,2	36,202	2,479	4	0	3	3
38,233	2,352	2,1	38,181	2,355	3	6	2	3
41,941	2,152	1,7	41,942	2,152	5	3	0	2
42,194	2,140	4,7	42,302	2,135	1	9	0	4
44,917	2,016	7,3	45,002	2,013	2	9	1	7
46,188	1,964	1,2	46,105	1,967	1	9	3	1
48,091	1,890	18,8	48,223	1,886	4	0	6	18
48,745	1,867	1,3	49,082	1,855	4	7	3	1
50,214	1,815	0,5	50,262	1,814	0	3	8	1
52,721	1,735	2,1	52,824	1,732	0	11	2	3
52,871	1,730	2,1	53,002	1,726	2	3	8	3
53,938	1,698	11,7	54,032	1,696	6	0	4	11
54,458	1,683	5,2	54,653	1,678	0	0	9	4
56,85	1,618	0,9	56,883	1,617	0	8	7	1
57,25	1,608	1,1	57,203	1,609	0	11	4	2
58,543	1,575	5,1	58,703	1,571	4	9	4	6
59,441	1,554	11,4	59,625	1,549	1	7	8	13
62,329	1,488	0,4	62,681	1,481	4	11	2	1
63,365	1,467	1,5	63,420	1,465	1	13	2	1
64,196	1,450	2	64,423	1,445	4	0	9	2
64,833	1,437	0,7	-	-	-	-	-	-
65,454	1,425	1,2	65,506	1,424	8	0	0	1
72,742	1,299	1,3	72,863	1,297	1	15	0	1
73,175	1,292	0,6	-	-	-	-	-	-
74,358	1,275	0,7	74,425	1,274	7	3	7	1
75,192	1,263	1,9	75,466	1,259	5	0	#	2
76,772	1,240	1,2	76,926	1,238	4	14	2	1
77,455	1,231	2,4	77,707	1,228	1	13	7	2
79,457	1,205	1,4	-	-	-	-	-	-
83,685	1,155	1,5	84,009	1,151	4	0	#	2

Références bibliographiques relatives à l'annexe 5

- [1] J-C. Boivin, D. Thomas, G. Tridot, G. Champetier, C.R. Acad. Sc. Paris, 268 (1969) Série C, 1149 - 1151.
- [2] J-C. Boivin, G. Tridot, G. Champetier, C.R. Acad. Sc. Paris, 278 (1974) Série C, 865 - 867.
- [3] R.M. Biefeld, S.S. White, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 64, 3 (1981) 182 - 184.
- [4] O.A. Vikhreva, I.N. Dubrovina, A.M. Yankin, V.F. Balakirev, Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 38, 7 (1993) 1127 - 1130.
- [5] M. Santarosa, L. Righi, M. Gemmi, A. Speghini, A. Migliori, G. Calestani, M. Bettinelli, Journal of Solid State Chemistry 144 (1999) 255 - 262.
- [6] Wetzel, W. Eysel, Mineral.-Petrographisches Institut, Universitaet Heidelberg, FRG., ICDD Grant-in-Aid (1990).

Summary

This research work takes part in a global project dealing with the corrosion of T91 martensitic steel by the liquid bismuth-lead (LBE) in the spallation target used in Accelerator Driven Systems (ADS). A previous study [Diop, Thesis work 2008] satisfied the first objectives consisting in corrosion process study and the development of protective coatings based on aluminum or chromium. In order to predict the formation of corrosion products of coated steel by LBE, a thermodynamic study of the complex system Pb-Bi-(Hg)-Fe-(Al,Cr)-O is fundamental. It has been initiated by complete investigation on the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ and $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$ sub-systems followed by a partial exploration of the isothermal section of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$ at 600°C in air. The present work is a contribution to the thermodynamic study of the global complex system, and was focused on $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$ followed by the isothermal sections at 600°C of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$. The investigation of phase equilibria was first done in air, then a new protocol was set up that ensured the stabilization of bismuth, iron and lead oxidation states to “+3” and “+2” respectively in a low oxygen pressure by mean of selected buffers. Therefore, stability domains of phases in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$ above 600°C were identified, and a modeling on both of the systems was performed according to Calphad approach. Regarding the section $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$, several phase equilibrium domains were revealed despite the alumina slow reactivity. In air, phases containing Bi^{+5} and Pb^{+4} are formed and therefore should be excluded from the system, while new equilibria are observed under low oxygen pressure, especially due to two new ternary discovered compounds. In addition, a new ternary sillenite-type phase formed with all of the four elements Bi, Pb and Al and O was observed for the first time. Two phase diagrams are suggested resulting from both of the studies in air and low O_2 atmosphere. Considering the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$ section, new answers about phase equilibria were brought in air, especially the discovery of a ternary sillenite containing the four elements Bi, Pb, Fe and O, and the new phase BiPbFeO_4 was confirmed and structurally investigated for the first time. Two different phase diagrams are suggested depending on O_2 atmosphere. The resulting phase equilibria comprehension is useful to predict the formation and stability of products involved in the coated T91 (or non-coated) corrosion process by LBE.

Keywords : ADS, Spallation target, T91 steel, Coatings, Thermodynamic modeling, CALPHAD, Phase equilibria diagram, Sillénite.

Résumé

Le présent travail de recherche s'inscrit dans un projet global qui a pour but de remédier à la problématique de corrosion de l'acier de structure T91 par le mélange liquide de plomb-bismuth (LBE, 55 % massique en Bi) de la cible de spallation dans les réacteurs ADS (Accelerator Driven Systems). Lors de la thèse d'I. Diop, une partie des objectifs a été satisfaite [Diop, Thèse 2008] concernant l'étude du processus de corrosion du T91 par le LBE et le développement de revêtements protecteurs à base d'aluminium et de chrome pour le T91. Afin de prévoir la résistance à la corrosion de l'acier revêtu par le LBE, l'étude thermodynamique du système complexe Pb-Bi-(Hg)-Fe-(Al,Cr)-O s'est avérée indispensable. Elle a été initiée par l'étude expérimentale et la modélisation des sous-systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, $\text{PbO-Fe}_2\text{O}_3$, et par la détermination des équilibres entre phases de la section $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$ à 600°C sous air. Le présent travail qui est une contribution à l'étude thermodynamique du système complexe, a été consacré à l'exploration des systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$ et des sections $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$ à 600°C . Le travail expérimental a été conduit dans un premier temps sous air, puis selon un nouveau protocole qui garantit la stabilisation des éléments Bi, Fe et Pb dans leurs degrés d'oxydation « +3 » et « +2 » respectivement sous une faible pression d'oxygène grâce à l'usage de tampons. Ainsi, les domaines d'équilibres dans les systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$ au-delà de 600°C ont été identifiés, puis les deux systèmes ont été modélisés selon l'approche Calphad. S'agissant de la section isotherme de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$, plusieurs domaines d'équilibres ont été révélés malgré la faible réactivité de l'alumine. Une sillénite formant une solution solide composée des quatre éléments Bi, Pb, Al et O a été constatée pour la première fois. Deux versions de diagrammes d'équilibres sont proposées illustrant les domaines constatés sous air puis sous une faible pression d'oxygène. Quant à la section $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-Fe}_2\text{O}_3$, elle a été complétée avec l'apport de nouveaux résultats relatifs à la présence d'une sillénite formant une solution solide composée des quatre éléments Bi, Pb, Fe et O, ainsi que la confirmation de l'existence de la phase ternaire BiPbFeO_4 . Sa caractérisation structurale a été entreprise. Deux versions de diagrammes sont également proposées en fonction de la pression d' O_2 . Les résultats de ces études permettent de prédire les produits de corrosion de l'acier T91 revêtu (ou non) par le liquide plomb-bismuth, et de confirmer les résultats des tests d'immersion conduits auparavant par Diop.

Mots-clés : ADS, Cible de spallation, Acier T91, Revêtements, Modélisation thermodynamique, CALPHAD, Diagramme d'équilibres de phases, Sillénite.