

Contribution à l'étude expérimentale du système ternaire Bi-Cu-I : Description du triangle CuI-BiI₃-I

Z. Bahari^{a,b}, F. Thévet^a, J. Rivet^a, J. Dugué^a

^a Laboratoire de chimie physique et minérale,
Faculté des sciences pharmaceutiques et biologiques,
Université Paris Descartes, 4 avenue de l'Observatoire, 75006 Paris, France
jerome.dugue@parisdescartes.fr

^b Laboratoire de chimie du solide minéral, Faculté des sciences,
Université Mohamed 1^{er}, Route Sidi Maâfa, B.P. 524, Oujda, Maroc
zh.bahari@hotmail.fr

Abstract

The phase diagram of the CuI-BiI₃-I system was studied by DTA, XRD and metallography methods. With the exception of the two known compounds Cu₂BiI₅ and CuBiI₄, no other ternary phases are identified. The eutectic valleys are drawn, and the nature and the location of the three ternary invariant points are given: one peritectic point, one transitory peritectic point and one eutectic point.

Mots-clefs :

Bismuth, cuivre, iode, diagramme ternaire

1 INTRODUCTION

Cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux de notre laboratoire consacrés à l'étude des iodures métalliques. Nous avons publié antérieurement la description des systèmes formés par l'iodure cuivreux CuI et les iodures des éléments de la colonne 12 (Zn, Cd, Hg) [1, 2, 3]. Dans le cas du bismuth, nous avons déjà décrit le système CuI-BiI₃ [4] et la structure cristalline du composé CuBiI₄ [5].

Dans le présent travail, nous proposons la description complète du diagramme de phases du triangle CuI-BiI₃-I dans lequel nous avons mis en évidence l'existence de trois invariants ternaires.

2 PARTIE EXPÉRIMENTALE

Pour l'identification et la vérification des phases en présence, les échantillons préparés sont analysés par radiocristallographie, avec la radiation K α du cuivre, sur une chambre de Guinier-de Wolff à température ordinaire et sur une chambre de Guinier-Lenné à température variable, dans un domaine de température compris entre 250°C et 450°C.

L'analyse thermique des échantillons (ATD) est réalisée à l'aide d'un appareil Netzsch associé à un enregistreur Nanorac Sefram. La vitesse de montée en température est de 5 K.mn⁻¹, vitesse à laquelle les températures des accidents thermiques sont aisément mesurables.

L'examen métallographique est effectué sur des échantillons refroidis lentement ou trempés.

3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le système binaire Cu-Bi présente un diagramme de phases très simple avec un eutectique dégénéré sur le côté bismuth (99.5 at.% Bi) [6, 7]. L'étude de quelques échantillons choisis dans le binaire Cu-Bi a confirmé l'allure

générale donnée dans les travaux antérieurs avec une légère différence en température pour l'eutectique et le liquidus (Figure 1).

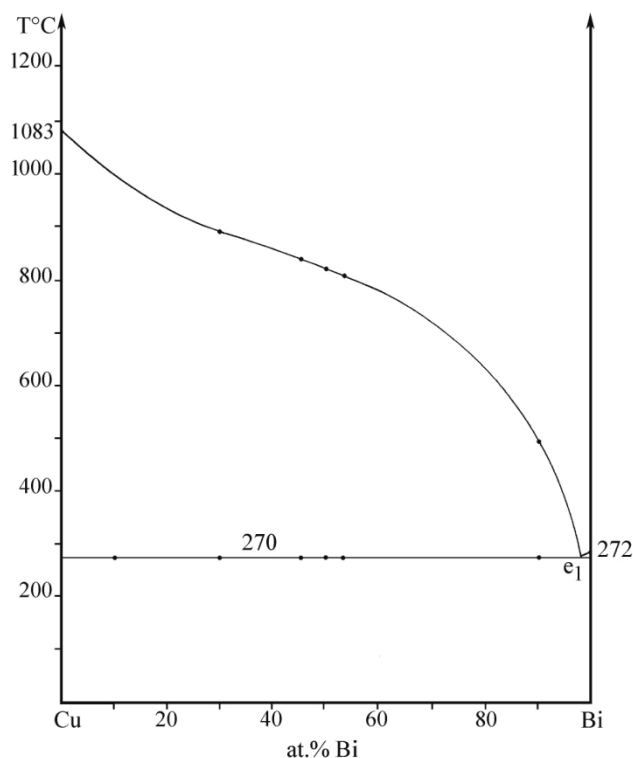


Figure 1 : Diagramme de phases binaire Cu-Bi.

Nous avons repris l'étude du binaire Bi-I (Figure 2). Il renferme deux composés définis : BiI_3 à fusion congruente

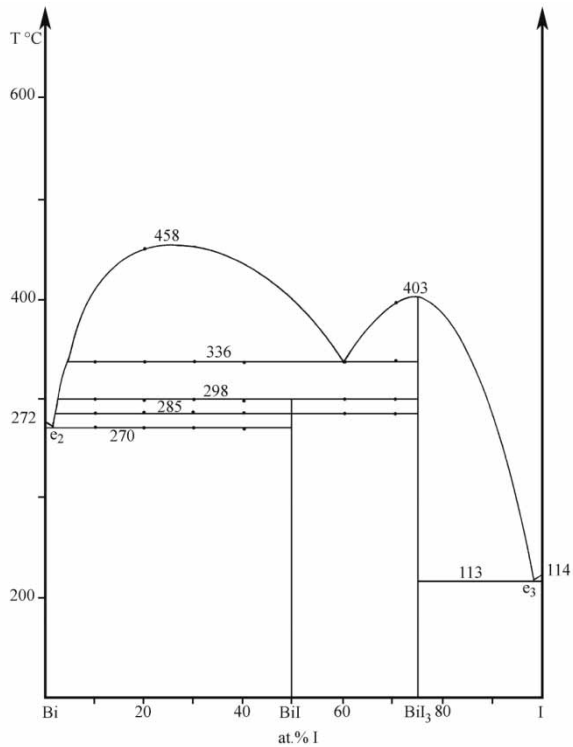


Figure 2 : Diagramme de phases binaire Bi-I.

(403°C) et BiI à décomposition péritectique (298°C) présentant une transition de phases à 285°C. Le diagramme renferme également un palier eutectique à chaque extrémité, l'un à 270°C et l'autre à 113°C. La Figure 2 montre aussi l'existence d'un palier monotectique à 336°C correspondant à une démixtion liquide-liquide fermée avec un maximum à 458°C pour la composition de 25 at.% I.

Le troisième binaire Cu-I est donné sur la Figure 3. Notre étude montre l'existence d'un composé défini CuI qui présente un domaine d'homogénéité et deux transitions de phases, l'une à 370/390°C et l'autre à 402/420°C. Le composé CuI fond de façon congruente à 600°C. Le diagramme renferme deux eutectiques, l'un à 584°C et l'autre, dégénéré sur le côté iode, à 114°C ainsi qu'une démixtion liquide-liquide du côté riche en cuivre avec un palier monotectique à la température de 1078 °C.

Le premier travail effectué sur le ternaire Bi-Cu-I est l'étude de la section Cu_2BiI_5 [4]. Deux composés ternaires existent : Cu_2BiI_5 (phase A), stable entre 298°C et 420°C, et CuBiI_4 (phase B), stable entre 276°C et 386°C.

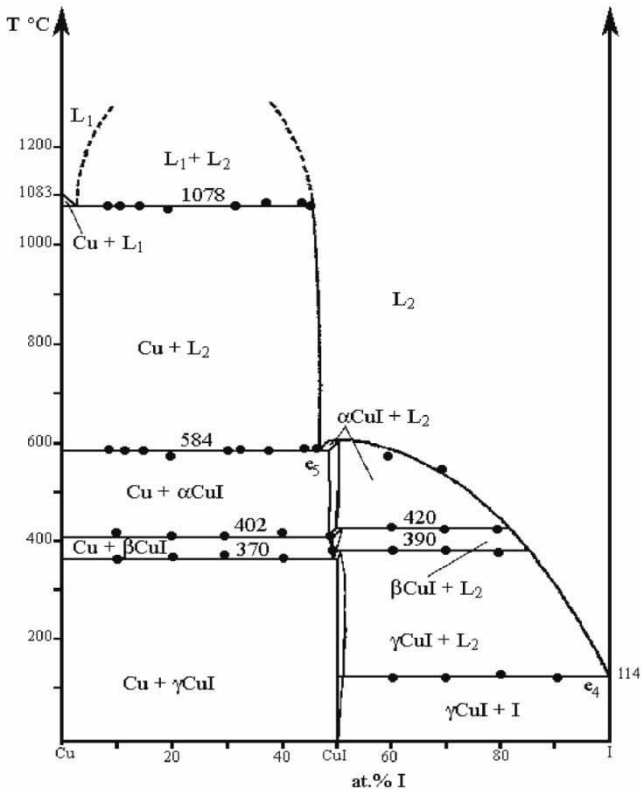


Figure 3 : Diagramme de phases binaire Cu-I.

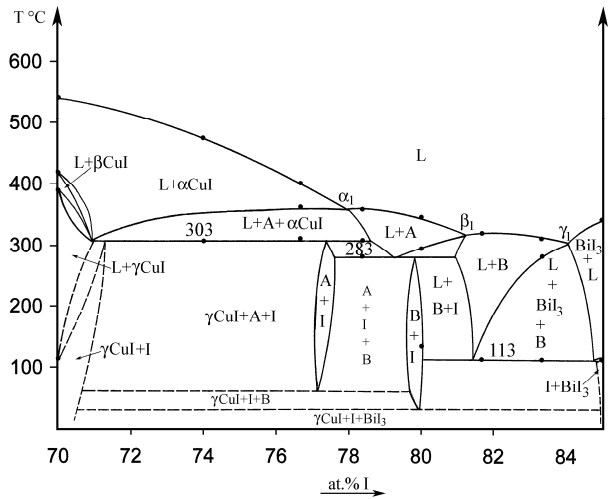


Figure 4 : Coupe $\text{Cu}_{0,40}\text{I}_{0,60}\text{-Bi}_{0,20}\text{I}_{0,80}$.

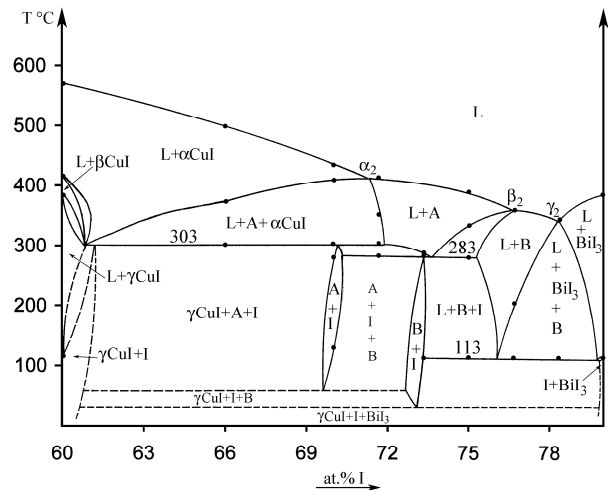


Figure 5 : Coupe $\text{Cu}_{0,30}\text{I}_{0,70}\text{-Bi}_{0,15}\text{I}_{0,85}$.

L'étude du sous-ternaire CuI-BiI₃-I révèle l'existence de trois invariants ternaires : un péritectique P₁ (303°C), un péritectique transitoire U₁ (283°C) et un eutectique E₁ (113°C), localisés au voisinage du sommet iode. Deux sections isopléthiques (Figures 4 et 5) ont servi à déterminer les températures de ces trois invariants ternaires.

La Figure 6 montre la triangulation du sous-ternaire et le tracé des vallées.

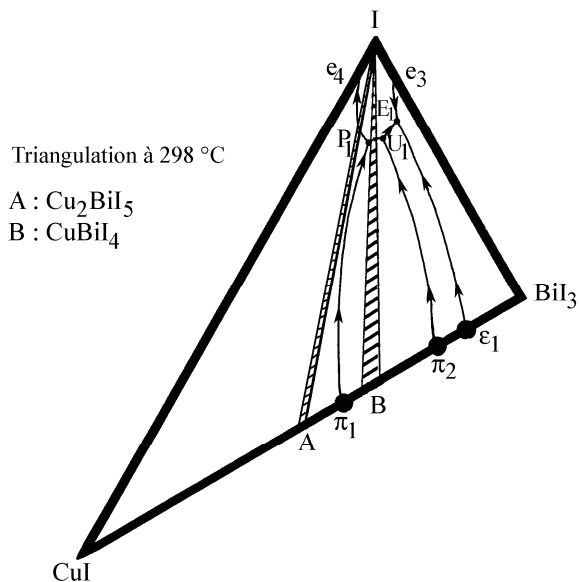


Figure 6 : Diagramme de phases du triangle CuI-BiI₃-I.

L'étude du reste du ternaire (quadrilatère Cu-CuI-BiI₃-Bi) est en cours.

4 RÉFÉRENCES

[1] Fourcroy, P.-H., Thévet, F., Rivet, J., 1987, Contribution à l'étude du système formé par l'iodure cuivreux et l'iodure de zinc, C. R. Acad. Sci. Paris, 305, série II, 1069-1072.
 [2] Fourcroy, P.-H., Thévet, F., Rivet, J., 1988, Contribution à l'étude du système formé par l'iodure cuivreux et l'iodure de cadmium, C. R. Acad. Sci. Paris, 307, série II, 1181-1184.
 [3] Fourcroy, P.-H., Thévet, F., Rivet, J., 1989, Contribution à l'étude du système formé par l'iodure cuivreux et l'iodure mercurique, C. R. Acad. Sci. Paris, 309, série II, 871-874.
 [4] Fourcroy, P.-H., Thévet, F., Rivet, J., Carré, D., 1990, Contribution à l'étude du système formé par l'iodure cuivreux et le triiodure de bismuth, C. R. Acad. Sci. Paris, 311, série II, 631-635.
 [5] Fourcroy, P.-H., Carré, D., Thévet, F., Rivet, J., 1991, Structure du tétraiodure de cuivre(I) et de bismuth(III), Acta Cryst., C47, 2023-2025.
 [6] Nathans, M.W., Leider, M., 1962, Studies on bismuth alloys.1. Liquidus curves of bismuth-copper, bismuth-silver, and bismuth-gold systems, J. Phys. Chem., 62, 2012-2015.
 [7] Chakrabarti, D.J., Laughlin, D.E., 1984, The Bi-Cu (Bismuth-Copper) System, Bull. Alloy Phase Diagrams, 5, 1481-55.