



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**EQUILIBRIO DE FASES EN
EL SISTEMA $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-}$
 CuO A 800°C Y A 1300°C**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA INORGANICA)

PRESENTA LA MAESTRA EN CIENCIAS
MA. DE LOURDES CHAVEZ GARCIA

Diciembre, 1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

Resumen	1
Summary	3
Introduction	4
Objetivos	6
Antecedentes	6
Bi ₂ O ₃	7
Bi ₂ O ₃ -CaO	7
Bi ₂ O ₃ -SrO	9
SrO-CaO	10
Bi ₂ O ₃ -CuO	11
CaO-CuO	11
SrO-CuO	11
Bi ₂ O ₃ -SrO-CaO	12
Bi ₂ O ₃ -SrO-CuO	12
Bi ₂ O ₃ -CaO-CuO	13
SrO-CaO-CuO	13
Bi ₂ O ₃ -SrO-CaO-CuO	15
Experimental	17
Resultados y discusión	23
Relaciones de compatibilidad de fases	29
BiO _{1.5} -SrO-CaO-CuO a 800°C	29
BiO _{1.5} -SrO-CaO	29
BiO _{1.5} -SrO-CuO	32
BiO _{1.5} -CaO-CuO	33
SrO-CaO-CuO	34
BiO _{1.5} -SrO-CaO-CuO	35
βBi ₂ O _{3ss1} -βBi ₂ O _{3ss2} -CuO	35
βBi ₂ O _{3SrCass} -Bi ₂ SrO ₄ -CuO	36
βBi ₂ O _{3Cass} -Bi ₂ CaO ₄ -CuO	36
Bi ₂ SrO ₄ -γ _{ss} -CuO	38
βBi ₂ O _{3SrCass} -γ _{ss} -Bi ₂ SrO ₄ -CuO	39
βBi ₂ O _{3SrCass} -γ _{ss} -Bi ₂ CaO ₄ -CuO	39
βBi ₂ O _{3SrCass} -γ _{ss} -CuO	41
γ _{ss} -8250-2201-CuO	41
8250-2201-2212-CuO	42
8250-2201-2212-9.11.5.0	43
2201-2212-Sr ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁ -CuO	45
2201-2212-9.11.5.0-Sr ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁	45
9.11.5.0-Ca ₂ CuO ₃ -Bi ₂ Sr ₆ O ₉ -CuO	46
2212-9.11.5.0-Ca ₂ CuO ₃ -Sr ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁	46
9.11.5.0-Ca ₂ CuO ₃ -SrCuO ₂ -Sr ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁	48

9.11.5.0-Ca ₂ CuO ₃ -Sr ₂ CuO ₃ -SrCuO ₂	48
2212-Ca ₂ CuO ₃ -Sr ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁ -CuO	49
Bi ₂ Sr ₆ O ₉ -(Sr,Ca)O-Sr ₂ CuO ₃ -Ca ₂ CuO ₃	49
9.11.5.0-Ca ₂ CuO ₃ -Bi ₂ Sr ₆ O ₉ -Sr ₂ CuO ₃	50
8250-9.11.5.0-2212-Ca ₂ CuO ₃	50
8250-9.11.5.0-Ca ₂ CuO ₃ -CaO	52
9.11.5.0-2201-Sr ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁ -SrCuO ₂	53
8250-9.11.5.0-2201-Bi ₂ Sr ₆ O ₉	53
Bi ₂ Sr ₆ O ₉ -8250-γ ₈₈ -2201	54
BiO _{1.5} -SrO-CaO-CuO a 1300°C	55
βBi ₂ O _{3es}	55
βBi ₂ O _{3Sr88} -γ ₈₈ -Bi ₂ SrO ₄ -líquido	56
βBi ₂ O _{3Sr88} -γ ₈₈ -líquido	57
βBi ₂ O _{3Ca88} -líquido	57
2201-líquido	58
2201-CaO-líquido	58
2201-Ca ₂ CuO ₃ -CaO-líquido	58
2201-2212-Ca ₂ CuO ₃ -líquido	59
9.11.5.0-líquido	59
2201-9.11.5.0-líquido	61
9.11.5.0-CaO-líquido	61
CaO-líquido y (SrCa)O-líquido	61
Propiedades	
Solución Sólida βBi ₂ O _{3es}	62
Conductividad Iónica	69
Conclusiones	71
Bibliografía	77

FIGURAS

1 Sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ indicando los principales compuestos a 800°C	18
2 Composiciones base seleccionadas en el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO}$	18
3 Relaciones de compatibilidad en el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO}$ a 800°C	32
4 Líneas de compatibilidad en el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CuO}$	33
5 Compatibilidades en el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-CaO-CuO}$	36
6 Sistema SrO-CaO-CuO	37
7 Tetraedro de compatibilidad $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{ss}1}\text{-}\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{ss}2}\text{-CuO}$	36
8 Relaciones de compatibilidad $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{ss}}\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-CuO}$	37
9 Equilibrio $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{ss}}\text{-Bi}_2\text{CaO}_4\text{-CuO}$	37
10 Tetraedro de compatibilidad $\text{Bi}_2\text{SrO}_4\text{-}\gamma_{\text{ss}}\text{-CuO}$	38
11 Compatibilidad $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrC}\text{ss}}\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-}\gamma_{\text{ss}}\text{-CuO}$	39
12 Compatibilidad $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrC}\text{ss}}\text{-Bi}_2\text{CaO}_4\text{-}\gamma_{\text{ss}}\text{-CuO}$	40
13 Compatibilidad $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrC}\text{ss}}\text{-}\gamma_{\text{ss}}\text{-CuO}$	40
14 Relaciones de compatibilidad $\gamma_{\text{ss}}\text{-8250-2201-2212-CuO}$	42
15 Relaciones de equilibrio 8250-2201-2212-CuO	43
16 Tetraedro de compatibilidad 8250-2201-2212-9.11.5.0	44
17 Tetraedro de compatibilidad 2201-2212- $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-CuO}$	44
18 Compatibilidad 2201-2212-9.11.5.0- $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	45
19 Compatibilidad 9.11.5.0- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	46
20 Compatibilidad 2212-9.11.5.0- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	47
21 Equilibrio 9.11.5.0- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-SrCuO}_2\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	47
22 Sistema 9.11.5.0- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-SrCuO}_2\text{-Sr}_2\text{CuO}_3$	48
23 Equilibrio 2212- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-CuO}$	49
24 Compatibilidad $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{(Sr,Ca)O-Sr}_2\text{CuO}_3\text{-Ca}_2\text{CuO}_3$	50
25 Equilibrio 9.11.5.0- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-Sr}_2\text{CuO}_3$	51
26 Sistema 8250-9.11.5.0-2212- Ca_2CuO_3	51
27 Sistema 8250-9.11.5.0- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-CaO}$	52
28 Compatibilidad 9.11.5.0-2201- $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-SrCuO}_2$	53
29 Equilibrio 8250-9.11.5.0-2201- $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$	54
30 Tetraedro de compatibilidad $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-8250-}\gamma_{\text{ss}}\text{-2201}$	55
31 Asociación metaestable de $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrC}\text{ss}}\text{-}\gamma_{\text{ss}}\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-líquido}$ a 1300°C	56
32 Asociación metaestable de enfriamiento $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrC}\text{ss}}\text{-}\gamma_{\text{ss}}\text{-líquido}$	57
33 Asociación metaestable de enfriamiento 2201- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-CaO-líquido}$	59
34 Asociación metaestable de enfriamiento 2201-2212- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-líquido}$	60
35 Asociación metaestable de enfriamiento 9.11.5.0-2201- líquido	60
36 Asociación (SrCa)O-líquido y CaO-líquido	61

TABLAS

I Composiciones seleccionadas en el sistema $\text{BiO}_{1,5}\text{-SrO-CaO-CuO}$	20
II Composición de fases de mezclas seleccionadas en el sistema $\text{BiO}_{1,5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ a 800°C	23
III Composición de fases de mezclas seleccionadas en el sistema $\text{BiO}_{1,5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ a 1300°C	26
IV Relaciones de compatibilidad binarias a 800°C en el sistema $\text{BiO}_{1,5}\text{-SrO-CaO-CuO}$	30
V Datos de difracción de rayos X de $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{ss}}$ romboédrica	64
VI Datos de difracción de rayos X de $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{ss}}$ cúbica	66
VII Parámetros de la celda unitaria de $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{ss}}$	67
VIII Vibraciones de absorción infrarroja de $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{ss}}$	68
IX Factor de grupo de modos ópticos de $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{ss}}$	68
X Conductividad iónica de composiciones seleccionadas de $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{ss}}$	69
XI Relaciones cuaternarias de compatibilidad en el sistema $\text{BiO}_{1,5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ a 800°C	71

RESUMEN

El sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ presenta a 800°C las siguientes diez y nueve nuevas relaciones de compatibilidad, producto de esta investigación, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{0.5}\text{-}\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{0.5}\text{-CuO}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-CuO}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{-Bi}_2\text{CaO}_4\text{-CuO}$, $\text{Bi}_2\text{SrO}_4\text{-}\gamma_{\text{Sr}}\text{-CuO}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{-}\gamma_{\text{Sr}}\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-CuO}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{-Bi}_2\text{CaO}_4\text{-}\gamma_{\text{Sr}}\text{-CuO}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{-}\gamma_{\text{Sr}}\text{-CuO}$, $\gamma_{\text{Sr}}\text{-8250-2201-CuO}$, $8250\text{-2201-2212-9.11.5.0}$, $9.11.5.0\text{-Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-CaO}$, $9.11.5.0\text{-Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-SrCuO}_2$, $9.11.5.0\text{-Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Sr}_2\text{CuO}_3\text{-SrCuO}_2$, $2212\text{-Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-CuO}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-(SrCa)O-Sr}_2\text{CuO}_3\text{-Ca}_2\text{CuO}_3$, $9.11.5.0\text{-Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-Sr}_2\text{CuO}_3$, $8250\text{-9.11.5.0-2212-Ca}_2\text{CuO}_3$, $8250\text{-9.11.5.0-Ca}_2\text{CuO}_3\text{-CaO}$, $8250\text{-9.11.5.0-2201-Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$ y $8250\text{-}\gamma_{\text{Sr}}\text{-2201-Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$. La investigación demuestra la invalidez de las relaciones de compatibilidad $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{0.5}\text{-2201}$, $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-CaO}$, $\text{SrCuO}_2\text{-CaO}$ y 2212-CaO propuestas por otros autores. Se confirman las relaciones $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{0.5}\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-CuO}$, $\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-}\gamma_{\text{Sr}}\text{-CuO}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{-Bi}_2\text{CaO}_4\text{-CuO}$, $8250\text{-2201-2212-CuO}$, $2201\text{-2212-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-CuO}$, $2201\text{-2212-9.11.5.0-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $2212\text{-9.11.5.0-Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $2212\text{-Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-CuO}$ y $9.11.5.0\text{-2201-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-SrCuO}_2$. Las relaciones se determinaron experimentalmente de composiciones seleccionadas a través del sistema cuaternario, reaccionadas a 800°C hasta lograr equilibrio de fases y enfriadas rápidamente en agua helada. La identificación de fases se hizo por microscopía óptica para determinar la homogeneidad de fases y naturaleza de la cristalización, difracción de rayos X, espectrometría de infrarrojo para interpretar la estructura molecular y por conductividad iónica.

El sistema se presenta a 800°C dividido en dos porciones, una conteniendo más de 40% mol $\text{BiO}_{1.5}$ en la que cristaliza la fase de estequiometría 2201 Bi:Sr:Ca:Cu, y otra conteniendo menos de 28% mol $\text{BiO}_{1.5}$ en la que se condensa 2212. Entre ambas ocurre un estrecho y amplio tetraedro en el que cristalizan conjuntamente 2201 y 2212.

Composiciones en el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO}$ altas en $\text{BiO}_{1.5}$, cercanas al componente puro Bi_2O_3 , forman solución sólida $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{0.5}$, romboédrica, $a=7.94$, $c=28.06$ Å, que cambia a romboédrica $a=3.94$, $c=27.81$ Å, cuando el ión huésped Sr es sustituido por Ca, y a $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$, cúbica, $a=16.26$ Å cuando SrO+CaO es superior a 40% mol. El espectro de vibración en el infrarrojo medio está caracterizado por cinco vibraciones asignadas a Bi-O y O-Bi-O que definen una simetría simple en la que 2Bi ocupan sitios $\text{C}_3(2)$ y 3O ocupan posiciones $2\text{C}_1(3)$, en el grupo $\text{R}\bar{3}$. La conductividad iónica de la misma solución romboédrica, 1.25×10^{-9} ohm $^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 347°K a 2.62×10^{-2} a 1073°K , comparable a la de las soluciones binarias, y con una inflexión a 884°K que pudiera atribuirse a la transformación cúbica-romboédrica o a la transformación $\beta_2 - \beta_1$.

SUMMARY

The system $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ has at 800°C the following nineteen new compatibility relations, found in the present investigation, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{ss}1}\text{-}\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{ss}2}\text{-CuO}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrCaSS}}\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-CuO}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{CaSS}}\text{-Bi}_2\text{CaO}_4\text{-CuO}$, $\text{Bi}_2\text{SrO}_4\text{-}\gamma_{\text{SS}}\text{-CuO}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrCaSS}}\text{-}\gamma_{\text{SS}}\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-CuO}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{CaSS}}\text{-Bi}_2\text{CaO}_4\text{-}\gamma_{\text{SS}}\text{-CuO}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrCaSS}}\text{-}\gamma_{\text{SS}}\text{-CuO}$, $\gamma_{\text{SS}}\text{-8250-2201-CuO}$, $8250\text{-2201-2212-9.11.5.0}$, $9.11.5.0\text{-Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-CaO}$, $9.11.5.0\text{-Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-SrCuO}_2$, $9.11.5.0\text{-Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Sr}_2\text{CuO}_3\text{-SrCuO}_2$, $2212\text{-Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-CuO}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{(SrCa)O-Sr}_2\text{CuO}_3\text{-Ca}_2\text{CuO}_3$, $9.11.5.0\text{-Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-Sr}_2\text{CuO}_3$, $8250\text{-9.11.5.0-2212-Ca}_2\text{CuO}_3$, $8250\text{-9.11.5.0-Ca}_2\text{CuO}_3\text{-CaO}$, $8250\text{-9.11.5.0-2201-Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$, and $8250\text{-}\gamma_{\text{SS}}\text{-2201-Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$. The investigation proved the invalidity of the relations $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrSS}}\text{-2201}$, $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-CaO}$, $\text{SrCuO}_2\text{-CaO}$ and y 2212-CaO proposed by other authors. The compatibilities $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrSS}}\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-CuO}$, $\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-}\gamma_{\text{SS}}\text{-CuO}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{CaSS}}\text{-Bi}_2\text{CaO}_4\text{-CuO}$, $8250\text{-2201-2212-CuO}$, $2201\text{-2212-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-CuO}$, $2201\text{-2212-9.11.5.0-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $2212\text{-9.11.5.0-Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $2212\text{-Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-CuO}$ and $9.11.5.0\text{-2201-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-SrCuO}_2$ are confirmed. The compatibilities were determined experimentally from compositions selected through out the quaternary system, reacted at 800°C to equilibrium and quench in ice water. The homogeneity of the reacted material and the phases formed were examined by optical microscopy and identified by X-ray diffraction, by infrared spectrometry to ascertain the molecular structure, and by ionic conductivity.

The system appears to be divided in two sections at 800°C , one containing over 40% mole $\text{BiO}_{1.5}$ where 2201 is crystallized and another with less than 20% mole $\text{BiO}_{1.5}$ where 2212 is condensed. In between, 2201 and 2212 can crystallize simultaneously within a narrow and wide tetrahedron located about the middle part of the tetrahedron. Compositions high in $\text{BiO}_{1.5}$, close to the pure component Bi_2O_3 , form solid solution $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrSS}}$, rhombohedral, $a=7.94$, $c=28.08 \text{ \AA}$, which is changed to rhombohedral $a=3.94$, $c=27.81 \text{ \AA}$, when Sr is substituted by Ca, and to $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrCaSS}}$, cubic, $a=18.26 \text{ \AA}$ when SrO+CaO is higher than 40% mole. Structural analysis from the infrared vibration spectra shows five vibrations that are assigned to Bi-O y O-Bi-O and which define a simple symmetry by which 2Bi atoms take the sites $\text{C}_3(2)$ y 3O atoms the sites $2\text{C}_1(3)$, in the group $\text{R}\bar{3}$. The ionic conductivity of the same rhombohedral solution changes from $1.25 \times 10^{-9} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ at 347°K to 2.82×10^{-2} at 1073°K , similar to that of the binary solutions, with an inflexion at 884°K which could be assigned to the cubic - rhombohedral transformation or to the $\beta_2 - \beta_1$ transformation.

At 1300°C liquid is the predominant phase. The only crystalline phase found is $(\text{SrCa})\text{O}$. The experimental data indicate metastable crystallization of 2201, 2212, Ca_2CuO_3 , and $9.11.5.0$ due to the fast kinetics of crystallisation of these phases.

INTRODUCCION

Materiales cerámicos superconductores de alta temperatura de transición, superior a los 77 K o a la del nitrógeno líquido, han adquirido un extraordinario interés por sus propiedades superconductoras o nula resistividad a temperaturas razonablemente altas, manejables bajo condiciones ambientales comunes¹. En los últimos años su investigación ha resultado en superconductores de temperatura de transición progresivamente más alta. Con el superconductor $La_{2-x}Ba_xCuO_{48}$ la temperatura se elevó a los 40 K² y con el $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ a los 90 K³. Compuestos de más alta temperatura de transición T_c se identificaron en los sistemas Bi-Sr-Ca-Cu-O y Tl-Ba-Ca-Cu-O, dentro de las series homólogas $A_2Ca_{n-1}B_2Cu_nO_{2n+4}$ (A=Sr,Ba; B=Bi,Tl) permitiendo obtener superconductores cerámicos con temperaturas de transición entre los 80 y 110 K, de composición en el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O, de bajo costo y fácil preparación⁴⁻¹⁸.

El interés en desarrollar superconductores de mayor temperatura resultó en una febril actividad en la búsqueda de nuevos materiales y en su producción y en el estudio del origen de la superconductividad. Los superconductores de composición en el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O presentan estructuras tipo perovskita con 1, 2 y 3 capas de CuO que modifican su temperatura crítica de 10 K en la fase $Bi_2Sr_2CuO_6$ o 2201 con una capa de CuO, a 80 K en el compuesto 2212 que contiene 2 capas de CuO, a 110 K en la fase 2223 con 3 capas de CuO, aparentemente como resultado de vacantes y alteraciones en la estructura y en las relaciones entre cationes y oxígeno⁹⁻¹³. Las condiciones bajo las cuales se forman, su estabilidad, sus relaciones de equilibrio que son necesarias para su óptima formación y desarrollo han sido escasamente estudiadas y los datos publicados son contravertidos. Por otra parte, las diferentes características de los óxidos de bismuto, estroncio, calcio y cobre, su fusión, volatilidad, refractabilidad, no facilitan un estudio sistemático y causan dificultades en la síntesis, estabilidad y composición de las fases formadas. No hay mayores estudios del sistema, sino más bien este ha sido deducido de los sistemas simples binarios o ternarios que lo integran, habiéndose generado interpretaciones diferentes del mismo que si bien coinciden en algunos aspectos son totalmente opuestas en otros. De aquí, los objetivos del presente proyecto son investigar experimentalmente las relaciones de compatibilidad de fases en el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O a diferentes temperaturas. El desarrollo del proyecto implicó algunas dificultades en su ejecución; en los últimos tres años y durante la ejecución de la presente investigación se publicaron tres versiones distintas del sistema.

La interpretación conjunta de las relaciones de compatibilidad que se obtengan permitirá su representación en el diagrama de equilibrio de fases $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$. La discusión de las generalidades sobre los diagramas no forma parte de los objetivos de esta investigación. Se puede sin embargo citar que los diagramas son, más que una representación gráfica del estado de la materia, un medio de expresión que involucra variables como presión, temperatura, y composición. No representan un producto accidental de un registro de datos; sus características están dictadas por la Regla de las Fases de Gibbs, inspirada en la 1a y 2a leyes de la Termodinámica. Por consiguiente, el equilibrio de fases es aplicable a cualquier material o sistema.

Para investigar las relaciones de equilibrio de fases en un sistema, se: (1), mantiene la composición constante y varía la temperatura, esto es, se selecciona composición y determina las fases formadas a diferentes temperaturas; (2), se fija la temperatura y varía la composición, o (3), la combinación de ambos. Este último método se aplica en la presente investigación.

Los diagramas ilustran, como sería el caso actual, la relación composición-temperatura en el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$. Como tal, permitirá conocer las relaciones entre fases, formación de compuestos, síntesis, estabilidad, cristalización y trayectoria de cristalización, de materiales que son de conocido interés como conductores iónicos, semiconductores y superconductores.

OBJETIVOS

Son los objetivos de la investigación que se presenta:

- Definir las relaciones de compatibilidad en el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$, a 800°C , en el subsolidus, donde las reacciones son predominantemente entre fases cristalinas, en presencia de mínima fase líquida.
- Definir el sistema a 1300°C , en que el líquido es la fase dominante con mínima presencia de componentes sólidos.
- Definir las relaciones de compatibilidad en ausencia de iones estabilizadores y mineralizantes que pudieran alterar la cristalización y estabilidad de fases o afectar sus propiedades.
- Identificar la estabilidad y compatibilidad de las fases conocidas, de composición estequiométrica 2212 y 2201 Bi:Sr:Ca:Cu .
- Caracterizar la solución sólida $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCaCu}$ y los efectos de la sustitución Sr/Ca en su estructura y propiedades.

Los anteriores objetivos pretenden servir de base para posteriores estudios en el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$, de crecimiento y modificación de cristales, superficie e interfases y sus efectos en superconductividad y propiedades.

ANTECEDENTES

Las relaciones de equilibrio de fases en el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ han sido interpretadas de aquellas de los subsistemas binarios y ternarios que lo integran, en un intento para explicar la superconductividad de algunos materiales e identificar nuevos. Son conocidas la cristalización y propiedades de varios compuestos, algunos de interés como superconductores, semiconductores o conductores iónicos y las relaciones de equilibrio de fases en algunos de los

subsistemas que lo forman. Su interpretación ha permitido proponer sistemas cuaternarios que coinciden en algunos aspectos pero que también son opuestos en otros. La revisión de lo hasta ahora investigado constituye el antecedente y justificación para el presente proyecto.

La estequiometría de los compuestos está representada a continuación en el orden Bi:Sr:Ca:Cu. La solución sólida β se expresa indicando primero el catión más abundante; las soluciones de Sr y Ca se presentan en forma genérica (SrCa)O o (SrCa)₂CuO₃.

Bi₂O₃

Es componente importante que cristaliza en un apreciable volumen del sistema BiO_{1.5}-SrO-CaO-CuO. En su máximo estado de pureza se presenta en las varias formas polimórficas: (1), α Bi₂O₃, monoclinico P2₁/a, Z=4, pseudo-ortorrómbico^{19,20} P2₁/c, y ortorrómbico^{21,22}; (2), β Bi₂O₃, tetragonal^{21,23} P4b2, a=7.736, c=5.632 Å, estable entre 710 y 825°C, o P4b2 con a=5.63 y c=10.95 Å, metastable a temperaturas inferiores a 700°C, posiblemente representando una superestructura^{24,25}; (3), δ Bi₂O₃, deficiente en oxígeno, estructura tipo CaF₂²⁴, a=5.665 Å, estable a 720°C; (4), γ Bi₂O₃, cúbico I3, a=10.266 Å, inestable^{26,27}; cúbico C42b, a=10.93 Å²¹; cúbico I23, a=10.11 Å, como en el mineral sillenita procedente de Durango, México^{26,28} o como en la sillenita sintética, cúbica Pn3m, a=5.536 Å²¹.

Los polimorfos α -, β -, δ - y γ Bi₂O₃ exhiben conductividad iónica, siendo δ Bi₂O₃ uno de los mejores conductores iónicos conocidos y aceptándose que el ión oxígeno es la carga portadora móvil. δ Bi₂O₃ tiene la estructura de sillenita, es ópticamente activo, de interés en electróptica. Presenta actividad catalítica para la oxidación selectiva cuando se combina con Nb₂O₅, MoO₃, WO₃ y V₂O₅⁶⁴. β Bi₂O₃ forma soluciones sólidas β dentro de los sistemas Bi₂O₃-MO (M = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd, La) al incorporar otros iones, con sitios vacantes que permiten libre movimiento de oxígeno²⁹⁻³¹. En los sistemas Bi₂O₃-SrO y Bi₂O₃-CaO la conductividad alcanza valores de 1 ohm⁻¹cm⁻¹ a 800°C²⁹.

Sistema Bi₂O₃-CaO

El sistema publicado originalmente³² fue modificado con el advenimiento de los superconductores de alta T_c. De la concepción inicial de cuatro compuestos estables y cinco metaestables se derivó a la aceptación actual de Bi₁₄Ca₅O₂₆, Bi₂CaO₄, Bi₂Ca₂O₅ y Bi₆Ca₄O₁₃,

de cuatro soluciones sólidas fcc, bcc y dos romboédricas $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Ca}_{55}$ en sus formas de alta y baja temperatura, como fases estables, y una metaestable de alta temperatura de composición cercana a $\text{Bi}_7\text{Ca}_6\text{O}_{16.5}$ ^{32,35}. Sin embargo, los compuestos Bi_2CaO_4 , $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_7\text{O}_{22}$ y $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$ ³² no han sido identificados en los experimentos a 800°C de otros investigadores⁴⁵.

$\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Ca}_{55}$, de composición $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{1.5-0.5x}$, es romboédrica, R32, R3m o R3m³², de dimensiones $a=3.94$, $c=27.70$ Å que se modifican a $a=3.941$, $c=27.95$ Å para $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CaO}_{12}$ ²⁵. La solución β se transforma a 740°C de la forma de baja temperatura a la de alta temperatura³². Sobre esta fase β se extiende la solución sólida cúbica fcc del Bi_2O_3 , que funde congruente a 885°C cuando incorpora entre 20 y 23 % mol CaO; su celda disminuye con la adición de Ca, desde $a=5.83$ Å para 20% mol CaO a $a=5.57$ Å con 40 % mol CaO. Con mayor contenido de Ca, de 35 a 45% mol CaO, se forma la solución sólida cúbica bcc, estable entre 825° y 965°C, celda $a=4.262$ Å. Los registros de difracción de rayos X muestran desdoblamiento de reflexiones que sugieren en ambos casos la posible formación de superestructuras^{32,33}.

$\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$ es triclínico³³, estable a 650°C, se descompone a 732°C a la fase romboédrica β y a Bi_2CaO_4 . Bi_2CaO_4 es monoclinico centrado en el cuerpo, se transforma a 778°C a $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_7\text{O}_{22}$ más solución sólida fcc. $\text{Bi}_6\text{Ca}_4\text{O}_{13}$, originalmente reportado³⁴ como $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_7\text{O}_{22}$, es estable hasta los 855°C en que se descompone a $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ y solución bcc. Es de estructura ortorrómbica C2mm, Z=2, $a=5.937$, $b=17.356$ y $c=7.206$ Å, formada por cadenas unidas a las aristas de las pirámides de BiO_5 que corren paralelas al eje z, con coordinación ^{III}Bi, para formar semicilindros apilados a lo largo de la dirección del eje x³⁴. $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$, inicialmente aceptado como $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$, es triclínico, P1, Z=2, $a=10.101$, $b=10.130$ y $c=10.466$ Å, $\alpha=116.86$, $\beta=107.18$ y $\gamma=92.90^\circ$; como en el caso de otros bien ordenados óxidos alcalinos de bismuto, la coordinación es ^{III}Bi pero en este compuesto la coordinación ha sido descrita como (^{III*})Bi³⁵ sin llegar a coordinación ^VBi como había sido publicado anteriormente³³. $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ presenta un polimorfo con transición a 925°C cuando las composiciones son cálcicas y a 885°C cuando no lo son; aparece bajo condiciones de síntesis de tiempo corto con tendencia a desaparecer a medida que este se prolonga. Se descompone a 929°C a $\text{CaO}+\text{líquido}$. Su estructura se compara con la del compuesto equivalente monoclinico centrado en las caras del sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO}$ ^{32,33}.

Sistema Bi₂O₃-SrO

En el sistema inicialmente publicado³⁶ se reconocía la formación de soluciones romboédrica y tetragonal de Bi₂O₃ y de los compuestos Bi₂SrO₄ y Bi₂Sr₂O₅. Se modificó al agregarle las soluciones sólidas α Bi₂O₃ (fcc) y γ Bi₂O₃ (cc) tetraédricas y β Bi₂O₃ romboédricas de alta y baja temperatura y los compuestos Bi₂SrO₄, Bi₂Sr₂O₅, Bi₂Sr₃O₆, Bi₂Sr₆O₉ y BiSr₃O_x, en sus formas de alta y baja temperatura^{37-39,45}. De estos, algunos autores solo han identificado Bi₂Sr₃O₆ y BiSr₃O_x en sus investigaciones sobre el sistema cuaternario⁴⁵.

La solución β Bi₂O₃Sr₃ es romboédrica y su estabilidad se extiende entre 24 y 54% mol Bi₂O₃ y de 600 a 900°C. De composición representada por Bi_{1-x}Sr_xO_{1.5-5x}, cristaliza R3m, $a=3.97\text{Å}$, $c=28.13\text{Å}$. Para 19Bi₂O₃.2SrO, $a=3.97$, $c=28.09\text{Å}$ ²⁵. La temperatura del solidus se incrementa con la adición de SrO, presentando un máximo entre 25 y 30% mol SrO y 950 y 960°C^{37,40}. La transición de la solución β de baja a alta temperatura no siempre ha sido identificada, particularmente cuando la síntesis ha implicado enfriamiento rápido³⁷. Entre la solución β y Bi₂SrO₄ se forma un eutéctico a 925°C, de composición cercana a 31.5% mol SrO³⁸. β Bi₂O₃Sr₃ es conductor de aniones O²⁻, con valores de conductividad de $2.2 \times 10^{-1}\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 700°C para (Bi₂O₃)_{0.8}(SrO)_{0.2} en aire²⁹.

Bi₂SrO₄ es estable hasta los 940°C en que funde incongruente a líquido más la solución sólida β Bi₂O₃Sr₃ tetragonal^{37,38,40}. A los 825°C hay una transición entre las formas de alta y baja temperatura³⁷. Datos de difracción de rayos X de composiciones enfriadas bruscamente sugieren que la fase de alta temperatura pudiera ser de simetría ortorrómbica, fundiendo incongruente a la solución sólida tetragonal más líquido. Para la fase de baja temperatura se acepta la simetría monoclinica centrada en la base, C2/m, $a=19.301$, $b=4.356$, $c=6.105\text{Å}$, $\beta=94.85^\circ$ ⁴⁰.

La solución sólida tetragonal centrada en el cuerpo (bct) es de composición cercana a Bi_{1.22}SrO_{2.83}⁴⁰, estable entre 985 y 765°C³⁷, cristalizando I4/m, $a=13.239$, $c=4.257\text{Å}$ ⁴⁰. Es compatible desde los 765°C con Bi₂Sr₂O₅, que a su vez es estable hasta los 925°C en que se transforma a la solución sólida tetragonal (bct) que a más alta temperatura desarrolla incongruente la fase bct más Bi₂Sr₃O₆^{36,37}. La forma de alta temperatura tiene unidades estructurales desordenadas de BiO₃ y SrO₆ con un sitio compartido entre Bi y Sr. La de baja temperatura se caracteriza por un arreglo catiónico ordenado que corresponde a una estructura de baja simetría en donde todos los átomos de Bi están en coordinación tres; cristaliza

ortorrómbico, P₂cm⁴⁰, Z=4, a=14.293, b=6.172, c=7.651 Å, o Pnma³⁷, Z=4, a=14.261, b=6.160, c=7.642 Å³⁷, en un intercrecimiento ordenado a lo largo del eje z de cadenas Sr₂O₄ y uniones Bi-O-Bi...□...Bi-O-Bi..., donde □ representa sitios vacantes de oxígeno en una estructura inversa tipo NiAs.

Bi₂Sr₃O₈ es estable hasta los 1210°C en que funde incongruente a SrO más líquido. Composiciones comprendidas entre Bi₂Sr₃O₈ y BiO_{1.5} son de baja fusión, desarrollando líquidos a temperaturas superiores a los 800°C, mientras que hacia SrO los líquidos se forman a temperaturas mayores de 985°C. Bi₂Sr₆O₉ se descompone a 965°C a SrO más Bi₂Sr₃O₈ y tiende a hidratarse en aire³⁷. En monocristales se ha medido su celda unitaria romboédrica en a=6.009 y c=58.633 Å, que sugiere una subcelda de doble dimensión en el eje x⁴⁰. Bi₂Sr₃O₈, cristaliza romboédrico, a=12.526, c=18.331 Å³⁷, probable grupo espacial R3m⁴⁰. En el sistema BiO_{1.5}-SrO-CuO desarrolla una gran área de cristalización primaria a temperaturas mayores de 900°C⁴⁰.

Varios compuestos en los sistemas Sr-Bi-O y Ca-Sr-O³⁸ son de estructura tipo sillenita en donde el metal alcalinoterreo y el bismuto se sitúan desordenados ocupando los mismos sitios en estructuras de alta simetría. Los esfuerzos en la caracterización de estructuras ordenadas de baja temperatura en los sistemas Ca-Bi-O, Sr-Bi-O, Sr-Bi-Cu-O y Sr/Ca-Bi-Cu-O han identificado un nuevo ambiente de baja coordinación ^{III}Bi con el oxígeno. Esto solo existe en sistemas conteniendo cationes de Ca y Sr. Puede ser que estos cationes permitan uniones Bi-O de carácter más covalente y direccional³⁸.

Sistema SrO-CaO

Las relaciones de equilibrio del sistema no han sido publicadas, aunque es generalmente aceptado que corresponde a una solución sólida continua. Ambos, SrO y CaO, tienen estructura tipo NaCl, con parámetros de celda de SrO y CaO de 5.16 y 4.81 Å respectivamente que aumentan con el contenido de SrO. Cuando la relación molar CaO:SrO es de 7:3, la constante de la celda es 4.89 Å. Para otros autores⁴⁵, en el sistema cuaternario BiO_{1.5}-SrO-CaO-CuO solo se identifica CaO, lo que atribuyen esencialmente a la lenta cinética asociada a las composiciones de alto contenido de SrO. Siendo que las temperaturas de fusión de los óxidos son de 2814 y 2420°C respectivamente, es de suponer que las temperaturas de reacción en el sistema exceden los 1500°C⁴¹.

Sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$

El único compuesto intermedio que se condensa es Bi_2CuO_4 , tetragonal, $P4/mcc$, $a=8.510$, $c=5.814$ Å. Forma composiciones eutécticas con Bi_2O_3 y CuO a 770 y 820°C respectivamente^{40,42,45}.

Sistema CaO-CuO

El sistema no es estrictamente binario debido a la pérdida de oxígeno que ocurre durante la fusión y a la transformación de CuO a Cu_2O a temperaturas superiores a 1012°C ; Cu_2O y CuO coexisten entre 1012 y 1026°C , en aire³³. Como compuestos intermedios se forman CaCu_2O_3 , que es estable entre 985 y 1018°C ³³, y Ca_2CuO_3 que lo es entre 950 y 1000°C ^{44,46} y se descompone a 1034°C en CaO más líquido³³; es ortorrómbico, $Immm$, $a=12.243$, $b=3.779$ y $c=3.258$ Å⁴¹. CaCuO_2 es estable por abajo de 740°C , siendo ortorrómbico $Cmca$, $a=10.588$, $b=2.812$ y $c=6.324$ Å⁴⁴. La composición eutéctica en el sistema ha sido estimada en $20\text{CaO}.80\text{CuO}$, con pérdida de oxígeno a 1020°C ⁴³⁻⁴⁵.

$\text{Ca}_{0.85}\text{CuO}_2(\text{Ca}_{5+x}\text{Cu}_6\text{O}_{12})$ ⁴⁷, también representado como $\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2$ ⁴⁸, es una solución sólida cuya región de homogeneidad aparentemente cambia con la temperatura y la presión parcial de oxígeno^{33,43,49}. Se descompone en aire a Ca_2CuO_3 más CuO a 755°C y, en oxígeno, por arriba de los 835°C ³³. Consta de dos subestructuras basadas en dos diferentes subceldas, la celda CuO que es ortorrómbica centrada en las caras $a=2.8$, $b=6.32$, $c=10.57$ Å; la incorporación de Ca a la estructura se relaciona a una subcelda monoclinica $a=3.30$, $b=6.32$, $c=10.58$ Å y $\beta=87^\circ$ ^{47,49}. La transformación de fases es tal que a temperaturas superiores a 1034°C sólaamente quedan CaO +líquido para composiciones conteniendo más de 66% mol CaO , y CaO +líquido+ CuO para aquellas composiciones más pobres en CaO .

Sistema SrO-CuO

Se forman los compuestos SrCuO_2 ⁵⁰, Sr_2CuO_3 ⁵¹, y $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ⁵² o $\text{Sr}_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ que posteriormente se ha demostrado corresponde a $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ⁵³, estables a 800°C ^{40,45}. SrCuO_2 es ortorrómbico, $Cmcm$, $a=3.56$, $b=16.32$ y $c=3.92$ Å, con una capa Cu_2O_3 entre láminas dobles de Sr ; funde incongruentemente a Sr_2CuO_3 +líquido a $\sim 1085^\circ\text{C}$ ^{37,40}.

Sr_2CuO_3 es ortorrómbico Immm, $a=12.68$, $b=3.91$ y $c=3.48$ Å. Los átomos de Cu están en coordinación cuatro planar con oxígeno, formando unidades CuO_4 enlazadas por las esquinas en cadena entre láminas dobles de Sr. Funde incongruente a $\text{SrO}+\text{líquido}$ a aproximadamente 1225°C ^{37,40}. SrCuO_2 funde incongruente a 1085°C a $\text{Sr}_2\text{CuO}_3+\text{líquido}$ y $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ funde incongruente a 955°C a $\text{SrCuO}_2+\text{líquido}$ ⁴⁰. $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ inicialmente indicado como SrCu_2O_3 tetragonal, es ahora aceptado como una estructura interpenetrada de capas $\text{Sr}-(\text{Cu}_2\text{O}_3)\text{-Sr}$ en un arreglo ortorrómbico, $a=11.459$, $b=13.368$ y $c=3.931$ Å y de capas de cadenas CuO_2 en un arreglo igualmente ortorrómbico para el que $c=2.749$ Å, resultando en una supercelda con $a=11.459$, $b=13.368$ y $c\sim 27.52$ Å, 7 a 10 veces mayor que la dimensión c original. El compuesto no estequiométrico se considera como una fase $\text{Sr}_{1+x}\text{Cu}_{2-x}\text{O}_3$, $x=1$. Se aceptan $\text{Sr}_4\text{Cu}_7\text{O}_{11}$, ortorrómbico, $a=11.47$, $b=13.40$ y $c=3.95$ Å^{40,52-54} y las relaciones de equilibrio $\text{SrO-SrCu}_2\text{O}_2\text{-Cu}$, $\text{SrO-Sr}_2\text{CuO}_3\text{-SrCu}_2\text{O}$, $\text{SrO-SrCu}_2\text{O}_2$, $\text{SrCu}_2\text{O}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ y $\text{SrO-Cu}_2\text{O}$, de menor estado de oxidación del Cu y el proceso de reducción del $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ a través de la mezcla de $\text{SrCuO}_2+\text{CuO}$ a $\text{SrCuO}_2+\text{SrCu}_2\text{O}_2$ ⁴⁰. Estos resultados confirman la unión $\text{SrCuO}_2\text{-SrCu}_2\text{O}_2$ y los equilibrios ternarios $\text{Sr}_2\text{CuO}_3\text{-SrCuO}_2\text{-SrCu}_2\text{O}_2$ y $\text{SrCuO}_2\text{-SrCu}_2\text{O}_2\text{-Cu}_2\text{O}$.

Sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO}$

Las solución sólida $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3-3x}\text{SrCa}_{3x}$ incorpora hasta un 25% mol de $\text{SrO}+\text{CaO}$ y exhibe conducción iónica⁵⁵. Altas concentraciones de Bi_2O_3 causan condensación de Bi_2CaO_4 , Bi_2SrO_4 , γ_{SB} , y bajas, de los compuestos 8250 y 9.11.5.0 en relación estequiométrica de $\text{BiO}:\text{SrO}:\text{CaO}$ ⁴⁵.

Sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CuO}$

El sistema ha sido publicado en tres versiones diferentes, de Saggio y col.⁵⁶, Ikeda y col.⁵⁷ y Chakoumakos y col.⁶⁰. Destaca la formación del superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ o 2201, y se han identificado los compuestos $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Cu}_{1+y}\text{O}_z$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_4\text{Sr}_8\text{Cu}_5\text{O}_z$ y $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{CuO}_7$ ^{40,56,57}, o $\text{Bi}_{2-2x}\text{Sr}_{1.8+x}\text{CuO}_7$, de temperatura de transición 9 K ^{40,57}, monoclinico C2/m o Cm , $a=24.493$, $b=5.4223$, $c=21.959$, $\beta=105.40^\circ$ ⁴⁰. La fase de estequiometría $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}$ 2201 sintetizada en tiempos cortos de 15 min a 800°C cambia a una segunda fase deformada cuando se mantiene tiempos tan largos como 380 h a 830°C ⁶⁰; su composición puede ser variable y se expresa como $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_6$. Presenta las asociaciones de fases⁶⁰ 2201-

$\text{Sr}_3\text{Cu}_5\text{O}_x\text{-CuO}$, 2201deformado-2201ideal, 2201ideal- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$ -2201deformado, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$ - $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{n-1}$ -2201, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{n-1}\text{-CuO}$ -2201ideal, 2201ideal-2201deformado-CuO, CuO-2201deformado- $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Otros autores tambien admiten las compatibilidades $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{n-1}$ - Bi_2CuO_4 , $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{n-1}\text{-CuO}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{n-1}\text{-Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Cu}_{1+y}\text{O}_z$, $\text{Sr}_3\text{Cu}_5\text{O}_z$ con $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Cu}_{1+y}\text{O}_z$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{O}_z$, $\text{Bi}_{17}\text{Sr}_{16}\text{Cu}_7\text{O}_z$ y $\text{Bi}_4\text{Sr}_6\text{Cu}_5\text{O}_z$, SrCuO_2 y Sr_2CuO_3 con composiciones conteniendo 0.75 y 0.6% mole SrO en el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO}$, a 840°C, en aire⁵⁷. Las relaciones de compatibilidad a 800°C con y sin Li_2CO_3 como estabilizador han mostrado la formación de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, de la serie homóloga $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ (solución sólida tipo Raveau)⁴⁰, de $\text{Bi}_4\text{Sr}_6\text{Cu}_5\text{O}_{19+x}$ inicialmente presentada como $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{O}_{9+x}$, ortorrómbico, Fmm, $a=5.373$, $b=33.907$, $c=23.996$ Å, cristaliza sólo en atmósfera de oxígeno⁴⁰, de $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{O}_6$ monoclinico centrado en C, $a=24.937$, $b=5.395$ y $c=19.094$ Å y de las fases estequiométricas 4.9.1 y 2.7.2⁵⁸ (Bi:Sr:Ca), estable a temperaturas menores de 875°C o con Li_2CO_3 como mineralizante. Las propiedades superconductoras han sido estudiadas por varios autores^{40,58-61}.

Sistema Bi_2O_3 -CaO-CuO

Es un sistema en el que curiosamente no parecen formarse compuestos ternarios ni soluciones sólidas. A 850°C las relaciones de compatibilidad conocidas son $\text{CaO-Ca}_2\text{CuO}_3$, $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$ y $\text{CuO-Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$. Una gran región de líquido se extiende desde el binario $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ hasta casi 60% mol CaO. Cuando Bi_2O_3 contiene hasta un 30% mol CaO, los compuestos $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$, $\text{Bi}_{10}\text{Ca}_7\text{O}_{22}$, γ_{83} , y α_{88} deben estar en equilibrio con sus líquidos⁴⁵.

Sistema SrO-CaO-CuO

Se presentan tres series de soluciones sólidas que se extienden desde el sistema SrO-CuO hacia el vértice CaO. A 840°C se desarrollan las soluciones $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$, SrCuO_2 a $\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{CuO}_2$, $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ a $\text{Sr}_7\text{Ca}_7\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $(\text{Sr}_{0.16}\text{Ca}_{0.84})\text{CuO}_2$, $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ y $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$ ⁴⁵. Las soluciones sólidas están limitadas a relaciones de Sr:Ca 1:1 y 1:3, respectivamente^{41,44}. La serie de soluciones 1:1 mantiene la estructura del SrCuO_2 con sustitución Ca/Sr hasta $\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{CuO}_2$. CaCuO_2 es menos estable y compatible con Ca_2CuO_3 más CuO. La celda es lineal con la composición, como es el caso del $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{CuO}_2$ ortorrómbico, Cmcn, $a=3.454$, $b=16.13$, y $c=3.873$ Å. Otros autores⁴⁵, solamente identifican a 800°C los compuestos $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$, $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$, y $(\text{SrCa})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

La solución $Sr_{1-x}Ca_xCuO_3$, cuando parte del Sr es sustituido por Ca, modifica las dimensiones de su celda a $a=3.931$, $b=11.380$ y $c=12.972$ Å. En la serie (Sr,Ca):Cu, los compuestos Sr_2CuO_3 y Ca_2CuO_3 son ortorrómbicos, isoestructurales, estables en aire, hidrolizables y solubles en ácidos. En la solución $Sr_{2-x}Ca_xCuO_3$ ⁶² (preparada a partir de oxalatos) las dimensiones de la celda siguen tendencias aproximadamente lineales con la composición⁴⁴. Fue indicada también como $Sr_{1.0}Ca_{1.0}CuO_3$, de reacción en estado sólido, ortorrómbica, Immm, $a=3.306$, $b=12.219$ y $c=3.807$ Å, siendo los valores de los ejes x y z aproximadamente la mitad de aquellos característicos para Sr_2CuO_3 y Ca_2CuO_3 ⁴⁴. La sustitución de Sr por Ca hace que disminuyan las constantes de la celda principalmente el parámetro a ⁶², incrementándose las dimensiones a medida que se reduce el contenido de Ca_2CuO_3 ⁴¹. Algunas propiedades termodinámicas han sido publicados⁶².

La fase ternaria con un pequeño intervalo de homogeneidad $(Sr_xCa_{1-x})CuO_2$, x aproximadamente 0.15, es tetragonal para $(Sr_{0.16}Ca_{0.84})CuO_2$, $a=3.867$ y $c=3.2195$ Å. Su estructura es de tipo perovskita simple con sitios vacantes de oxígeno, conteniendo Cu^{2+} en coordinación planar cuadrada⁶³. $Sr_xCa_{1-x}CuO_2$, $x \sim 0.1$, a 1000°C y presión atmosférica muestra una estructura similar a la de los superconductores de alta T_c ya que contiene capas de CuO_2 separadas por planos de átomos de Ca. $Sr_{0.14}Ca_{0.86}CuO_2$ y $Sr_{0.09}Ca_{0.91}CuO_2$ no son superconductores; $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ y una estructura similar en el sistema Bi-Sr-Cu-O sí lo son. Para $0.08 < x < 0.15$ solo una capa de cuprato ha sido observada; para $x < 0.08$ y $x = 0.16$ coexiste con pequeñas cantidades de $CaCu_2O_3$, Ca_2CuO_3 y Sr_2CuO_3 ⁶³. La solución sólida $Sr_xCa_{1-x}CuO_2$ es estable en el intervalo $x=0.09-0.14$, y los dos componentes finales son $Sr_{0.14}Ca_{0.86}CuO_2$ y $Sr_{0.09}Ca_{0.91}CuO_2$; sus dimensiones a y c se expanden 14 y 45% respectivamente con el incremento de x de 0.09 a 0.14, aparentemente por la sustitución Sr/Ca en los planos (Ca,Sr) que se encuentran entre capas de CuO_2 ⁶³.

Otros reportes no han establecido compuestos ternarios a temperatura ambiente, quedando el diagrama de equilibrio a 850-950°C dividido en cuatro regiones de dos fases $(Sr,Ca)O_{8ss} + (Sr,Ca)_2CuO_{3ss}$; $(Sr,Ca)_2CuO_{3ss} + (Sr,Ca)CuO_{2ss}$; $(Sr,Ca)CuO_{2ss} + (Sr,Ca)_3Cu_5O_{8ss}$; $(Sr,Ca)_3Cu_5O_{8ss} + CuO$ y dos regiones de tres fases $Sr_{0.65}Ca_{0.35}CuO_2 + Sr_{1.5}Ca_{1.5}Cu_5O_8 + Ca_2CuO_3$; $Ca_2CuO_3 + Sr_{1.5}Ca_{1.5}Cu_5O_8 + CuO$ ⁴¹. Roth y col.⁴⁴ discuten que Ca_2CuO_3 funde incongruentemente a $CaO + líquido$ a 1030°C⁴¹, $CaCuO_2$ se transforma a $Ca_2CuO_3 + CuO$ a 760°C y, a 980°C, se indica la coexistencia de $Ca_2CuO_3 + CaCu_2O_3$.

Sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$

La aplicación fundamental del sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ es hacia materiales superconductores. Los materiales aquí comprendidos se expresan por la fórmula general $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_4$ ($n=1,2,3$) que más que identificar una composición química refleja el número y secuencia de capas separadas del tipo Me-O (Bi-O, Sr-O, Cu-O, etc.) en el cristal. La temperatura de transición depende relativamente del valor de n o capas CuO, siendo de 4 a 22 K para $n=1$, de 67 a 89 K para $n=2$ y de 89 a 120 K para $n=3$. La estructura consiste de capas de perovskita $\text{Sr}(\text{CuO}_2\text{Ca})_{n-1}\text{-CuO}_2\text{-SrO}$ separadas por capas dobles BiO^{65-67} . Con adición de Li, Pr u otros elementos la fase de 80 K eleva su temperatura hasta cerca de los 120 K⁶⁸⁻⁷⁰. La fase de 110 K requiere para su formación de elementos estabilizadores adicionales como el Pb y de preparación por fusión⁷¹⁻⁷³. La fase de 75 K es ortorrómbica, de estructura tipo $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_4$, dimensiones de celda unitaria de $a=2a$, $b=5\ 2a$ y $c=8a$ (a =celda unitaria de perovskita cúbica simple)³⁷.

Los compuestos de estequiometría 2212 y 2223 Bi:Sr:Ca:Cu son los únicos superconductores que se forman en el sistema. De hecho 2223 no suele ser incluido en el sistema por requerir la adición de Pb para poder sintetizarse y mantenerse estable. A 800°C no es posible sinterizarlo sin adición de Pb aún en tiempos largos.

Investigaciones recientes^{40,45,74} muestran discrepancias y dejan dudas sobre la compatibilidad y cristalización en varias zonas del sistema. Se han determinado las relaciones de compatibilidad en el sistema cuando los contenidos de CaO son de 10 y 15% mol⁴⁵, pero no se han investigado las relaciones en composiciones ricas en Bi, Sr o Cu. El conocimiento del sistema sólo es parcial; se conocen las compatibilidades $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-}2212\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-CuO}$, $2212\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-}9.11.5.0\text{-}2201$, $2212\text{-}2201\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-CuO}$, $8250\text{-}2201\text{-}2212\text{-CuO}$, $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-}9.11.5.0\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-}2212$ y $\text{CaO-}9.11.5.0\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-SrCuO}_2$ ⁴⁵. En el plano 10% mol CaO hay compatibilidad entre $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ y el superconductor 2201, y de este con $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CuO}_2$. 2212 es el único compuesto cuaternario compatible con 2201, 8250, 9.11.5.0, CuO, $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, Ca_2CuO_3 y CaO⁴⁵. Otros indican ocho compuestos que coexisten con el $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ o fase de estequiometría Bi:Sr:Ca:Cu 2:2:1:2, en aire. Todos los compuestos en el sistema SrO-CaO-CuO, excepto la solución sólida $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$, mantienen equilibrio con 2212. $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$ solidifica como fase primaria previa a la cristalización de 2212.

Composiciones en el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$ reaccionadas a temperaturas superiores al liquidus y rápidamente enfriadas desarrollan escasa fase cristalina, en abundante vidrio. Esto ha dado lugar a las llamadas "vitro cerámicas superconductoras de alta T_c " que generalmente se funden por arriba de los 1150°C y, someten a templado a temperaturas de 800 a 850°C ⁷⁶ para que desarrollen superconductividad.

Las composiciones $\text{Bi}_{1.5}\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$, $\text{Bi}_{1.5}\text{SrCa}_{1.5}\text{CuO}_x$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$, $\text{BiAl}_{0.1}\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$, y $\text{BiAl}_{0.9}\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$ desarrollan superconductividad con temperaturas de transición entre 63 y 78 K cuando se incluye doble templado y enfriamiento en nitrógeno líquido. Los superconductores 2201, 2212, y 2223 han sido preparados a partir de sus correspondientes líquidos⁷⁵⁻⁸⁵. La principal ventaja de la fusión a temperatura elevada reside en que permite cristalizar composiciones seleccionadas en diferentes matrices vítreas, en ausencia de otras fases cristalinas que pudieran interferir, con formatos propios del estado vítreo.

EXPERIMENTAL

Las relaciones de compatibilidad en el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ se investigan en el presente estudio por el método de síntesis y enfriamiento rápido. Las composiciones inicialmente seleccionadas se calcularon de datos de la literatura pertinente a los varios sistemas que conforman el cuaternario $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ y de los compuestos estables cuya existencia es conocida¹⁻⁸⁵ (Figura 1). Estas composiciones seleccionadas se localizaron como composiciones bases dentro del sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO}$, a las que se les adicionó CuO en incrementos de 10% mol, 25%, 40%, 50%, 70% y 90% a manera de variar las composiciones investigadas a través del sistema cuaternario $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ hacia el vértice de 100% mol CuO , cubriéndolo adecuadamente. Las composiciones seleccionadas para demostrar los objetivos del presente proyecto se ilustran en la Figura 2 e indican en la Tabla I.

Como reactivos para preparar las composiciones se utilizaron $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Bi_2O_3 y CuO , grado analítico, mezclándolos en las proporciones adecuadas, moliendo en acetona, secando a 60°C , y sintetizando en recipientes de platino a temperaturas entre 600 and 800°C dependiendo de la composición. Los materiales así obtenidos se molieron nuevamente y reaccionaron a 800°C durante ocho días. Parte de estos mismos sinterizados se sometieron a un nuevo tratamiento a 1300°C , por períodos de 15 a 30 min para desarrollar fusión apreciable dependiendo de la composición. Reacciones a más altas temperaturas no fueron necesarias, ya que además causan volatilización parcial de los componentes o reacciones no deseadas con el contenedor. En ambos casos, los materiales reaccionados se enfriaron rápidamente por inmersión en agua con hielo. Las variaciones observadas en los grados de reacción y de fusión se atribuyen a la variación de la composición a través del sistema y a la diferente naturaleza de los óxidos de Bi, Sr, Ca y Cu. Las condiciones de reacción de 800°C y ocho días se seleccionaron después de varios experimentos que demostraron la conveniencia de lograr condiciones de máxima reacción, mínima volatilidad y predominancia de fases cristalinas con escasez de líquido; la temperatura de 1300°C demostró ser óptima para obtener rápidamente fusión intensa en tiempo muy corto que evitase volatilización, en ausencia de fases cristalinas. Tiempos de fusión largos o temperaturas excesivas no mejoran en este sistema el grado de reacción, la viscosidad o fluidez de los productos formados, o el enfriamiento rápido y si aumentan la volatilización y las posibilidades de reaccionar en sistemas mixtos sólido-líquido y no en sistemas sólido o líquido como se pretende. Los resultados probaron que para la mayoría de las composiciones preparadas la abundancia de las fases formadas depende relativamente del tiempo de reacción.

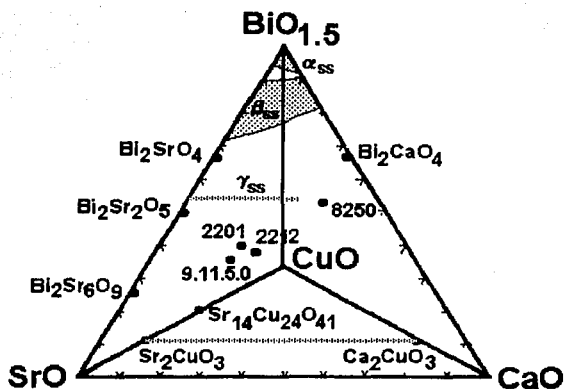


Figura 1. Sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ indicando los principales compuestos estables a 800°C^{1-85} .

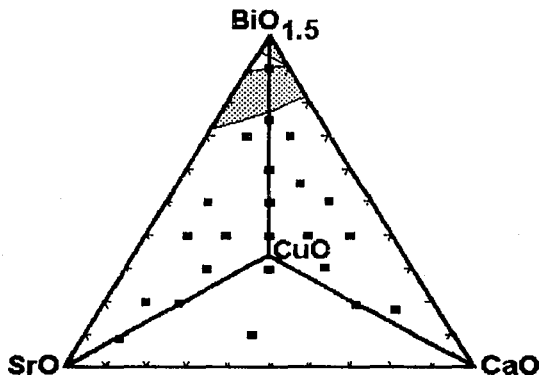


Figura 2. Composiciones base seleccionadas en el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO}$. Las composiciones en el tetraedro $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ se localizan sobre líneas imaginarias entre estas composiciones y el vértice CuO .

La identificación de los productos de reacción requirió de varias técnicas analíticas. La difracción de rayos X fué de primordial importancia en el análisis de los compuestos sinterizados y de sus características cristalográficas, dado el fino tamaño de los cristales, sus altos índices de refracción y la compleja asociación de fases. Para ello se empleó un difractómetro Siemens modelo D500 provisto de radiación filtrada $\text{CuK}\alpha$, operado a ángulos de Bragg de 5 a 60°, velocidad del goniómetro 1°/min, calibrado con KCl como estándar interno. La identificación de fases fué problemática debido a la abundante variedad de fases cristalinas que se forman en el sistema, la similitud entre sus espectros, la confusión entre los datos reportados, y la frecuente formación de soluciones sólidas, todo ello obligando a una interpretación muy cuidadosa de las distancias interplanares y de las intensidades de las reflexiones^{19-20,39}.

Otras técnicas analíticas, como la microscopía óptica por inmersión de fragmentos en líquidos de índice de refracción conocido, no pudo aplicarse en toda su amplitud debido al alto índice de refracción de las fases formadas, que es superior a $n > 2.00$. Sin embargo, la técnica sí se empleó para establecer las fases desarrolladas, su homogeneidad y cristalinidad, incluyendo los vidrios.

La estructura molecular de la solución sólida $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3ss}$, se interpretó mediante espectroscopía de absorción infrarroja. La técnica requirió mezclar las composiciones preparadas con KBr grado espectroscópico, en proporción de 0.2 gm por 2 gm, y prensarlas a 10000 lb/pulg² para formar pastillas de 1 cm de diámetro por 0.3 mm de espesor, compactas y translúcidas, usadas para análisis en un espectrómetro de doble haz Perkin-Elmer modelo 783, operado a una velocidad de barrido de 1000 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ en el intervalo de longitud de onda de 4000 a 2000 cm^{-1} y de 500 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ entre 2000 y 300 cm^{-1} . La identificación de los espectros y cálculo de la estructura molecular se hizo según los métodos convencionales⁶⁸⁻⁶⁹.

La estructura de la solución sólida $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3ss}$, sus índices de Miller y parámetros de red se calcularon de los datos de difracción de rayos X empleando el programa de Garvey⁹⁰ basado en el algoritmo de Visser⁹¹. El grupo espacial fué confirmado del análisis estructural del espectro de vibración infrarroja, por el método de correlación basado en la suposición de que el grupo del sitio es un subgrupo del grupo espacial del cristal y del grupo puntual de la molécula aislada, y que el número de sitios equivalentes es igual al número de moléculas en él⁸⁹. La conductividad iónica de la solución sólida $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3ss}$ se midió en un puente de conductividad Hewlet-Packard, suspendiendo pastillas de aproximadamente 1 cm de diámetro y 2 mm de espesor entre electrodos de oro, en un horno vertical cuya temperatura varió desde 75 hasta 800°C en incrementos de 100°.

Tabla I. Composiciones seleccionadas en el sistema
 $\text{BiO}_{1,5}\text{-SrO-CaO-CuO}$

Muestra	Composición (% mol)			
	$\text{BiO}_{1,5}$	SrO	CaO	CuO
01	92.00	4.00	4.00	
02	85.00	7.50	7.50	
03	80.00	10.00	10.00	
04	75.00	12.50	12.50	
05	75.00	18.75	6.25	
06	75.00	25.00		
07	86.00	14.00		
08	75.00	6.25	18.75	
09	86.00	14.00		
1*	90.00	5.00	5.00	
11	81.00	4.50	4.50	10.00
2*	75.00	12.50	12.50	
12	67.50	11.20	11.20	10.00
20*	70.00	20.00	10.00	
13	63.00	18.00	9.00	10.00
21	52.50	15.00	7.50	25.00
21*	70.00	10.00	20.00	
14	63.00	9.00	18.00	10.00
22	52.50	7.50	15.00	25.00
25*	60.00	20.00	20.00	
15	54.00	18.00	18.00	10.00
23	45.00	15.00	15.00	25.00
38*	55.00	15.00	30.00	
116	49.50	13.50	27.00	10.00

22*	50.00	40.00	10.00	
16	45.00	36.00	9.00	10.00
25	37.50	30.00	7.50	25.00
23*	50.00	25.00	25.00	
17	45.00	22.50	22.50	10.00
24	37.50	18.70	18.70	25.00
31	30.00	15.00	15.00	40.00
24*	50.00	10.00	40.00	
32	30.00	15.00	15.00	40.00
26*	40.00	50.00	10.00	
34	24.00	30.00	6.00	40.00
41	20.00	25.00	5.00	50.00
27*	40.00	40.00	20.00	
18	36.00	36.00	18.00	10.00
33	24.00	24.00	12.00	40.00
28*	40.00	30.00	30.00	
19	36.00	27.00	27.00	10.00
42	20.00	15.00	15.00	50.00
29*	40.00	20.00	40.00	
110	36.00	18.00	36.00	10.00
43	20.00	10.00	20.00	50.00
30*	40.00	10.00	50.00	
26	30.00	7.50	37.50	25.00
30C	24.00	6.00	30.00	40.00
30D	20.00	5.00	25.00	50.00
51	12.00	3.00	15.00	70.00
61	4.00	1.00	5.00	90.00
31*	30.00	50.00	20.00	
27	22.50	37.50	15.00	25.00
35	18.00	30.00	12.00	40.00
44	15.00	25.00	10.00	50.00
32*	30.00	20.00	50.00	
32A	27.00	18.00	45.00	10.00
28	22.50	15.00	37.50	25.00
33*	30.00	35.00	35.00	
111	27.00	31.50	31.50	10.00

29	22.50	26.20	26.25	25.00
36	18.00	21.00	21.00	40.00
45	15.00	17.50	17.50	50.00
52	9.00	10.50	10.50	70.00
33G	6.00	7.00	7.00	80.00
62	3.00	3.50	3.50	90.00
34*	20.00	60.00	20.00	
112	18.00	54.00	18.00	10.00
30	15.00	45.00	15.00	25.00
35*	20.00	20.00	60.00	
114	18.00	18.00	54.00	10.00
210	15.00	15.00	45.00	25.00
37	12.00	12.00	36.00	40.00
46	10.00	10.00	30.00	50.00
53	6.00	6.00	18.00	70.00
63	2.00	2.00	6.00	90.00
36*	10.00	45.00	45.00	
36A	9.00	40.50	40.50	10.00
211	7.50	33.75	33.75	25.00
38	6.00	27.00	27.00	40.00
47	5.00	22.50	22.50	50.00
54	3.00	13.50	13.50	70.00
64	1.00	4.50	4.50	90.00
37*	10.00	80.00	10.00	
115	9.00	72.00	9.00	10.00

*Composiciones base en el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$

RESULTADOS Y DISCUSION

Las fases identificadas para las composiciones seleccionadas (Tabla I) reaccionadas a 800° se presentan en la Tabla II y en la Tabla III para 1300°C

Tabla II. Composición de fases de mezclas seleccionadas en el sistema
BiO_{1,5}-SrO-CaO-CuO a 800°C.

Muestra	Composición (% mol)				Fases*
	BiO _{1,5}	SrO	CaO	CuO	
01	92.00	4.00	4.00		βBi ₂ O _{3SS} , αBi ₂ O ₃
02	85.00	7.50	7.50		βBi ₂ O _{3SS}
03	80.00	10.00	10.00		βBi ₂ O _{3SS}
04	75.00	12.50	12.50		βBi ₂ O _{3SS}
05	75.00	18.75	6.25		βBi ₂ O _{3SS}
06	75.00	25.00			βBi ₂ O _{3SS}
07	86.00	14.00			βBi ₂ O _{3SS}
08	75.00	6.25	18.75		βBi ₂ O _{3SS}
09	86.00	14.00			βBi ₂ O _{3SS}
1*	90.00	5.00	5.00		
11	81.00	4.50	4.50	10.00	βBi ₂ O _{3SS} , CuO
2*	75.00	12.50	12.50		
12	67.50	11.20	11.20	10.00	βBi ₂ O _{3SS} , CuO
20*	70.00	20.00	10.00		
13	63.00	18.00	9.00	10.00	β _{SS} , γ _{SS} , Bi ₂ SrO ₄ , CuO
21	52.50	15.00	7.50	25.00	β _{SS} , γ _{SS} , Bi ₂ SrO ₄ , CuO
21*	70.00	10.00	20.00		
14	63.00	9.00	18.00	10.00	β _{SS} , γ _{SS} , Bi ₂ CaO ₄ , CuO
22	52.50	7.50	15.00	25.00	β _{SS} , γ _{SS} , Bi ₂ CaO ₄ , CuO
25*	60.00	20.00	20.00		

15	54.00	18.00	18.00	10.00	β_{ss}, γ_{ss}
23	45.00	15.00	15.00	25.00	$\gamma_{ss}, \beta_{ss}, \text{CuO}$
38*	55.00	15.00	30.00		
116	49.50	13.50	27.00	10.00	$\gamma_{ss}, 8250$
22*	50.00	40.00	10.00		
16	45.00	36.00	9.00	10.00	$\gamma_{ss}, 2201$
25	37.50	30.00	7.50	25.00	2201, CuO
23*	50.00	25.00	25.00		
17	45.00	22.50	22.50	10.00	8250, 9.11.5.0, 2201, $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$
24	37.50	18.70	18.70	25.00	8250, 9.11.5.0, 2201, $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$
31	30.00	15.00	15.00	40.00	9.11.5, $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_9$, 2201
32	30.00	15.00	15.00	40.00	8250, 2201, CuO
26*	40.00	50.00	10.00		
34	24.00	30.00	6.00	40.00	2201, $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$
41	20.00	25.00	5.00	50.00	2201, 2212, CuO
27*	40.00	40.00	20.00		
18	36.00	36.00	18.00	10.00	9.11.5, 2201
33	24.00	24.00	12.00	40.00	CuO, 2212
28*	40.00	30.00	30.00		
19	36.00	27.00	27.00	10.00	8250, 9.11.5.0, 2201
42	20.00	15.00	15.00	50.00	2212, CuO
29*	40.00	20.00	40.00		
110	36.00	18.00	36.00	10.00	8250, 9.11.5.0, 2201
43	20.00	10.00	20.00	50.00	2201, CuO, 8250
30*	40.00	10.00	50.00		
26	30.00	7.50	37.50	25.00	8250, CaO
30C	24.00	6.00	30.00	40.00	8250, CuO
30D	20.00	5.00	25.00	50.00	8250, CuO
51	12.00	3.00	15.00	70.00	8250, 2201, CuO
61	4.00	1.00	5.00	90.00	8250, 2201, 2212, CuO
31*	30.00	50.00	20.00		
27	22.50	37.50	15.00	25.00	9.11.5.0, 2212
35	18.00	30.00	12.00	40.00	CuO, $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, 9.11.5

44	15.00	25.00	10.00	50.00	CuO, Sr ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁ , 2212, 9.11.5.0
32*	30.00	20.00	50.00		
32A	27.00	18.00	45.00	10.00	2212, 2201, 9.11.5.0
28	22.50	15.00	37.50	25.00	2212, 2201, 9.11.5, CuO
33*	30.00	35.00	35.00		
111	27.00	31.50	31.50	10.00	9.11.5, 2212, Bi ₂ Sr ₆ O ₉ ,
29	22.50	26.20	26.25	25.00	2212, 9.11.5, Ca ₂ CuO ₃
36	18.00	21.00	21.00	40.00	2212, CuO, Ca ₂ CuO ₃
45	15.00	17.50	17.50	50.00	2212, CuO, Ca ₂ CuO ₃
52	9.00	10.50	10.50	70.00	2212, CuO, 2201
33G	6.00	7.00	7.00	80.00	2212, CuO, 2201
62	3.00	3.50	3.50	90.00	2212, CuO, 2201
34*	20.00	60.00	20.00		
112	18.00	54.00	18.00	10.00	Bi ₂ Sr ₆ O ₉ , (SrCa)O
30	15.00	45.00	15.00	25.00	Bi ₂ Sr ₆ O ₉ , (SrCa)O
210	15.00	15.00	45.00	25.00	2212, Ca ₂ CuO ₃ , CuO
37	12.00	12.00	36.00	40.00	2212, , CuO, Ca ₂ CuO ₃
46	10.00	10.00	30.00	50.00	CuO, SrCuO ₂ , 2201(?)
53	6.00	6.00	18.00	70.00	2212, Sr ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁
63	2.00	2.00	6.00	90.00	2212, Sr ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁
36*	10.00	45.00	45.00		
36A	9.00	40.50	40.50	10.00	(SrCa)O
211	7.50	33.75	33.75	25.00	Bi ₂ Sr ₆ O ₉ , (SrCa)O
38	6.00	27.00	27.00	40.00	Sr ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁ , CuO, 9.11.5
47	5.00	22.50	22.50	50.00	Sr ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁ , 9.11.5, SrCuO ₂
54	3.00	13.50	13.50	70.00	Sr ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁
64	1.00	4.50	4.50	90.00	Sr ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁
37*	10.00	80.00	10.00		
115	9.00	72.00	9.00	10.00	(SrCa)O

*Identificación de fase por difracción de rayos x y microscopía óptica.

Tabla III. Composición de fases de mezclas seleccionadas en el sistema
 $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ a 1300°C .

Muestra	Composición (% mol)				Fases*
	$\text{BiO}_{1.5}$	SrO	CaO	CuO	
01	92.00	4.00	4.00		$\alpha\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SS}}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SS}}$
02	85.00	7.50	7.50		$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SS}}$
03	80.00	10.00	10.00		$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SS}}$
04	75.00	12.50	12.50		$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SS}}$
05	75.00	18.75	6.25		$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SS}}$
06	75.00	25.00			$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SS}}$
07	86.00	14.00			$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SS}}$
08	75.00	6.25	18.75		$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SS}}$
09	86.00	14.00			$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SS}}$
1*	90.00	5.00	5.00		
11	81.00	4.50	4.50	10.00	$\alpha\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SS}}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SS}}$, vidrio
2*	75.00	12.50	12.50		
12	67.50	11.20	11.20	10.00	$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SS}}$, vidrio
20*	70.00	20.00	10.00		
13	63.00	18.00	9.00	10.00	$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SS}}$, γ_{SS} , Bi_2SrO_4 , vidrio
21	52.50	15.00	7.50	25.00	$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SS}}$, Bi_2SrO_4 , vidrio
21*	70.00	10.00	20.00		
14	63.00	9.00	18.00	10.00	$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SS}}$, vidrio
22	52.50	7.50	15.00	25.00	$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SS}}$, vidrio
25*	60.00	20.00	20.00		
15	54.00	18.00	18.00	10.00	vidrio

23	45.00	15.00	15.00	25.00	vidrio
38*	55.00	15.00	30.00		
118	49.50	13.50	27.00	10.00	vidrio
22*	50.00	40.00 ⁰	10.00		
16	45.00	36.00	9.00	10.00	vidrio, 2201
25	37.50	30.00	7.50	25.00	vidrio, 2201
23*	50.00	25.00	25.00		
17	45.00	22.50	22.50	10.00	vidrio
24	37.50	18.70	18.70	25.00	vidrio, 9.11.5
31	30.00	15.00	15.00	40.00	vidrio
24*	50.00	10.00	40.00		
32	30.00	15.00	15.00	40.00	vidrio, 9.11.5
26*	40.00	50.00	10.00		
34	24.00	30.00	6.00	40.00	vidrio, 2201
41	20.00	25.00	5.00	50.00	vidrio, 2201
27*	40.00	40.00	20.00		
18	38.00	38.00	18.00	10.00	vidrio
33	24.00	24.00	12.00	40.00	vidrio
28*	40.00	30.00	30.00		
19	38.00	27.00	27.00	10.00	vidrio, 2201, CaO
42	20.00	15.00	15.00	50.00	vidrio
29*	40.00	20.00	40.00		
110	38.00	18.00	38.00	10.00	vidrio
43	20.00	10.00	20.00	50.00	vidrio, 9.11.5, 2201
30*	40.00	10.00	50.00		
26	30.00	7.50	37.50	25.00	vidrio, CaO
30C	24.00	6.00	30.00	40.00	vidrio
51	12.00	3.00	15.00	70.00	vidrio
61	4.00	1.00	5.00	90.00	vidrio
31*	30.00	50.00	20.00		
27	22.50	37.50	15.00	25.00	vidrio, 2201, Ca ₂ CuO ₃
35	18.00	30.00	12.00	40.00	2201, Ca ₂ CuO ₃ , vidrio
44	15.00	25.00	10.00	50.00	vidrio, 2201
32*	30.00	20.00	50.00		
32A	27.00	18.00	45.00	10.00	vidrio, CaO
28	22.50	15.00	37.50	25.00	vidrio, CaO

33*	30.00	35.00	35.00		
111	27.00	31.50	31.50	10.00	vidrio, 2201, CaO, Ca ₂ CuO ₃
29	22.50	26.20	26.25	25.00	vidrio, CaO
36	18.00	21.00	21.00	40.00	vidrio
45	15.00	17.50	17.50	50.00	vidrio
52	9.00	10.50	10.50	70.00	vidrio, CaO, 9.11.5
33G	8.00	7.00	7.00	80.00	vidrio, CaO, 9.11.5
62	3.00	3.50	3.50	90.00	vidrio
34*	20.00	60.00	20.00		
112	18.00	54.00	18.00	10.00	vidrio, (SrCa)O
30	15.00	45.00	15.00	25.00	vidrio, (SrCa)O
35*	20.00	20.00	60.00		
114	18.00	18.00	54.00	10.00	vidrio, Ca ₂ CuO ₃ , 2201, 2212
210	15.00	15.00	45.00	25.00	CaO, vidrio
37	12.00	12.00	36.00	40.00	vidrio
46	10.00	10.00	30.00	50.00	vidrio, CaO, Ca ₂ CuO ₃ , 2201
53	6.00	6.00	18.00	70.00	vidrio, CaO
63	2.00	2.00	6.00	90.00	vidrio, CaO
36*	10.00	45.00	45.00		
36A	9.00	40.50	40.50	10.00	vidrio, (SrCa)O
211	7.50	33.75	33.75	25.00	vidrio, (SrCa)O, Ca ₂ CuO ₃ , 2201
38	6.00	27.00	27.00	40.00	vidrio, 2201, CaO, Ca ₂ CuO ₃
47	5.00	22.50	22.50	50.00	vidrio, CaO, Ca ₂ CuO ₃ , 2201
54	3.00	13.50	13.50	70.00	vidrio, (SrCa)O
64	1.00	4.50	4.50	90.00	vidrio, (SrCa)O
37*	10.00	80.00	10.00		
115	9.00	72.00	9.00	10.00	vidrio, (SrCa)O

*Identificación de fase por difracción de rayos x y microscopía óptica.

RELACIONES DE COMPATIBILIDAD DE FASES

Las relaciones de compatibilidad obtenidas de composiciones reaccionadas a 800°C, en que predominan los componentes cristalinos y el contenido de líquido es bajo, y a la de 1300°C en que la abundancia de líquido es substancialmente mayor y las fases cristalinas son limitadas, se presentan a continuación. Los datos experimentales requirieron analizarse en forma aislada para cada composición y de manera conjunta para la totalidad del sistema para poder establecer las compatibilidades y subsistemas dentro del tetraédro $\text{BiO}_{1,5}\text{-SrO-CaO-CuO}$, así como para inferir otras compatibilidades comprendidas entre las determinadas experimentalmente.

Sistema $\text{BiO}_{1,5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ a 800°C

Sistemas binarios

De los datos experimentales se deducen los equilibrios binarios a 800°C, presentados en la Tabla IV.

Sistemas ternarios

Sistema $\text{BiO}_{1,5}\text{-SrO-CaO}$

En el sistema $\text{BiO}_{1,5}\text{-SrO}$ se establece de los datos experimentales la cristalización como compuestos estables a 800°C de $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{Sr}_{0,8}}$, Bi_2SrO_4 y $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$. $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{Sr}_{0,8}}$ se extiende desde 75 a 90% mol $\text{BiO}_{1,5}$ y es compatible con Bi_2SrO_4 . La discrepancia conocida entre sí Bi_2SrO_4 se transforma³⁶ a 794°C a $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{Sr}_{0,8}} + \gamma_{\text{Sr}}$, o si es estable hasta 940°C³⁷ se resuelve al demostrarse experimentalmente la estabilidad de Bi_2SrO_4 a 800°C y su compatibilidad con $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{Sr}_{0,8}}$. Las fases $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{O}_6$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$ y BiSr_3O_x ^{36,37,38} no se identificaron a 800°C en las composiciones estudiadas.

Tabla IV. Relaciones de compatibilidad binaria a 800°C en el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$.

1	$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{ss}1} - \beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{ss}2}$
2	$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{Sra}} - \gamma_{\text{ss}}$
3	$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{Sra}} - \text{Bi}_2\text{SrO}_4$
4	$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{Sra}} - \text{CuO}$
5	$\gamma_{\text{ss}} - \text{Bi}_2\text{SrO}_4$
6	$\gamma_{\text{ss}} - \text{CuO}$
7	$\text{Bi}_2\text{SrO}_4 - \text{CuO}$
8	$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{Csa}} - \gamma_{\text{ss}}$
9	$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{Csa}} - \text{Bi}_2\text{CaO}_4$
10	$\gamma_{\text{ss}} - \text{Bi}_2\text{CaO}_4$
11	$\text{Bi}_2\text{CaO}_4 - \text{CuO}$
12	$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{Csa}} - \text{CuO}$
13	$\gamma_{\text{ss}}\text{-8250}$
14	$\gamma_{\text{ss}} - 2201$
15	$2201 - \text{CuO}$
16	$8250 - 9.11.5$
17	$8250 - 2201$
18	$8250 - \text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$
19	$9.11.5 - 2201$
20	$9.11.5 - \text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$
21	$2201 - \text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$
22	$8250 - \text{CuO}$
23	$2201 - 2212$
24	$2212 - \text{CuO}$
25	$2212 - 8250$
26	$\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9 - (\text{SrCa})\text{O}$
27	$9.11.5 - \text{CaO}$
28	$9.11.5 - 2212$
29	$2201 - \text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$
30	$2212 - \text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$
31	$\text{Ca}_2\text{CuO}_3 - \text{CaO}$

32	$\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9 - \text{CaO}$
33	$\text{Ca}_2\text{CuO}_3 - \text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$
34	$\text{Ca}_2\text{CuO}_3 - \text{SrCuO}_2$
35	$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41} - \text{SrCuO}_2$
36	$\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9 - \text{Sr}_2\text{CuO}_3$
37	$\text{Sr}_2\text{CuO}_3 - \text{Ca}_2\text{CuO}_3$
38	$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41} - 9.11.5$
39	$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41} - \text{CuO}$
40	$2212 - \text{Ca}_2\text{CuO}_3$
41	$\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9 - \text{Ca}_2\text{CuO}_3$
42	$9.11.5 - \text{Ca}_2\text{CuO}_3$
43	$9.11.5 - \text{Sr}_2\text{CuO}_3$
44	$\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9 - 9.11.5$
45	$9.11.5 - \text{SrCuO}_2$
46	$9.11.5 - \text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

En el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-CaO}$ las composiciones mostraron la cristalización de Bi_2CaO_4 , compatible con $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Ca}_{55}$ a 800°C . Esta solución se extiende desde 82 a 92% mol $\text{BiO}_{1.5}\text{-CaO}$ aparece como fase estable en composiciones reaccionadas a 1300°C . Los compuestos $\text{Bi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$, $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ y $\text{Bi}_6\text{Ca}_4\text{O}_{13}$ ³²⁻³⁵ no se observaron en la presente investigación.

El sistema SrO-CaO se presenta como una solución sólida, posiblemente continua.

En el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO}$, la evidencia experimental muestra la cristalización de los compuestos ternarios $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCa}_{55}$, γ_{55} , 8250 y 9.11.5.0 de estequiometría Bi:Sr:Ca . Se demuestran las relaciones de compatibilidad $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCa}_{55} - \beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCa}_{55}2$, donde β_1 y β_2 representan respectivamente soluciones con contenidos bajo y alto de SrO+CaO , $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{55}\text{-Bi}_2\text{SrO}_4$, $\text{Bi}_2\text{SrO}_4\text{-}\gamma_{55}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{55}\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-}\gamma_{55}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Ca}_{55}\text{-Bi}_2\text{CaO}_4$, $\text{Bi}_2\text{CaO}_4\text{-}\gamma_{55}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Ca}_{55}\text{-Bi}_2\text{CaO}_4\text{-}\gamma_{55}$, γ_{55} -8250, 8250-9.11.5.0-CaO, 9.11.5.0- $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-CaO}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-(SrCa)O}$ e infiere 8250- $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$. Se confirma la cristalización de $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$ y de Bi_2SrO_4 a 800°C , pero no se observa la cristalización de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{O}_8$ y Bi_3SrO_x ⁴⁰ (Figura 3). $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$ se ha reportado su descomposición a 995°C a $\text{SrO+Bi}_2\text{Sr}_3\text{O}_8$, arriba de los límites ahora considerados.

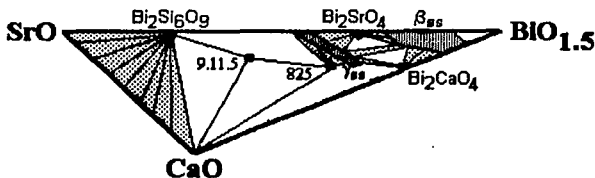


Figura 3. Relaciones de compatibilidad en el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO}$ a 800°C . Los sistemas $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCaSS1}-\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCaSS2}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCaSS}-\text{Bi}_2\text{SrO}_4-\gamma_{\text{ss}}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CaSrSS}-\text{Bi}_2\text{CaO}_4-\gamma_{\text{ss}}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCaSS}-\gamma_{\text{ss}}$, $8250\text{-}9.11.5\text{-Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$, $9.11.5\text{-Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-CaO}$ y $\text{SrO-CaO-Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$ se determinan de los datos experimentales, mientras que $\gamma_{\text{ss}}\text{-}8250\text{-Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$ se infiere de los mismos.

Sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CuO}$

Cristalizan $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, SrCuO_2 y Sr_2CuO_3 dentro del sistema SrO-CuO y de $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$ y Bi_2SrO_4 en el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO}$. En el ternario $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CuO}$ se demuestra de los datos experimentales compatibilidad entre $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrSS-CuO}$, $\text{Bi}_2\text{SrO}_4\text{-CuO}$, $\gamma_{\text{ss}}\text{-}2201\text{-CuO}$, $\gamma_{\text{ss}}\text{-}2201\text{-Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$, $2201\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, 2201-SrCuO_2 , $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-Sr}_2\text{CuO}_3$, y se infiere de los mismos la unión $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-SrCuO}_2$. Las composiciones estudiadas no cubren la cristalización de Bi_2CuO_4 ^{40,42,45}. Son estables los compuestos SrCuO_2 ⁵⁰, Sr_2CuO_3 ⁵¹ y $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ⁵³ y las uniones $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrSS-CuO}$ ⁵⁷, $\text{SrCuO}_2\text{-}2201$ y $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-}2201$ a 800°C ^{40,45} y no se comprueban las compatibilidades $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrSS-Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$ y $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrSS-}2201$ ⁶⁰. La fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{O}_6$ ⁴⁰ no fué observada.

Los resultados demuestran el triángulo de compatibilidad $\gamma_{\text{ss}}\text{-}2201\text{-CuO}$, o los binarios $\gamma_{\text{ss}}\text{-}2201$, $\gamma_{\text{ss}}\text{-CuO}$ y 2201-CuO , agregando la unión $\gamma_{\text{ss}}\text{-CuO}$ que no ha sido previamente publicada a los sistemas $\gamma_{\text{ss}}\text{-}2201$ y 2201-CuO ⁴⁰. Considerando que los límites de composición de γ_{ss} varían con la temperatura y a 800°C se extienden de 44% mol SrO + 56% $\text{BiO}_{1.5}$ a 46% SrO + 54% $\text{BiO}_{1.5}$, y que 2201 es una solución defectuosa en Sr que varía entre los límites $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Cu}_{1+y}\text{O}_x$ ($0.1 < x < 0.5$)⁶⁰, $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Cu}_{1+y}\text{O}_x$ ($0.1 < x < 0.6$)⁵⁷ y $\text{Bi}_{11-x}\text{Sr}_{9+x}\text{Cu}_5\text{O}_y$ ($0 < x < 0.4$)⁵⁶, es válida la unión $\gamma_{\text{ss}}\text{-CuO}$ dependiendo de la composición de las fases γ_{ss} y 2201 y de la temperatura (Figura 4).

Los registros de difracción de rayos X muestran variación en las distancias interplanares e intensidades de las reflexiones características del compuesto de estequiometría 2201: Bi:Sr:Ca:Cu, que indican formación de solución sólida. En el presente estudio no se estableció la naturaleza de las fase 2201 que pudiera formarse, representando un intervalo de composición, pudiéndose así notar sus relaciones con otras fases. En otras figuras subsecuentes aparece indicada por un punto, para simplificar su ilustración.

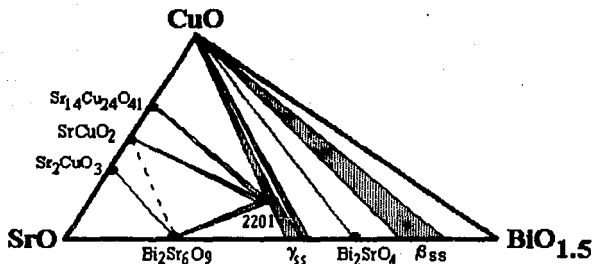


Figura 4. Líneas de compatibilidad en el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CuO}$. Los datos experimentales confirman equilibrio entre $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrSS}}\text{-CuO}$, $\text{Bi}_2\text{SrO}_4\text{-}\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrSS}}\text{-CuO}$, $\text{Bi}_2\text{SrO}_4\text{-}\gamma_{55}\text{-CuO}$, $\gamma_{55}\text{-2201-CuO}$, $2201\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-CuO}$, $2201\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-SrCuO}_2$, $\gamma_{55}\text{-2201-Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$ y posibles $2201\text{-Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-SrCuO}_2$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-Sr}_2\text{CuO}_3\text{-SrCuO}_2$ y $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-Sr}_2\text{CuO}_3\text{-SrO}$.

Sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-CaO-CuO}$

Los compuestos identificados son $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{CaSS}}$ y Bi_2CaO_4 compatibles con CuO , y Ca_2CuO_3 compatible con CaO y CuO . Se definen las compatibilidades $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{CaSS}}\text{-CuO}$ y $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{CaSS}}\text{-Bi}_2\text{CaO}_4\text{-CuO}$. No se identificaron otros compuestos en el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-CaO-CuO}$ (Figura 5).

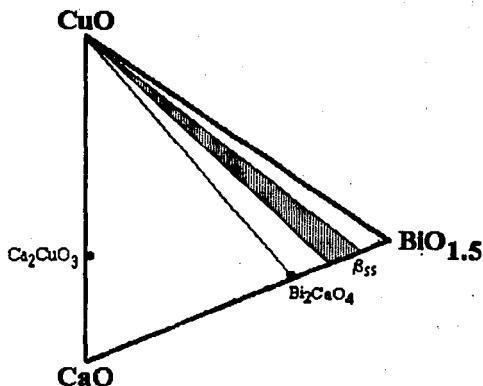


Figura 5. Compatibilidades $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Cesa-CuO}$, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Cesa-Bi}_2\text{CaO}_4\text{-CuO}$, $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-CaO}$ y $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-CuO}$ identificadas en el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-CaO-CuO}$.

Sistema SrO-CaO-CuO

Sobre la arista CaO-CuO cristaliza Ca_2CuO_3 y, sobre la arista SrO-CuO , la de $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, SrCuO_2 y Sr_2CuO_3 . SrCuO_2 es estable a 800°C ⁴⁰. La relación entre SrO y CaO corresponde a una solución sólida, posiblemente continua, si bien composiciones altas en Ca muestran cristalización de CaO y no de $(\text{SrCa})\text{O}$ sugiriendo que pudiera existir una segunda solución sólida en un margen estrecho de composición inmediato al componente puro CaO . En el sistema ternario se confirma compatibilidad entre $\text{SrO-Sr}_2\text{CuO}_3$, $\text{CaO-Ca}_2\text{CuO}_3$, $\text{Sr}_2\text{CuO}_3\text{-Ca}_2\text{CuO}_3$, $\text{Sr}_2\text{CuO}_3\text{-SrCuO}_2$, $\text{SrCuO}_2\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ y $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-CuO}$ (Figura 6).

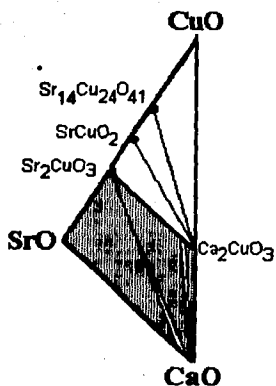


Figura 6. Sistema SrO-CaO-CuO, indicando soluciones sólidas entre SrO-CaO y Sr_2CuO_3 - Ca_2CuO_3 y las compatibilidades SrCuO_2 - Ca_2CuO_3 - Sr_2CuO_3 , SrCuO_2 - Ca_2CuO_3 - $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ y $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ - Ca_2CuO_3 -CuO.

Sistema $\text{BiO}_{1,6}$ -SrO-CaO-CuO

$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{es1}}$ - $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{es2}}$ -CuO

Los resultados indican que a 800°C $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{es}}$ cristaliza en equilibrio con CuO (Tabla II). Variaciones en las distancias interplanares e intensidades muestran solución sólida cuyas características se discuten más adelante (pág. 62). Incorporando los datos de que Bi_2O_3 toma en solución de 24 a 54% mol SrO y de 12 a 24% mol CaO^{32,33}, se demuestra el tetraedro de compatibilidad $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{es1}}$ - $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{es2}}$ -CuO, en el que $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{es1}}$ y $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{es2}}$ representan respectivamente concentraciones bajas y altas de SrO+CaO en la solución (Figura 7).

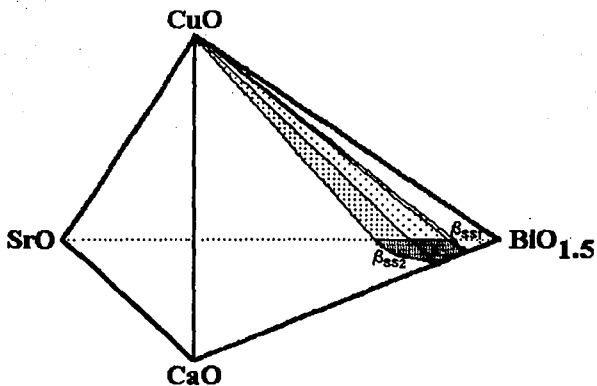


Figura 7. Tetraedro de compatibilidad $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrS}1}-\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrS}2}-\text{CuO}$

$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrCaSS}}-\text{Bi}_2\text{SrO}_4-\text{CuO}$

Se demuestra que la solución $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrSS}}$ se extiende hacia el CuO, confirmándose los datos de otros autores^{40,58}. Bi_2SrO_4 se identifica asociado a $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrSS}}+\text{CuO}$, de donde se define el triángulo de compatibilidad $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrSS}}-\text{Bi}_2\text{SrO}_4-\text{CuO}$ y el tetraedro $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrCaSS}}-\text{Bi}_2\text{SrO}_4-\text{CuO}$ que de hecho agrupa triángulos $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrCaSS}}-\text{Bi}_2\text{SrO}_4-\text{CuO}$. La configuración presentada (Figura 8) indica que la relación es con soluciones altas en Sr, con cierta sustitución por Ca. Se confirma la estabilidad a 800°C del Bi_2SrO_4 , cuestionándose su descomposición a 794°C a solución $\gamma_{\text{ss}}+\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{ss}}$ ³⁶ y confirmando su descomposición a temperaturas más altas, posiblemente 940°C³⁷, a solución $\gamma_{\text{ss}}+\text{liquido}$. No se confirmó su transformación a 825°C a otra forma estable entre 8250 y 940°C³⁷.

$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{CaSS}}-\text{Bi}_2\text{CaO}_4-\text{CuO}$

La solución $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{CaSS}}$ se extiende hacia el CuO, dentro del triángulo de compatibilidad $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{CaSS}}-\text{Bi}_2\text{CaO}_4-\text{CuO}$ o del tetraedro $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{CaSS}}-\text{Bi}_2\text{CaO}_4-\text{CuO}$ cuando la solución contiene $\text{CaO}+\text{SrO}$ (Figura 9). Es conocido que $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{CaSS}}$ romboédrica incorpora de

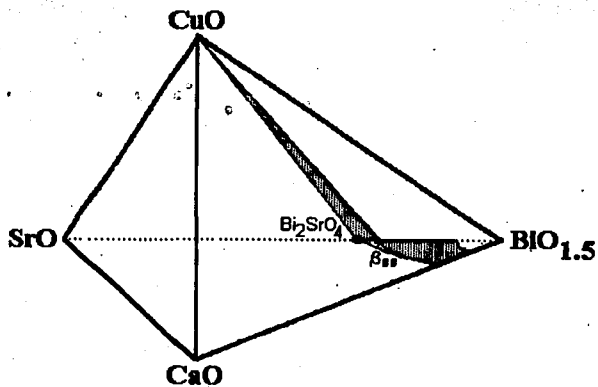


Figura 8. Relación de compatibilidad $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrO}_4\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-CuO}$

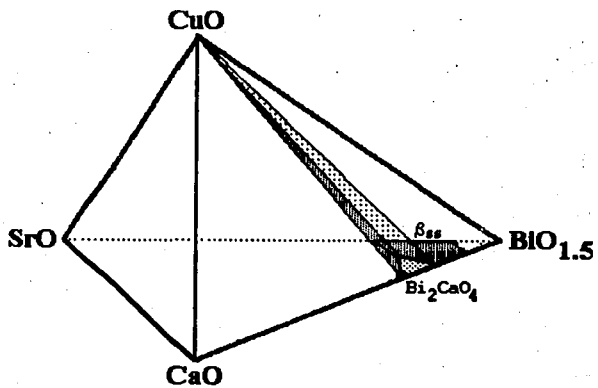


Figura 9. Equilibrio $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CaSrO}_4\text{-Bi}_2\text{CaO}_4\text{-CuO}$

12 a 24% mol CaO y que entre 732°C y 773° puede cristalizar junto con Ca_2CuO_3 ³³; a temperaturas superiores $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Ca}_{0.8}$ podría dar lugar a la fase de alta temperatura que a 835°C se transformaría a la solución fcc. Algunas composiciones mostraron una fase cúbica cuyas características se discuten más adelante.

Bi_2SrO_4 - γ_{ss} -CuO

La evidencia presentada demuestra la compatibilidad Bi_2SrO_4 - γ_{ss} -CuO y la estabilidad del Bi_2SrO_4 a 800°C. La inconsistencia de los datos publicados está de manifiesto en la interpretación de Guillermo y col.³⁶ que reportan la descomposición del Bi_2SrO_4 a 794°C y de Roth y col.⁴⁰ que indican que γ_{ss} y CuO no son compatibles, en oposición a Chakoumakos y col.⁶⁰ que sostienen que esta unión es válida. No se confirma la unión $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{0.8}$ -2201^{57,65} que no es compatible con la unión γ_{ss} -CuO, a 800°C. De hecho la validez de la unión γ_{ss} -CuO está sujeta a la extensión de la composición de las fases γ_{ss} y 2201; una estructura 2201 muy defectuosa en Sr o alta en Bi y una γ_{ss} relativamente más alta en Sr podrían invalidar la unión γ_{ss} -2201. La solución γ_{ss} se extiende hacia la arista $\text{BiO}_{1.5}$ -CaO y los resultados demuestran el volumen de compatibilidad Bi_2SrO_4 - γ_{ss} -CuO cuando la solución contiene SrO+CaO (Figura 10).

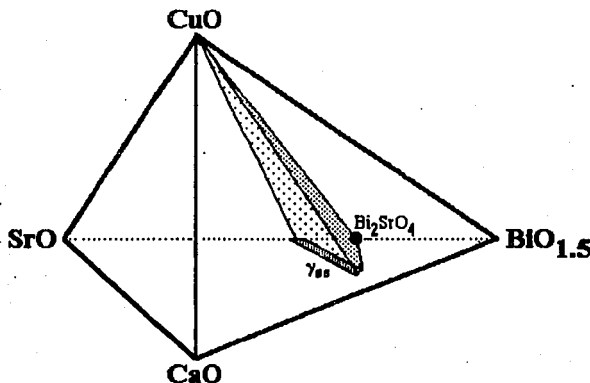


Figura 10. Tetraedro de compatibilidad Bi_2SrO_4 - γ_{ss} -CuO

$\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCaSS}-\gamma_{\text{SS}}-\text{Bi}_2\text{SrO}_4-\text{CuO}$

Los tetraedros anteriores dejan un volumen hacia el interior del sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ que corresponde a la relación de compatibilidad $\text{Bi}_2\text{SrO}_4\text{-}\gamma_{\text{SS}}\text{-}\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCaSS-CuO}$. Se confirma la estabilidad del Bi_2SrO_4 a 800°C y su compatibilidad con $\gamma_{\text{SS}}\text{-}\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrSS}$ como indican Roth y col.⁴⁰ para el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ (Figura 11).

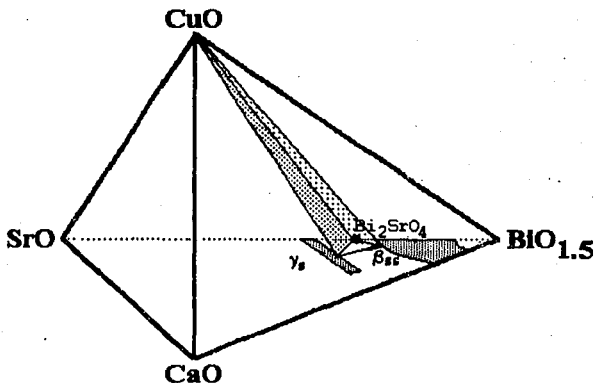


Figura 11. Compatibilidad $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCaSS}-\gamma_{\text{SS}}-\text{Bi}_2\text{SrO}_4-\text{CuO}$.

$\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CaSrSS}-\text{Bi}_2\text{CaO}_4\text{-}\gamma_{\text{SS}}-\text{CuO}$

Al igual que en el caso anterior, en la medida que las composiciones contienen Sr y se alejan del sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-CaO-CuO}$ se define el tetraedro de compatibilidad $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CaSrSS}-\gamma_{\text{SS}}-\text{Bi}_2\text{CaO}_4-\text{CuO}$. Los tetraedros $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CaSrSS}-\text{Bi}_2\text{CaO}_4-\text{CuO}$ (Figura 9) y $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CaSS}-\gamma_{\text{SS}}-\text{Bi}_2\text{CaO}_4-\text{CuO}$ (Figura 11) coinciden con los datos de otros autores^{40,65} en cuanto al equilibrio entre las soluciones $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CaSS}$ y γ_{SS} pero no respecto a la compatibilidad $\text{Bi}_2\text{CaO}_4-\text{CuO}$ que no es

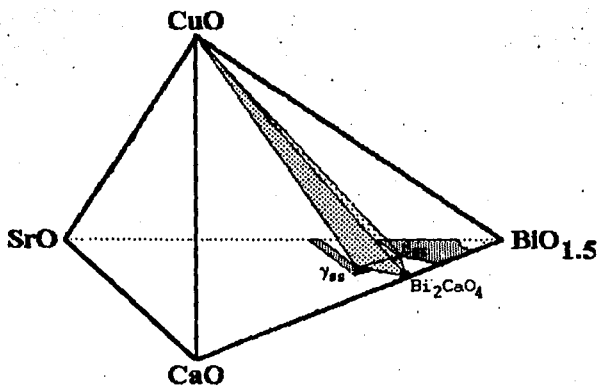


Figura 12. Compatibilidad $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CaSrS} \sim \gamma\text{SrS}-\text{Bi}_2\text{CaO}_4\text{-CuO}$.

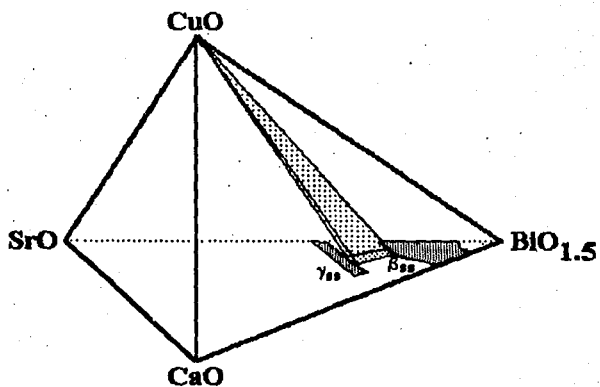


Figura 13. Compatibilidad $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrSrS} \sim \gamma\text{SrS}-\text{CuO}$.

Incluida en sus trabajos. Se establece equilibrio entre $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCaSS}\text{-}\gamma_{\text{SS}}\text{-CuO}$ (Figura 12), ignorada en otras versiones del sistema que no incluyen calcio en sus composiciones⁴⁰ o que especifican una gran área de líquido y fases de estequiometría poco común no muy aceptadas⁶⁵.

$\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCaSS}\text{-}\gamma_{\text{SS}}\text{-CuO}$

Entre los volúmenes de compatibilidad anteriores queda un estrecho tetraedro que se extiende desde γ_{SS} a $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCaSS}$ y hacia CuO (Figura 13).

La evidencia presentada indica que, a 800°C, composiciones con alta concentración de $\text{BiO}_{1.5}$ definen la compatibilidad $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrSS}\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-CuO}$ (Figura 8), demostrando equilibrio entre $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrSS}$ y CuO y confirmando los resultados de Roth y col.⁴⁰, a diferencia de Majewski y col.⁶⁵ que mantienen que $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrSS}$ solo es compatible con las fases 2201 y γ pero no con CuO e ignoran la formación de Bi_2SrO_4 . El tetraedro $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrSS}\text{-}\gamma_{\text{SS}}\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-CuO}$ (Figura 11) indica que Bi_2SrO_4 y CuO son compatibles, coincidiendo solo en parte con otras versiones del sistema⁴⁰ que sostienen que Bi_2SrO_4 es compatible con $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrSS}$, γ y 2201 pero no con CuO. Las compatibilidades $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrSS}\text{-CuO-2201R}$ y $\text{Bi}_2\text{SrO}_4\text{-}\gamma_{\text{SS}}\text{-2201R}$ son mantenidas en una versión publicada del sistema⁴⁰, a 750-800°C, mientras que en otra versión⁶⁵ se reporta formación de líquido a 850°C para esta sección del tetraedro.

$\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrSS}$ es compatible con Bi_2SrO_4 , mientras que $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CaSS}$ lo es con Bi_2CaO_4 , pero Bi_2SrO_4 y Bi_2CaO_4 no son compatibles entre sí, a 800°C. Las líneas de compatibilidad de CuO con Bi_2SrO_4 , Bi_2CaO_4 , $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrSS}$ y $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CaSS}$ indican coexistencia de fases en los sistemas $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCaSS1}\text{-}\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCaSS2}\text{-CuO}$ (Figura 7), $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrSS}\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-CuO}$ (Figura 8), $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CaSS}\text{-Bi}_2\text{CaO}_4\text{-CuO}$ (Figura 9), siendo $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCaSS1}$ y $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCaSS2}$ respectivamente soluciones sólidas de baja y alta concentración de Sr+CaO. Los datos experimentales para estas dos soluciones indican que la estructura cambia de romboédrica a cúbica en función del grado de sustitución Sr/Ca.

$\gamma_{\text{SS}}\text{-8250-2201-CuO}$

Concentraciones menores de Bi definen el tetraedro $\gamma_{\text{SS}}\text{-8250-2201-CuO}$ (Figura 14). Se confirman las uniones 2201-CuO^{57,60,65} y 2201- γ_{SS} ^{40,57,60,65}. Las fases $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$ y $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{O}_6$ citadas como estables a 800°C en el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ ²⁴⁻²⁶ no fueron observadas en la

presente investigación. Los sistemas publicados^{40,65} no incluyen la fase de estequiometría 8250 Bi:Sr:Ca, mientras que una tercera versión⁴⁵ reporta la compatibilidad 8250-2201-CuO. En la literatura se suele diferenciar entre las fases 2201 superconductor^{44,45,60} y no superconductor; en la presente investigación no se hace esta distinción.

Las anteriores uniones de compatibilidad entre γ_{SS} -2201, γ_{SS} -CuO, γ_{SS} - Bi_2SrO_4 , 2201-CuO y Bi_2SrO_4 -CuO demuestran que no es posible la relación de equilibrio Bi_2SrO_4 -2201 ni por consiguiente el tetraedro γ_{SS} - Bi_2SrO_4 -2201-CuO. Las uniones Bi_2SrO_4 -2201, 2201-CuO y Bi_2SrO_4 - γ_{SS} son admitidas por Roth y otros⁴⁰, mientras que Bi_2SrO_4 no es incluida en los resultados de otros autores⁶⁵.

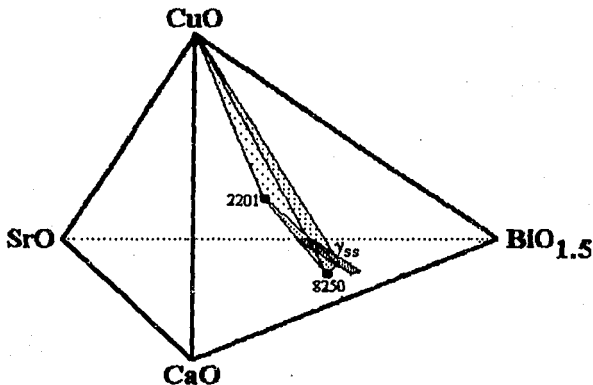


Figura 14. Relaciones de compatibilidad γ_{SS} -8250-2201-CuO.

8250-2201-2212-CuO

El sistema 8250-2212-2201-CuO (Figura 15) incluye el plano 8250-2201-CuO que separa composiciones conteniendo más de 53% mol $\text{BiO}_{1.5}$ que cristalizan 2201 como fase estable, de las de menor concentración de $\text{BiO}_{1.5}$ que llevan a la condensación del

superconductor de estequiometría 2212 Bi:Sr:Ca:Cu. Se confirman las uniones 2201-CuO^{40,65}, 2212-CuO⁶⁵ y el tetraedro 8250-2201-2212-CuO⁴⁵.

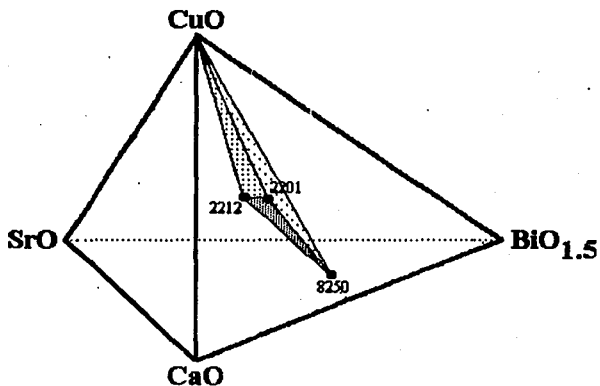


Figura 15. Relaciones de equilibrio 8250-2201-2212-CuO.

8250-2201-2212-9.11.5

El tetraedro 8250-2201-2212-9.11.5 se extiende desde el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO}$ hacia el interior del $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ definiendo una gran cuña interior en la que es posible la cristalización de 2201 y 2212 y que separa composiciones altas en Bi capaces de cristalizar 2201 de las bajas en Bi que solo condensan 2212 (Figura 16). El sistema no es demostrado experimentalmente por Hong y otros⁴⁵ pero sí inferido de los mismos para la fase superconductor 2201.

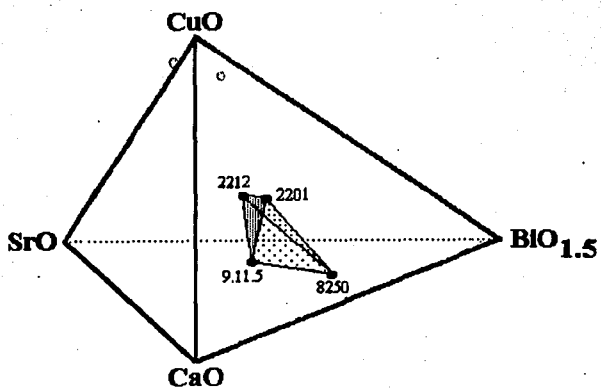


Figura 16. Tetraedro de compatibilidad 8250-2201-2212-9.11.5.

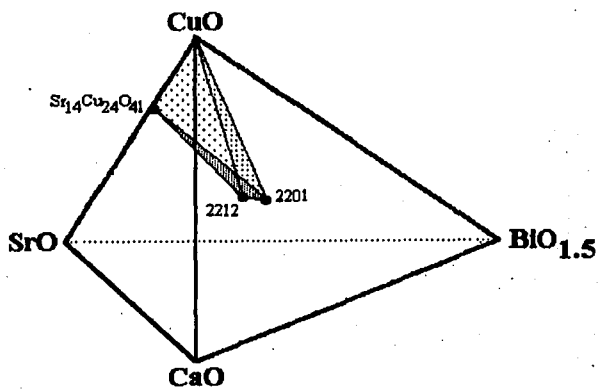


Figura 17. Tetraedro de compatibilidad 2201-2212- $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ -CuO.

2201-2212-Sr₁₄Cu₂₄O₄₁-CuO

Se define la compatibilidad 2201-2212-Sr₁₄Cu₂₄O₄₁-CuO que extiende hacia la arista SrO-CuO la cuña antes referida. Se confirman los sistemas Sr₁₄Cu₂₄O₄₁-2201⁵⁶, Sr₁₄Cu₂₄O₄₁-2201-CuO⁴⁰ y 2201-2212-Sr₁₄Cu₂₄O₄₁-CuO⁴⁵ (Figura 17).

2201-2212-9.11.5-Sr₁₄Cu₂₄O₄₁

Forma parte de la cuña antes indicada. Confirma las versiones Sr₁₄Cu₂₄O₄₁-2201-CuO⁴⁰ y 2201-2212-9.11.5-Sr₁₄Cu₂₄O₄₁⁴⁵ (Figura 18). Deja sin definir las relaciones de compatibilidad en un amplio volumen que se extiende entre los planos BiO_{1.5}-SrO-CuO y BiO_{1.5}-SrO-CaO hacia la arista BiO_{1.5}-SrO en la porción central del tetraedro.

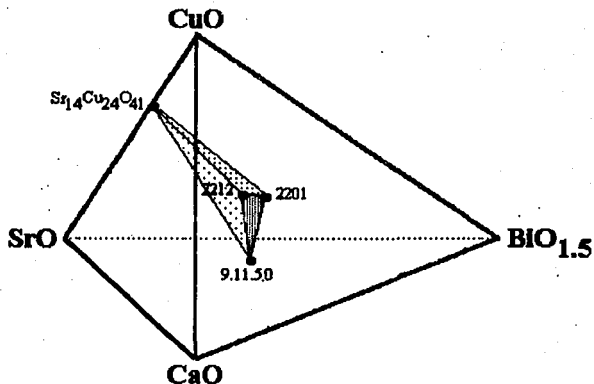


Figura 18. Compatibilidad 2201-2212-9.11.5.0-Sr₁₄Cu₂₄O₄₁.

9.11.5-Ca₂CuO₃-Bi₂Sr₆O₉-CaO

El sistema, que representa las compatibilidades del CaO hacia el interior del tetraedro, es un nuevo aporte de la presente investigación. Dado que la relación es con CaO y no con (Sr,Ca)O, sugiere que la solución SrO-CaO pudiera no ser continua en toda su extensión sino que cuando menos existan dos soluciones, una alta en CaO y otra con menor CaO y que podría extenderse hacia el SrO (Figura 19).

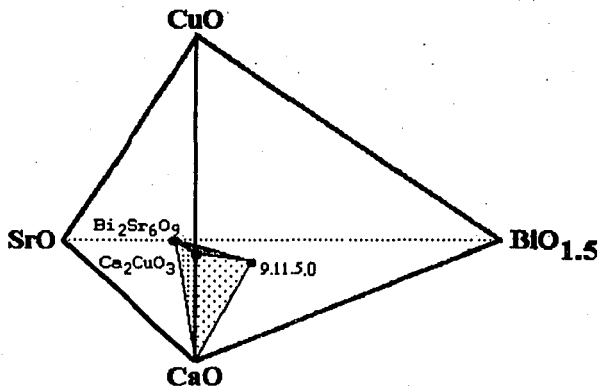


Figura 19. Compatibilidad 9.11.5.0-Ca₂CuO₃-Bi₂Sr₆O₉-CaO.

2212-9.11.5-Ca₂CuO₃-Sr₁₄Cu₂₄O₄₁

El sistema elimina la unión 9.11.5.0-CuO y el plano 2212-9.11.5.0-CuO. Se infiere de los datos experimentales el tetraedro 2212-Ca₂CuO₃-Sr₁₄Cu₂₄O₄₁-CuO. Se confirman las relaciones 2212-9.11.5-Ca₂CuO₃⁴⁵ y 2212-Ca₂CuO₃⁶⁵ (Figura 20).

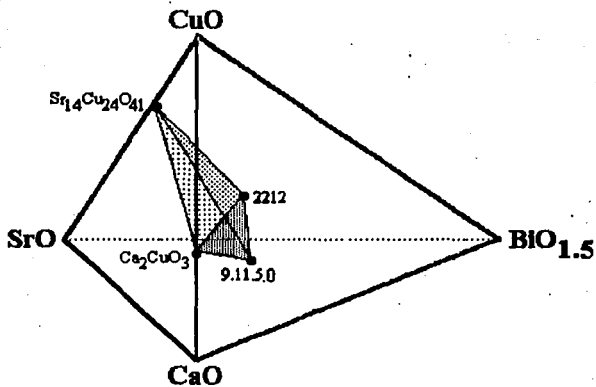


Figura 20. Compatibilidad 2212-9.11.5.0-Ca₂CuO₃-Sr₁₄Cu₂₄O₄₁

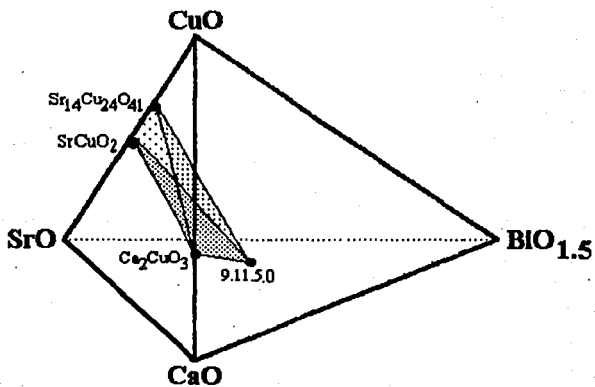


Figura 21. Equilibrio 9.11.5.0-Ca₂CuO₃-SrCuO₂-Sr₁₄Cu₂₄O₄₁.

9.11.5-Ca₂CuO₃-SrCuO₂-Sr₁₄Cu₂₄O₄₁

Roth y col.⁴⁰ admiten el equilibrio SrCuO₂-Sr₁₄Cu₂₄O₄₁. No coincide con otros autores⁴⁵ que no aceptan la unión Ca₂CuO₃-Sr₂CuO₃ al admitir las compatibilidades Sr₁₄Cu₂₄O₄₁-CaO y SrCuO₂-CaO⁴⁵ (Figura 21).

9.11.5-Ca₂CuO₃-Sr₂CuO₃-SrCuO₂

Es compatible con 2201-SrCuO₂^{40,56}. Roth y col.⁴⁰ admiten equilibrio entre soluciones sólidas Sr₂CuO₃-SrCuO₂ y se confirma la unión 9.11.5-Sr₂CuO₃⁴⁰. No se coincide con otros autores⁴⁵ que no aceptan la unión Ca₂CuO₃-Sr₂CuO₃ al admitir las compatibilidades Sr₁₄Cu₂₄O₄₁-CaO y SrCuO₂-CaO⁴⁵. En el sistema SrO-CaO-CuO quedaría una solución sólida extendiéndose desde Sr₂CuO₃-Ca₂CuO₃ hacia SrCuO₂ (Figura 22).

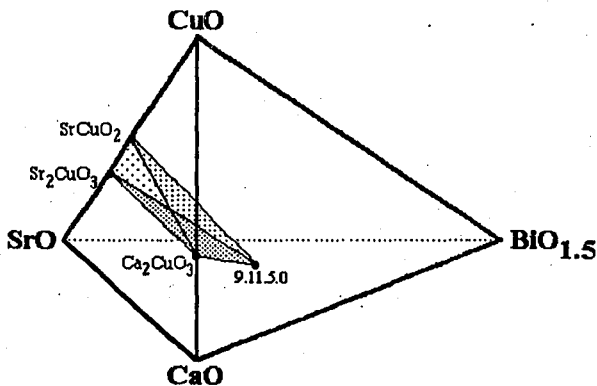


Figura 22. Sistema 9.11.5.0-Ca₂CuO₃-Sr₂CuO₃-SrCuO₂.

2212-Ca₂CuO₃-Sr₁₄Cu₂₄O₄₁-CuO

Los datos experimentales demuestran la existencia del tetraedro 2212-Ca₂CuO₃-Sr₁₄Cu₂₄O₄₁-CuO que cierra esta parte del sistema cuaternario. Confirma el mismo sistema de Hong y col⁴⁵ e indica la unión Ca₂CuO₃-CuO a 800°C. No se observó la fase Ca_{1-x}CuO₂³³ que a 755°C se descompone a Ca₂CuO₃+CuO (Figura 23).

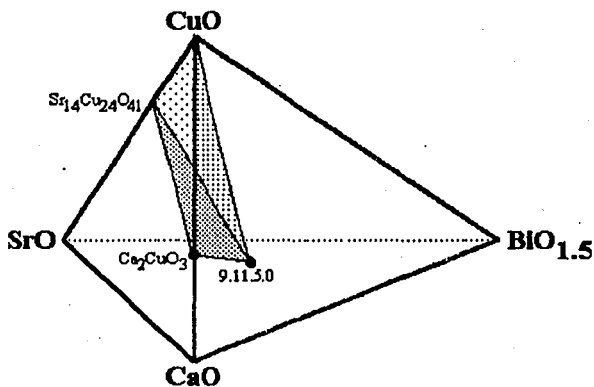


Figura 23. Equilibrio 2212-Ca₂CuO₃-Sr₁₄Cu₂₄O₄₁-CuO

Bi₂Sr₆O₉-(Sr,Ca)O-Sr₂CuO₃-Ca₂CuO₃

Se definen soluciones sólidas entre SrO-CaO y Sr₂CuO₃-Ca₂CuO₃, coincidiendo con otros autores en las uniones Bi₂Sr₆O₉-Sr₂CuO₃^{40,57} y Sr₂CuO₃-Ca₂CuO₃⁴⁴; es compatible con una posible unión Sr₂CuO₃-Sr₃Bi₂O₆⁵⁸. No sería compatible con las uniones Sr₁₄Cu₂₄O₄₁-CaO y SrCuO₂-CaO⁴⁵ ni con los tetraedros inferidos 9.11.5-Sr₁₄Cu₂₄O₄₁-SrCuO₂-CaO⁴⁵ y 9.11.5-SrCuO₂-Sr₂CuO₃-CaO⁴⁵ que impiden la unión Sr₂CuO₃-Ca₂CuO₃⁴⁴ e ignoran la solución (Sr,Ca)O. La compatibilidad Sr₆Bi₂O₉-SrO-CaO se confirma. Si se considera junto con la

solución sólida $\text{Sr}_2\text{CuO}_3\text{-Ca}_2\text{CuO}_3$ reportada por otros autores⁴⁸, queda entonces definido el tetraedro de compatibilidad $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_9\text{-(Sr,Ca)O-(Sr,Ca)}_2\text{CuO}_3$. $(\text{SrCa})\text{O}$ pudiera no ser solución sólida continua sino más bien estar asociada a una segunda solución predominantemente cálcica (Figura 24).

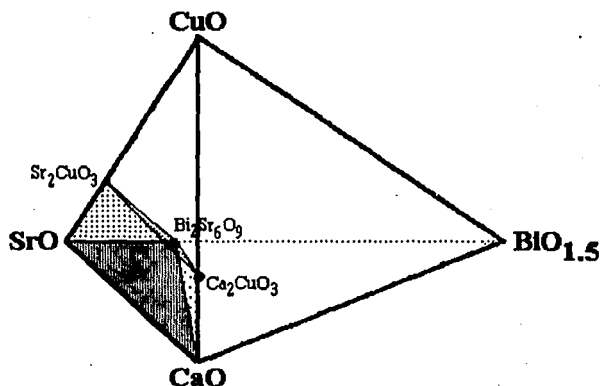


Figura 24. Compatibilidad $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-(Sr,Ca)O-Sr}_2\text{CuO}_3\text{-Ca}_2\text{CuO}_3$.

9.11.5- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-Sr}_2\text{CuO}_3$

La relación no ha sido reportada previamente, aunque si se confirma la unión $\text{Sr}_2\text{CuO}_3\text{-Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$ ⁵⁷ (Figura 25).

82509.11.5-2212- Ca_2CuO_3

El tetraedro 8250-9.11.5-2212- Ca_2CuO_3 difiere del tetredro 8250-2212- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-CaO}$ inferido por Hong y col.⁴⁵ en que éste implica la aceptación de la unión 2212- CaO que queda

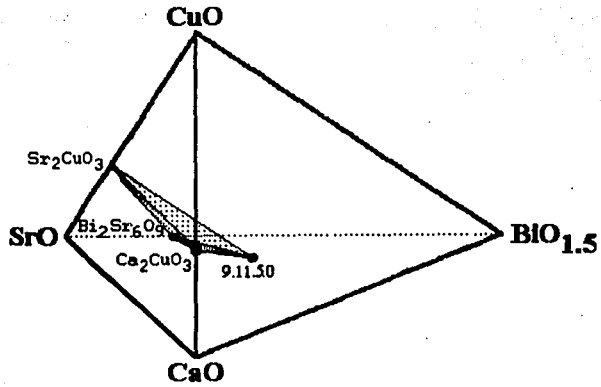


Figura 25. Equilibrio 9.11.5.0-Ca₂CuO₃-Bi₂Sr₆O₉-Sr₂CuO₃.

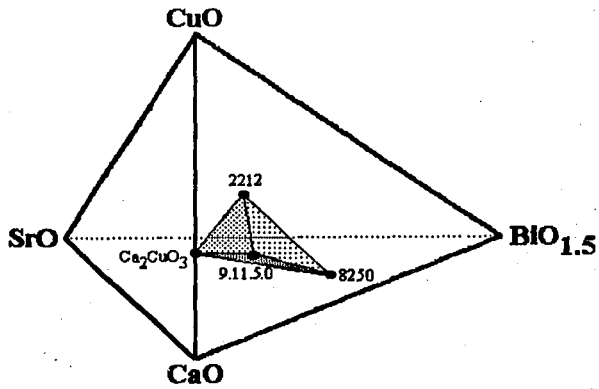


Figura 26. Sistema 8250-9.11.5.0-2212-Ca₂CuO₃

hacia el lado bajo en Bi del plano 9.11.5.0-2212- Ca_2CuO_3 y que no es compatible con los tetraédros 2212-9.11.5- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, 9.11.5- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-SrCuO}_2$, 9.11.5.0- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Sr}_2\text{CuO}_3\text{-SrCuO}_2$ y 9.11.5.0- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Sr}_2\text{CuO}_3\text{-Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$. Los tetraedros Inferidos 9.11.5.0-2212- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-CaO}^{45}$ y 8250-9.11.5.0-2212- CaO^{45} incluyen la unión 2212- CaO (Figura 26).

8250-9.11.5- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-CaO}$

Complementa hacia el vértice CaO el tetraédro anterior. Hong y col.⁴⁵ no presentan evidencia experimental de esta compatibilidad, pero si admiten las uniones 8250- CaO , 8250- Ca_2CuO_3 , 9.11.5- CaO y $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-CaO}$ e infieren los tetraedros 8250-9.11.5.0-2212- CaO y 9.11.5.0-2212- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-CaO}$ que nuevamente implican la unión 2212- CaO que corta el plano⁴⁵ 9.11.5.0- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (Figura 27).

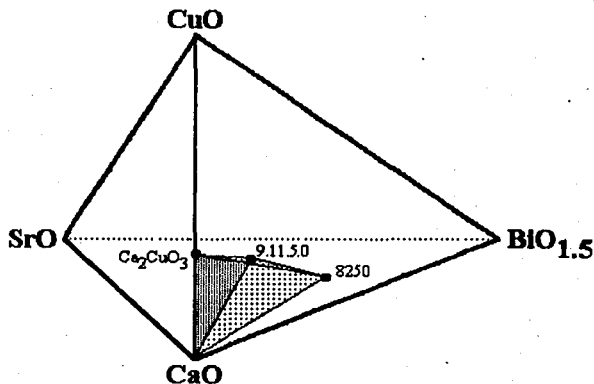


Figura 27. 8250-9.11.5.0- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-CaO}$.

9.11.5.0-2201-Sr₁₄Cu₂₄O₄₁-SrCuO₂

Se confirman los tetraedros 9.11.5.0-Ca₂CuO₃-Sr₁₄Cu₂₄O₄₁-SrCuO₂ y 9.11.5.0-Ca₂CuO₃-Sr₂CuO₃-SrCuO₂ arriba indicados, cubriendo el volumen hacia el triángulo BiO_{1.5}-SrO-CuO. Se comprueban las relaciones inferidas 9.11.5.0-2201-Sr₁₄Cu₂₄O₄₁-SrCuO₂⁴⁵, 2201-Sr₁₄Cu₂₄O₄₁-SrCuO₂⁴⁰ y Sr₁₄Cu₂₄O₄₁-SrCuO₂⁴⁴ (Figura 28).

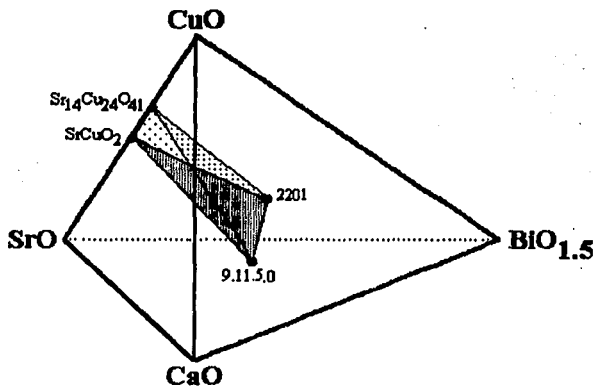


Figura 28. Compatibilidad 9.11.5.0-2201-Sr₁₄Cu₂₄O₄₁-SrCuO₂

8250-9.11.5.0-2201-Bi₂Sr₆O₈

Se infiere de los tetraedros arriba indicados. Queda sin definir un volumen hacia la arista BiO_{1.5}-SrO que podría incluir al Bi₂Sr₆O₈ no detectado en los presentes estudios y para el que se ha reportado⁴⁰ es compatible con 2201, Bi₂Sr₃O₆-Bi₂Sr₆O₈-Sr₂CuO₃, Bi₂Sr₃O₆-Sr₂CuO₃-SrCuO₂, Bi₂Sr₃O₆-SrCuO₂-2201⁴⁰, Sr₁₄Cu₂₄O₄₁⁵⁸ y Sr₂CuO₃⁵⁸, mientras otros⁴⁵ no lo incluyen (Figura 29).

$\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$ -8250- γ_{ss} -2201

Las composiciones estudiadas no cubren adecuadamente el volumen limitado entre las líneas $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$ -8250 y $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$ - Bi_2SrO_4 , pero la evidencia experimental sugiere que podrían

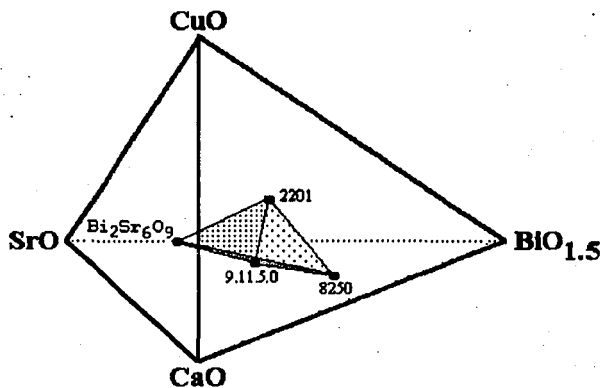


Figura 29. Equilibrio 8250-9.11.5.0-2201- $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$.

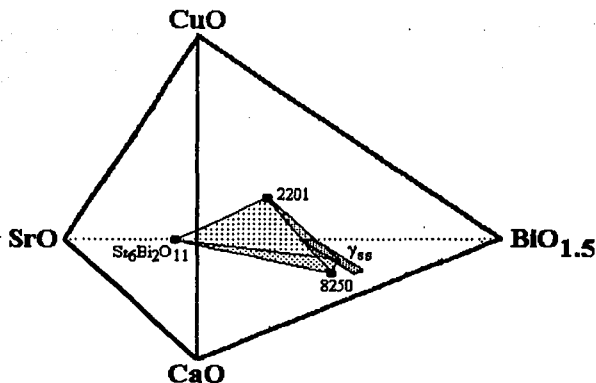


Figura 30. Tetraedro de compatibilidad $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-}8250\text{-}\gamma_{88}\text{-}2201$ inferido.

existir la compatibilidad $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-}8250\text{-}\gamma_{88}\text{-}2201$ (Figura 30). Otra versión del sistema⁴⁰ admite la cristalización estable de $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{O}_6$ y de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$ y las compatibilidades $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-Sr}_2\text{CuO}_3\text{-Bi}_2\text{Sr}_3\text{O}_6$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{O}_6\text{-Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_5\text{-}2201\text{R}$ y $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_5\text{-}\gamma_{88}\text{-}2201\text{R}$. En la presente investigación no se identificaron las fases $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$ y $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{O}_6$, quedando $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$ como la única fase estable en esta región del sistema $\text{SrO-BiO}_{1.5}$.

Sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-Ca-CuO}$ a 1300°C

Los datos experimentales demuestran que el líquido es la fase predominante a 1300°C , confirmando los datos de otros autores^{33,40,44,45}. La asociación metaestable que se observa de $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SS}}$, Bi_2SrO_4 , γ_{88} , 2201, 2212, Ca_2CuO_3 y 9.11.5.0 se atribuye a su rápida cinética de cristalización.

$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SS}}$

Composiciones correspondientes a la solución $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrCaSS}}$ muestran una alta cinética de cristalización. Reaccionadas a temperaturas hasta de 1450° a fusión a un líquido fluido, se cristalizan $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrCaSS}}$ con solamente trazas de líquido cuando se enfrían bruscamente. Tanto

difracción de rayos X como microscopía óptica muestran una excelente cristalización de la fase β .

$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{Sr}_{88}\text{Y}_{12}}\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-líquido}$

La asociación $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{Sr}_{88}\text{Y}_{12}}\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-líquido}$ se atribuye a un equilibrio desarrollado durante el enfriamiento de las composiciones reaccionadas a 1300°C , debido a su rápida cinética de cristalización. Se mantiene hasta niveles de 10% mol CuO, desapareciendo a concentraciones mayores de CuO en que solamente se observa la fase β e indicios de γ y Bi_2SrO_4 (Figura 31).

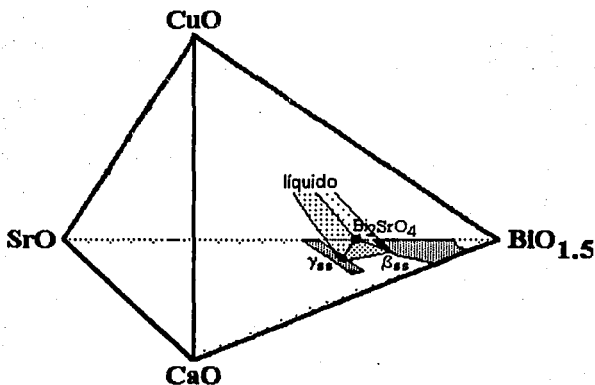


Figura 31. Asociación metaestable de $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{Sr}_{88}\text{Y}_{12}}\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-líquido}$, de composiciones reaccionadas a 1300°C y enfriadas bruscamente.

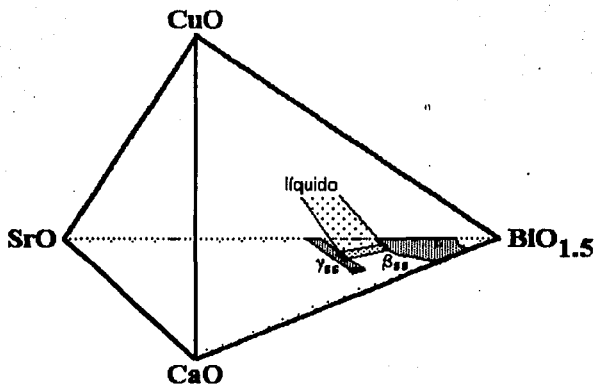


Figura 32. Asociación metaestable de enfriamiento $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{0.5}\text{-}\gamma_{\text{ss}}$ -líquido, en composiciones reaccionadas a 1300°C.

$\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{0.5}\text{-}\gamma_{\text{ss}}$ -líquido

La relación se presenta en composiciones altas en $\text{BiO}_{1.5}$ con concentraciones de CuO inferiores a 25% mol. Se confirma la disolución del Bi_2SrO_4 en la medida que aumenta CuO y disminuye $\text{BiO}_{1.5}$, a 1300°C. La condensación de estas fases se atribuye igualmente a su rápida cinética de cristalización, dado que $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{0.5}$ funde a 960°C⁴⁰ (Figura 32).

$\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Ca}_{0.5}$ -líquido

La compatibilidad corresponde al volumen rico en $\text{BiO}_{1.5}$ del sistema cuaternario. Se confirma la ausencia de las fases γ_{ss} y Bi_2CaO_4 a niveles de 10 y 25% mol CuO . Por microscopía óptica se observa la estabilidad del líquido y la condensación de pequeños y escasos cristales de β . $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Ca}_{0.5}$ que se transforma a 830°C a la solución cúbica fcc, que funde a 880°C³³.

2201-líquido

Los datos experimentales muestran la cristalización de la fase 2201 en bajas concentraciones. Se forma en el enfriamiento, demostrando tener una muy rápida cinética de cristalización. Cristaliza a temperaturas elevadas⁷⁵⁻⁸⁵, si bien se admite que la mayor parte del sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CuO}$ permanece líquido arriba de 925°C , por lo que se piensa que se forma durante el enfriamiento dada su rápida velocidad de cristalización. La asociación se observa a niveles de hasta 50% mol CuO (Figuras 33).

2201-CaO-líquido

La asociación 2201-CaO-líquido sugiere que la fase 2201 puede cristallar en enfriamiento dentro de límites de composición muy amplios en el sistema cuaternario. El CaO se estima representa una cristalización del exceso que no fué soluble en el líquido. Es estable hasta un 10% mol CuO (Figura 33).

2201- Ca_2CuO_3 -CaO-líquido

Es similar a la asociación anterior, que ocurre hasta 50% mol CuO. Se presenta cristalización de Ca_2CuO_3 . Ca_2CuO_3 funde a 1030°C a CaO+líquido ⁴⁴, por lo que la asociación $\text{Ca}_2\text{CuO}_3+\text{CaO}$ pudiera ser metaestable durante el enfriamiento (Figura 33).

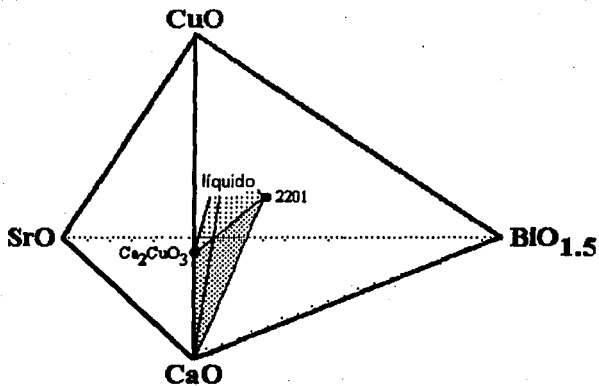


Figura 33. Asociación metaestable de enfriamiento 2201-Ca₂CuO₃-CaO-líquido, en composiciones reaccionadas a 1300°C.

2201-2212-Ca₂CuO₃-líquido

La cristalización de 2212, al igual que en los casos anteriores, se atribuye a su alta velocidad de cristalización en enfriamiento. Su asociación con 2201 y Ca₂CuO₃ en el líquido corresponde a composiciones centrales en el sistema BiO_{1.5}-SrO-CaO-CuO. Algunos autores⁷⁵⁻⁸⁵ reportan su cristalización por templado a baja temperatura (Figura 34).

9.11.5.0-líquido

La cristalización de escaso 9.11.5.0 se observa en niveles de 25 y 40% mol CuO. Es en este caso fase de enfriamiento (Figura 35).

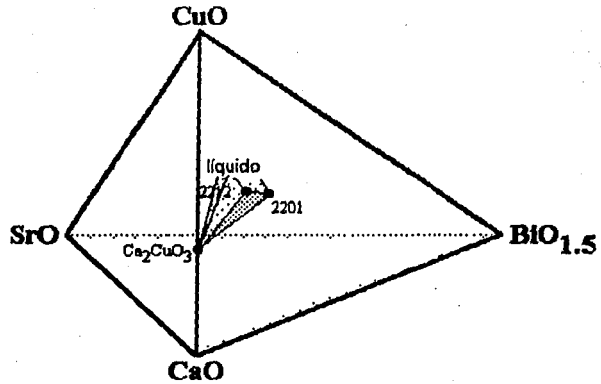


Figura 34. Asociación metaestable de enfriamiento 2201-2212- Ca_2CuO_3 -líquido, en composiciones reaccionadas a 1300°C.

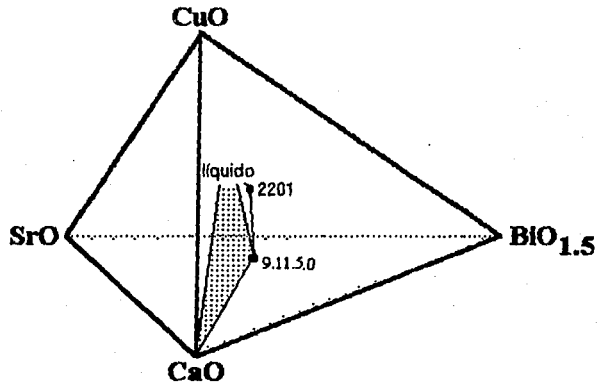


Figura 35. Asociación metaestable de enfriamiento 9.11.5.0-2201-líquido, en composiciones reaccionadas a 1300°C.

2201-9.11.5.0-líquido

Al igual que en los casos anteriores, la asociación 2201-9.11.5.0 ocurre durante el enfriamiento del líquido (Figura 35).

9.11.5.0-CaO-líquido

9.11.5.0 representa en esta asociación una fase metaestable de enfriamiento, asociada a CaO que podría ser una fase estable a 1300°C (Figura 35).

CaO-líquido y (SrCa)O-líquido

Se confirma como es de esperarse que el CaO y (SrCa)O son estables a temperaturas elevadas. Se mantienen hasta un 25% mol de CuO (Figura 36).

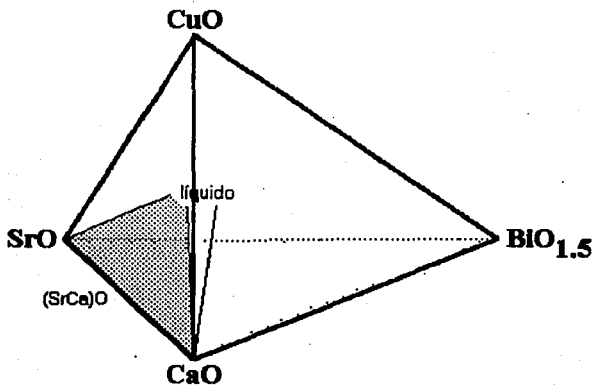


Figura 36. Asociación (SrCa)O - líquido y CaO - líquido.

PROPIEDADES

Solución sólida $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3ss}$

$\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$ es la fase estable entre 85 a 60% mol de Bi_2O_3 y entre 15 y 40% mol de $\text{SrO}+\text{CaO}$. Si bien se presenta como una solución sólida continua estable hasta 931°C^{36} o 960°C^{40} , los datos de difracción de rayos X muestran variación en las distancias e intensidades de las reflexiones características que pudieran estar asociadas al grado de sustitución Sr/Ca en la solución. Empleando el programa de Garvey⁹⁰ basado en el algoritmo de Visser⁹¹ se calculó de los datos experimentales de rayos X (Tablas V, VI) que la $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrCa}}$ cristalizada es romboédrico, $a=7.94\text{Å}$, $c=28.06\text{Å}$. Las dimensiones de su celda se modifican a $a=7.91\text{Å}$, $c=28.37\text{Å}$, cuando el SrO se incrementa de 25 a 40% mol (Tabla VII). Cuando el soluto es CaO, la $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{Ca}}$ formada es también romboédrica, pero las dimensiones son de $a=7.88\text{Å}$, con una posible subcelda $a=3.94$, $c=27.81\text{Å}$, más pequeña que la solución alta en Sr. La sustitución simultánea por $\text{SrO}+\text{CaO}$ produce celdas romboédricas de dimensiones a y b intermedias (Tabla VII). La dimensión a de la celda tiende a decrecer y la dimensión c a incrementarse conforme la sustitución de $\text{SrO}+\text{CaO}$ se eleva. Dos composiciones conteniendo 40% mol $\text{SrO}+\text{CaO}$ (composiciones 04 y 08, Tabla I, pág. 20) no mostraron dicha variación (Tabla VI) y sus datos de difracción no corresponden a una celda romboédrica sino más bien a una celda cúbica con parámetro de $a=16.12\text{Å}$ (Tabla VII). Estos valores confirman la simetría romboédrica^{15,16,17,19} y las celdas publicadas de $a=3.97\text{Å}$, $c=28.09\text{Å}$ para $2\text{SrO}_{.19}\text{Bi}_2\text{O}_3$ y de $a=3.941$, $c=27.95\text{Å}$ para $\text{CaO}_{.12}\text{Bi}_2\text{O}_3$, conteniendo respectivamente 9.52% mol SrO y 7.69% mol CaO¹⁹. Evidentemente, $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrCa}}$ es estable dentro de amplios intervalos de composición, pero cuando la concentración de solutos Sr+Ca es superior al 40% mol la celda unitaria cambia de romboédrica a cúbica.

Habiendo determinado los parámetros de la celda de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3ss}$ se calcula el grupo puntual, partiendo de los datos de espectrometría de vibración en el infrarrojo medio. $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3ss}$ se caracteriza por presentar bandas de absorción a $1640\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$, $1425\text{-}1400$, $1090\text{-}1040$, $625\text{-}595$ y $530\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ (Tabla VIII). Señales débiles a $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ y 2900 cm^{-1} corresponden al estiramiento-OH de H_2O absorbida. Las vibraciones registradas a 1640 , 1425 , y 1090 cm^{-1} son de intensidad media, anchas y asimétricas, mientras que aquellas a 625 and 530 cm^{-1} son intensas y simétricas; una vibración muy débil a 430 cm^{-1} fué ocasionalmente detectada. Este espectro simple con sólo cinco vibraciones normales, posiblemente 6, define sistemas de baja simetría. De los posibles grupos espaciales que pudieran adjudicarse a la

62

celda romboédrica, el grupo $\bar{R}3$ no tiene suficientes posiciones equivalentes en el sitio de simetría para acomodar a la molécula de Bi_2O_3 . Igualmente sería el caso de los grupos $R3m$ y $R3c$. Consecuentemente, los grupos espaciales $R32$, $R3m$, $R3c$, y $\bar{R}3$ son los únicos que podrían aplicarse. De estos, $R32$ o D_3^7 , $Z=3$, podría acomodar dos átomos de Bi en posiciones C_3 y 3O en los sitios de simetría $2C_2$ para generar $4A_2+3E$ o un total de diez vibraciones activas en el infrarrojo, más de las que los resultados experimentales indican. Los grupos $R3m$ o D_{3d}^5 , $Z=3$, pueden tener 2Bi y 3O en los sitios C_3 , y $2C_2$, generando $4A_{2u}+3E_u$ vibraciones o un total de 10 las cuales no podrían ser consideradas. El grupo $R3c$ o D_{3d}^6 , $Z=6$, podrían acomodar 4Bi y 6O en sitios C_3 y C_2 para dar $3A_{2u}+4E_u$ vibraciones normales activas, que son más de las observadas experimentalmente. El grupo $R3$ o C_3^2 , $Z=3$, acomoda 2Bi en C_3 y 3O en $2C_1$, generando un espectro simple con seis vibraciones A_u que sí coinciden con los resultados experimentales y con las consideraciones teóricas para los 5 átomos de la molécula de Bi_2O_3 . Consecuentemente, el grupo $\bar{R}3$ corresponde a la simetría de sitio y grupo espacial calculado del espectro de infrarrojo para la solución sólida romboedra $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$ (Tabla IX), diferente del grupo espacial $R3m$ reportado de datos de cristal único^{12,17}.

Tabla V. Datos de difracción de rayos X de $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$ romboédrica.

Composición														
hkl	01		02		03		05		06		09		07	
	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
100			9.34	3			9.43	9	9.37	8	9.25	2	9.45	3
200	4.68	5	4.66	11	4.66	16	4.73	18	4.71	15	4.63	12	4.69	9
102	3.40	4	3.40	10	3.39	6	3.39	10	3.39	23	3.39	4	3.41	15
011														
002	3.33	4	3.33	12	3.31	8	3.33	17	3.33	39	3.33	16	3.39	4
111														
300	3.12	100	3.11	100	3.11	100	3.15	100	3.14	100	3.09	100	3.12	100
301														
111	3.08	12	3.08	34	3.07	17	3.08	30	3.08	96			3.08	43
202														
102	2.92	9	2.92	20	2.91	10	2.93	22	2.93	54	2.91	8	2.93	30
211														
211	2.60	2	2.60	6	2.60	83	2.62	7	2.61	16	2.59	2	2.61	8
302														
202							2.47	7	2.46	11			2.45	9
311	2.45	2	2.45	5	2.44	4					2.44	3		
400							2.37	3	2.36	2			2.39	4
311	2.173	2	2.17	4	2.17	2	2.19	3	2.18	4	2.15	2	2.18	7
202	2.05	2	2.04	4	2.04	4	2.06	8	2.06	12	2.03	2	2.05	6
113	1.98	4	1.98	13	1.97	7	1.97	12	1.98	37	1.97	4	1.98	18
020														
500	1.87	2			1.87	4	1.89	5	1.89	4	1.85	3	1.87	4

411	1.83	5	1.82	12	1.83	7	1.84	13	1.84	23	1.81	7	1.83	15
502														
511	1.73	4	1.73	8	1.73	5	1.75	8	1.74	12	1.72	3	1.73	11
204									1.70	8				
213	1.67	5	1.67	13	1.67	7	1.67	14	1.67	32	1.66	6	1.67	18
413														
320														
600	1.56	6	1.55	8	1.56	9	1.58	10	1.58	14			1.56	10
511														
602														
404									1.54	3	1.54	7		
611	1.49	1			1.49	2			1.50	5	1.47	2		
502														
613									1.37	3				
604					1.30	2								
404					1.23	3								
622														

Tabla VI. Datos de difracción de rayos X de $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$ cúbica.

hkl	Composición			
	04		08	
	d(Å)	I	d(Å)	I
010	9.35	18	9.40	16
020	4.68	27	4.69	30
100	3.37	23	3.37	10
110	3.30	52	3.31	18
030	3.13	100	3.12	100
110	3.06	89	3.07	30
111				
120	2.91	50	2.91	18
120	2.59	7	2.60	9
130	2.47	5		
131	2.44	13	2.45	6
130	2.17	6		
140	2.04	14	2.04	7
101	1.96	30	1.97	11
050			1.87	6
221	1.83	22	1.83	12
150	1.73	11	1.73	6
231				
132	1.66	30	1.66	11
210	1.63	7		
022	1.57	8		
150	1.56	12	1.56	8

Tabla VII. Parámetros de la celda unitaria de $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$.

Composición	Celda	Dimensiones celda (Å)	
		a	c
01	romboédrica	7.92	28.10
02		7.92	28.13
		3.96	
03		7.89	28.13
		3.95	
04	cúbica	16.12	
05	romboédrica	7.90	28.46
06		7.91	28.37
07		7.94	28.06
		3.97	
08	cúbica	16.26	
09		7.88	27.81
		3.94	

Tabla VIII. Vibraciones de absorción infrarroja de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3\text{ss}}$.

Composición	Vibración (cm^{-1})				
01	1640	1400	1070	610	510
02	1630	1420	1050	605	525
03	1630	1420	1050	605	525
04	1630	1430	1090	620	535
05	1630	1420	1050	625	525
07			1040	600	510
08	1630	1425	1040	610	530
09			1040	595	520
Bi_2O_3				545	510
SrO^*				650	
CaO^*				653	

*Tomado de Nakamoto (1978).

Tabla IX. Factor de grupo de modos ópticos de $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{ss}}$

Cristal	Sistema	Grupo espacial	Z	Simetría sitio		Factor de grupo
				Bi	O	
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3\text{ss}}$	romboedral	$\bar{R}3$	3	$\text{C}_3(2)$	$2\text{C}_1(3)$	6Au

Conductividad iónica de $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3ss}$

Datos de conducción iónica de las muestras 03 y 04, entre 75 y 800°C, conteniendo 33% mol SrO+CaO y 40% respectivamente, describen la correlación mostrada en la Tabla X, Figura 31. La composición 03, romboédrica, presenta tendencia continua ascendente; la composición 04, cúbica, exhibe cambio de pendiente a 884°K o 611°C. Considerando que se sintetizaron a 700°C, el cambio de pendiente podría asignarse a la transformación cúbica - romboédrica, a una temperatura menor que la normalmente aceptada para ello. Es posible que el cambio de pendiente este asociado a una transformación $\beta_2 - \beta_1$, que se ha reportado ocurre a 725-730°C¹⁻³.

Tabla X. Conductividad iónica de composiciones seleccionadas de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3ss}$

Temperatura (°K)	Conductividad iónica (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	
	03	04
347	4.348 x 10 ⁻⁹	1.250 x 10 ⁻⁹
377	6.757 x 10 ⁻⁹	9.709 x 10 ⁻⁹
478	1.587 x 10 ⁻⁶	6.897 x 10 ⁻⁷
529	7.107 x 10 ⁻⁶	3.145 x 10 ⁻⁶
600	3.413 x 10 ⁻⁵	
627	5.882 x 10 ⁻⁵	6.410 x 10 ⁻⁵
673	1.728 x 10 ⁻⁴	1.916 x 10 ⁻⁴
725	4.973 x 10 ⁻⁴	6.098 x 10 ⁻⁴
774	1.067 x 10 ⁻³	1.416 x 10 ⁻³
827		1.015 x 10 ⁻²
858	4.310 x 10 ⁻³	
884		1.531 x 10 ⁻²
923		1.497 x 10 ⁻²
983	3.570 x 10 ⁻²	2.174 x 10 ⁻²
1023		2.475 x 10 ⁻²
1073		2.820 x 10 ⁻²

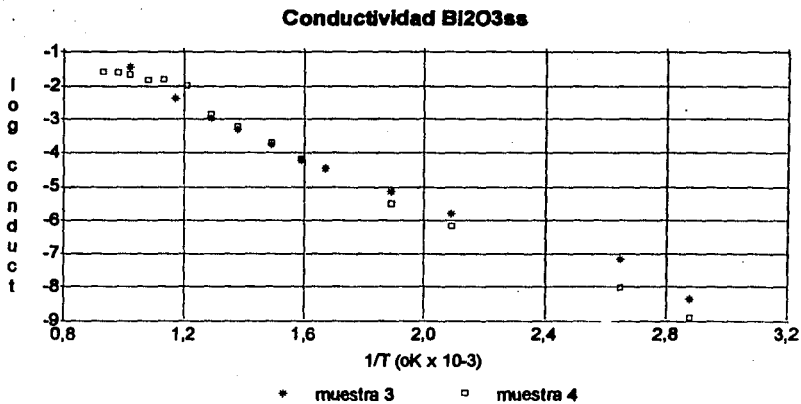


Figura 37. Conductividad iónica de composiciones seleccionadas de $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3ss}$.

CONCLUSIONES

El sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$, a 800°C , presenta veintiocho tetraedros de compatibilidad, determinados experimentalmente (Tabla XI, Figuras 39, 40, 41, 42, 43). De estos, veinte son aportación original de la presente investigación y los ocho restantes confirman datos antes publicados.

Tabla XI. Relaciones cuaternarias de compatibilidad en el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ a 800°C

1	$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{ss}1}\text{-}\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{ss}2}\text{-CuO}^1$
2	$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrCaSS}}\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-CuO}$
3	$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{CaSS}}\text{-Bi}_2\text{CaO}_4\text{-CuO}$
4	$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{CaSrSS}}\text{-Bi}_2\text{CaO}_4\text{-CuO}$
5	$\text{Bi}_2\text{SrO}_4\text{-}\gamma_{\text{ss}}\text{-CuO}$
6	$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrCaSS}}\text{-}\gamma_{\text{ss}}\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-CuO}$
7	$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{CaSrSS}}\text{-Bi}_2\text{CaO}_4\text{-}\gamma_{\text{ss}}\text{-CuO}$
8	$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrCaSS}}\text{-}\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{CaSrSS}}\text{-}\gamma_{\text{ss}}\text{-CuO}$
9	$\gamma_{\text{ss}}\text{-8250-2201-CuO}$
10	8250-2201-2212-9.11.5.0
11	9.11.5.0- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-CaO}$
12	9.11.5.0- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-SrCuO}_2\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$
13	9.11.5.0- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Sr}_2\text{CuO}_3\text{-SrCuO}_2$
14	9.11.5.0- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-CuO}$
15	$\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-(SrCa)O-Sr}_2\text{CuO}_3\text{-Ca}_2\text{CuO}_3$
16	9.11.5.0- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-Sr}_2\text{CuO}_3$
17	8250-9.11.5.0-2212- Ca_2CuO_3
18	8250-9.11.5.0- $\text{Ca}_2\text{CuO}_3\text{-CaO}$
19	8250-9.11.5.0-2201- $\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9$
20	$\text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_9\text{-8250-}\gamma_{\text{ss}}\text{-2201}$
21	$\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3\text{SrSS}}\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{-CuO}^2$
22	8250-2201-2212-CuO
23	2201-2212- $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-CuO}$

24	2201-2212-9.11.5.0-Sr ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁
25	2212-9.11.5.0-Ca ₂ CuO ₃ -Sr ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁
26	2212-Ca ₂ CuO ₃ -Sr ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁ -CuO
27	9.11.5.0-2201-Sr ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁ -SrCuO ₂
28	8250-2201-2212-9.11.5 ³

¹compatibilidades nuevas obtenidas de la presente investigación; ²compatibilidades conocidas confirmadas en esta investigación; ³compatibilidad inferida⁴⁰.

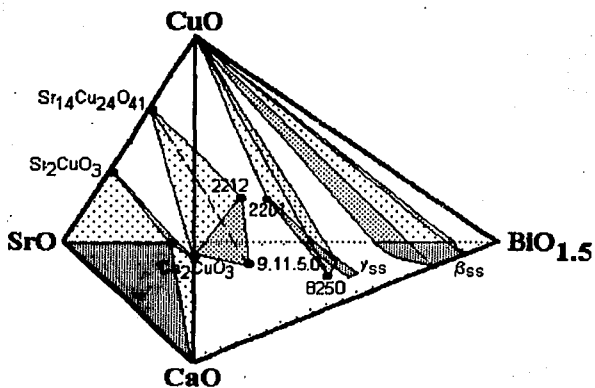


Figura 38. Relaciones de compatibilidad en el sistema BIO_{1.5}-SrO-CaO-CuO.

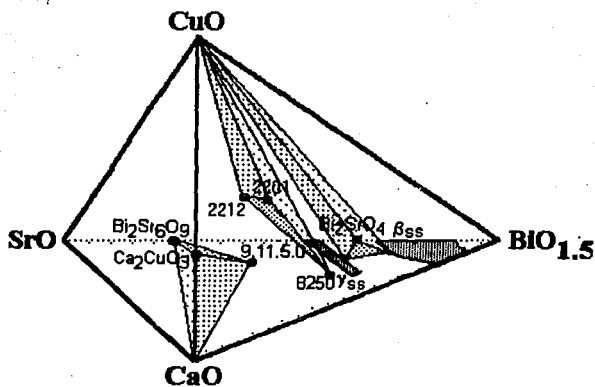


Figura 39. Relaciones de compatibilidad en el sistema $\text{BIO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$.

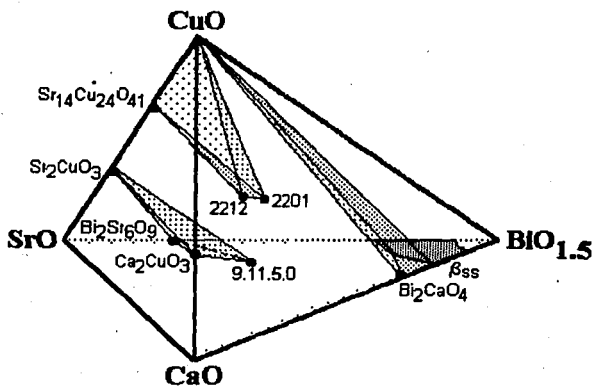


Figura 40. Relaciones de compatibilidad en el sistema $\text{BIO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$.

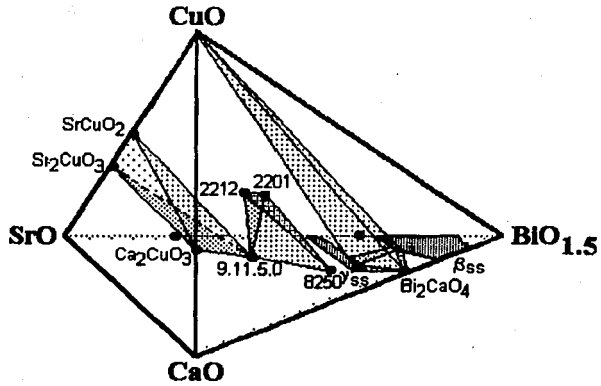


Figura 41. Relaciones de compatibilidad en el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$.

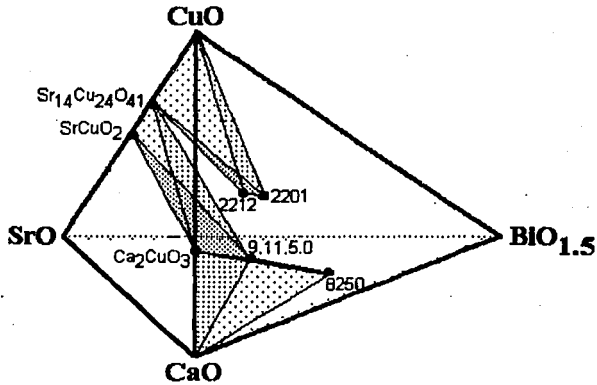


Figura 42. Relaciones de compatibilidad en el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$.

El sistema se presenta dividido en dos porciones, una conteniendo más de 40% mol $\text{BiO}_{1.5}$, y otra alta en $\text{SrO}+\text{CaO}$, separadas por una cuña central que se extiende desde la arista

SrO-CuO hacia el sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO}$ y que incluye las fases 2201, 2212, 9.11.5.0 y 8250. Composiciones altas en $\text{BiO}_{1.5}$ cristalizan $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3ss}$ o la fase 2201; composiciones entre el 2201 (40% $\text{BiO}_{1.5}$) y el 2212 (28% $\text{BiO}_{1.5}$) cristalizan 2201+2212, y si el contenido de $\text{BiO}_{1.5}$ es menor a 28% se forma 2212.

Composiciones cercanas al 100% de $\text{BiO}_{1.5}$ precipitan $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3ss}$, Bi_2SrO_4 , Bi_2CaO_4 y CuO. Dependiendo del contenido de Sr+Ca, la simetría de la solución β cambia de romboédrica $a=7.94$, $c=28.06$ Å cuando es alta en Sr, a $a=3.94$, $c=27.81$ Å si predomina Ca, a cúbica, $a=16.26$ Å, cuando Sr+Ca es mayor de 40% mol. La simetría de la fase romboédrica es $R\bar{3}$. La conductividad iónica muestra una inflexión a 600°C que pudiera estar asociada a una recristalización.

Las relaciones cuaternarias establecidas a 800°C coinciden algunas con las publicadas por otros autores, que entre ellos con frecuencia muestran resultados incompatibles. Se aportan nuevas relaciones de compatibilidad en el volumen cercano a $\text{BiO}_{1.5}$, definiendo las compatibilidades de $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3ss}$ con Bi_2SrO_4 , Ca_2SO_4 , γ_{ss} , Cu. Se cuestiona la validez de la unión $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3ss}$ -2201, que se considera inexistente. Se definen las compatibilidades con la fase 8250 $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}$. La unión 9.11.5.0-CuO aceptada por algunos autores e invalidada por otros, no se demuestra que exista. Se acepta sin embargo la importancia de esta unión en definir buena parte de las relaciones de equilibrio del sistema cuaternario. La unión 2212-CaO aceptada por algunos autores y que es incompatible con varios sistemas definidos por ellos mismos y otros investigadores, no se demuestra como válida en los resultados obtenidos. La solución SrO-CaO pudiera no ser continua en toda la extensión del sistema sino más bien existir una segunda solución substancialmente cálcica. Las uniones binarias $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_2\text{O}_{41}$ -CaO y SrCuO_2 -CaO mantenidas por algunos autores, se demuestra que no son aceptables.

A 1300°C se forma abundante líquido y cristalizan $\beta\text{Bi}_2\text{O}_{3ss}$, 2201, 2212, Ca_2CuO_3 , 9.11.5.0 y CaO. Estas cristalizaciones se consideran metaestables, desarrolladas durante el enfriamiento de los líquidos y se atribuyen a la alta velocidad o cinética de cristalización de dichas fases. De aquí que no se presenten como relaciones de compatibilidad a 1300°C sino simplemente como asociaciones de fases.

La presente investigación aporta al conocimiento del sistema $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$:

- veinte nuevas relaciones de compatibilidad en el subsolidus, a 800°C, y argumentos experimentales demostrando la invalidez de compatibilidades previamente conocidas

- la estabilidad y propiedades de conducción iónica, parámetros de red y de vibración en el intervalo del infrarrojo de la solución sólida ternaria $\beta\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCa}_{0.8}$

- la estabilidad de fases a 1300°C

BIBLIOGRAFIA

- ¹A. L. Robinson, "Record High-Temperature Superconductors Claimed", *Research News*, 30, 531-3 (1987).
- ²Bednorz, J. G. y Muller, K.A. "Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System", *Z. Phys.*, B 64, 189-93 (1986).
- ³M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Tomg, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Q. Wang, y C. W. Chu, "Superconductivity at 93 K in a New Mixed Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure", *Phys. Rev. Lett.*, 58, 908 (1987).
- ⁴Z. Sheng y A. M. Hermann, "Superconductivity in the Rare Earth-Free Ti-Ba-Cu-O System above Liquid-Nitrogen Temperature", *Nature*, 323 [3], 55-58 (1988).
- ⁵D. S. Ginley, B. Morosin, R. J. Baughman, E. L. Venturini, J. E. Schirber y J. F. Kwak, "Growth of Crystals and Effects of Oxygen Annealing in the Bi-Ca-Sr-Cu-O and Ti-Ca-Ba-Cu-O Superconductor Systems", *J. Crystal Growth*, 91, 456-462 (1988).
- ⁶J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa y H. Fujiki, "Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O System", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26 [12], L2080-L2081 (1987).
- ⁷C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost y B. Raveau, "Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O System", *Z. Phys. B:Condens. Matter*, 68, 421-23 (1987).
- ⁸S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa y S. Tanaka, "High T_c Superconductivity of La-Ba-Cu Oxides", *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, L1 (1987).
- ⁹M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry y A. W. Sleight, "A New High-Temperature Superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ ", *Science*, 239 [26], 1015-16 (1988).
- ¹⁰H. Jaeger, M. Aslan, K. Schulze y G. Petzow, "Processing and Superconducting Properties of Bi-Sr-Ca-Cu-O Compounds", *J. Crystal Growth*, 96,459-464 (1989).
- ¹¹L. Gao, Z. J. Huang, R. L. Meng, P. H. Hor, J. Bechtold, Y. Y. Sun, C. W. Chu, Z. Z. Sheng y A. M. Hermann, "Bulk Superconductivity in $\text{Ti}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ up to 120 K", *Nature*, 332, 623-624 (1988).
- ¹²T. Honda, T. Wada, M. Sakai, M. Miyajima, N. Nishikawa, Sh-I. Uchida, K. Uchinokura y S. Tanaka, "Preparation of High- T_c (105 K) Superconducting Phase in Bi-Sr-Ca-K-Cu Oxide System", *Jap. J. App. Phys.*, 27 [4], L545-L547 (1988).
- ¹³Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, H. Maeda, "Effects of Synthesis Conditions on the Properties of a Superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O System", *Jap. J. App. Phys.*, 27 [4], L548-L549 (1988).

- ¹⁴M. Ohta, K. Takahashi y M. Kosuge, "Superconductor with a Layered Structure in Bi-Sr-Ca-Cu Oxides", Jap. J. App. Phys., 27 [4], L567-L568 (1988).
- ¹⁵A. Maeda, T. Yabe, H. Ikuta, Y. Nakayama, T. Wada, S. Okuda, T. Itoh, M. Izumi, K., Uchinokura, Sh-i. Uchida y S. Tanaka, "Physical Properties of an 80 K Superconductor: Bi-Sr-Ca-Cu-O Ceramics", Jap. J. App. Phys., 27 [4], L661-L664 (1988).
- ¹⁶H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi y T. Asano, "A New High-Tc Oxide Superconductor without a Rare Earth Element", Jap. J. Appl. Phys., 27 [2], L209-L210 (1988).
- ¹⁷C. Greaves, "Infinite Stacks of Copper Oxide", Nature, 334 [21], 193-194 (1988).
- ¹⁸M. G. Smith y H. Oesterreicher, "Structural and Superconducting Properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{M}'_{1-y}\text{M}''_y)_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($\text{M}'=\text{Ca},\text{Y}$; $\text{M}''=\text{Na},\text{Ca}$) Including Hydrided Materials", Mat. Res. Bull., 24, 1103-10 (1989).
- ¹⁹E. Sillen, "Bismuth Trioxide (alfa form)". En: Crystal Data Determinative Tables, Vol. II, Inorganic Compounds. Ed.: D. H. Donnay y H. M. Ondik, National Bureau of Standards y J. Com. Powder Diffraction Standards, Washington, D. C., p. M-63 (1973).
- ²⁰Takahashi, T., "High conductivity solid ionic conducting recent trends and applications", World Scientific, Singapore (1989).
- ²¹E. Sillen, "Bismuth Trioxide". En: Crystal Data Determinative Tables, Vol. II, Inorganic Compounds. Ed.: D. H. Donnay y H. M. Ondik, National Bureau of Standards y J. Com. Powder Diffraction Standards, Washington, D. C., p. T-48 (1973).
- ²²A. Swanson, "Bismuth Trioxide (alfa form)". En: Crystal Data Determinative Tables, Vol. II, Inorganic Compounds. Ed.: D. H. Donnay y H. M. Ondik, National Bureau of Standards y J. Com. Powder Diffraction Standards, Washington, D. C., p. O-80 (1973).
- ²³R. S. Roth y Waring, J. Res. Nat. Bur. St., 66A, 451 (1962).
- ²⁴Gattow, "Bismuth Trioxide". En: Crystal Data Determinative Tables, Vol. II, Inorganic Compounds. Ed.: D. H. Donnay y H. M. Ondik, National Bureau of Standards y J. Com. Powder Diffraction Standards, Washington, D. C., p. T-48 (1973).
- ²⁵Zav'galova et al., Kristallografiya, 9, 857 (1964)
- ²⁶Schumb y Rittner, "Bismuth Trioxide". En: Crystal Data Determinative Tables, Vol. II, Inorganic Compounds. Ed.: D. H. Donnay y H. M. Ondik, National Bureau of Standards y J. Com. Powder Diffraction Standards, Washington, D. C., p. T-48 (1973).
- ²⁷Levin y R. S. Roth, "Bismuth Trioxide (gama form)". En: Crystal Data Determinative Tables, Vol. II, Inorganic Compounds. Ed.: D. H. Donnay y H. M. Ondik, National Bureau of Standards y J. Com. Powder Diffraction Standards, Washington, D. C., p. C-276 (1973).
- ²⁸C. Frondel, "Sillénite". En: Crystal Data Determinative Tables, Vol. II, Inorganic Compounds. Ed.: D. H. Donnay y H. M. Ondik, National Bureau of Standards y J. Com. Powder Diffraction Standards, Washington, D. C., p. C-266 (1973).

- ²⁹T. Takahashi, H. Iwahara y Y. Nagai, "High Oxides Ion Conduction in Sintered Bi_2O_3 Containing SrO , CaO , and La_2O_3 ", *J. App. Electrochem.*, **2**, 97-104 (1972).
- ³⁰P. Conflant, J. C. Boivin, G. Newogroski y D. Thomas, "Etude Structural par Diffractometrie X a Haute Temperature du Conducteur Anionique $\text{Bi}_{0.844}\text{Ba}_{0.156}\text{O}_{1.422}$ ", *Solid State Ionics*, **9-10**, 925-928 (1983).
- ³¹T. Graia, P. Conflant, J. C. Boivin y D. Thomas, "High Oxygen Ion Conduction in a Bismuth Oxide Cadmium Oxide Phase: Conductivity and Transport Measurements; Structural Investigations", *Solid State Ionics*, **18-19**, 751-755 (1986).
- ³²P. Conflant, J. C. Boivin y D. Thomas, "Le Diagramme des Phases Solides du System Bi_2O_3 - CaO ", *J. Solid State Chem.*, **18**, 133-140 (1976).
- ³³R. S. Roth, N. M. Hwang, C. J. Rawn, B. P. Burton y J. J. Ritter, "Phase Equilibria in the Systems CaO-CuO and $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [9], 2148-51 (1991).
- ³⁴J. B. Parise, C. C. Torardi, M. H. Whangbo, C. R. Rawn, R. S. Roth y B. P. Burton, " $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ a Compound Containing an Unusually Low Bismuth Coordination Number and Short $\text{Bi}\dots\text{Bi}$ Contacts", *Chem. Mater.*, **2**, 454-58 (1990).
- ³⁵J. B. Parise, C. C. Torardi, C. J. Rawn, R. S. Roth, B. P. Burton y A. Santoro, "Synthesis and Structure of $\text{Ca}_8\text{Bi}_6\text{O}_{15}$: Its Relationship to $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$ ", *J. Solid State Chem.*, **102**, 132-139 (1993).
- ³⁶R. Guillermo, P. Conflant, J. C. Boivin y D. Thomas, "Le Diagramme des Phases Solides du System Bi_2O_3 - SrO ", *Revue Chimie Minerale*, **15**, 153, (1978).
- ³⁷N. M. Hwang, R. S. Roth y C. J. Rawn, "Phase Equilibria in the System SrO-CuO and $\text{SrO-0.5Bi}_2\text{O}_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [8], 2531-33 (1990).
- ³⁸C. C. Torardi, J. B. Parise, A. Santoro, C. J. Rawn, R. S. Roth y B. P. Burton, " $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_6$: A Structure Containing Only 3-Coordinated Bismuth", *J. Solid State Chem.*, **93**, 228-235 (1991).
- ³⁹Auruvillius, "Bismuth Strontium Oxide". En: *Crystal Data Determinative Tables*, Vol. II, Inorganic Compounds. Ed.: D. H. Donnay y H. M. Ondik, National Bureau of Standards y J. Com. Powder Diffraction Standards, Washington, D. C., p. H-322 (1973).
- ⁴⁰R. S. Roth, C. J. Rawn, B. P. Burton y F. Beech, "Phase Equilibria and Crystal Chemistry in the Portions of the System $\text{SrO-CaO-Bi}_2\text{O}_3$ - CuO , Part II: The System $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3$ - CuO ", *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.*, **95**, 291 (1990).
- ⁴¹J. Liang, Z. Chen, F. Wu y S. Xie, "Phase Diagram of SrO-CaO-CuO Ternary System", *Solid State Comm.*, **75** [3], 247-52 (1990).
- ⁴²R. S. Roth, J. R. Dennis y H. F. McMurdie. En: *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. VI. Ed.: American Ceramic Society, Westerville, OH, Figs. 6329 y 6428 (1987).
- ⁴³A. M. M. Gadalla y J. White, "Equilibrium Relationships in the System $\text{CuO-Cu}_2\text{O-CaO}$ ", *Trans. Br. Ceram. Soc.*, **65** [4], 181-90 (1986).

- 44R. S. Roth, C. J. Rawn, J. J. Ritter y B. P. Burton, "Phase Equilibria of the System SrO-CaO-CuO", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [8], 1545-49 (1989).
- 45B. Hong, J. Hahn y T. O. Mason, "Phase Composition and Compatibilities in the Bi-Sr-Ca-Cu Quaternary Oxide System at 800°C in Air", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [7], 1965-72 (1990).
- 46C.L.Teske y L. Müller-Buschbaum, "On Alkaline-Earth Metal Oxocuprates II. Data on CaCu_2O_3 ", *Z. Anorg. Allg. Chem.* 370, 134 (1989)
- 47O. Milat, G. Vandeloo, S. Amelinckx, T. G. N. Babu y C. Greaves, "Structural Variants of $\text{Ca}_{0.85}\text{CuO}_2(\text{Ca}_{5+x}\text{Cu}_6\text{O}_{12})$ ", *J. Sol. St. Chem.*, 101, 92-114 (1992).
- 48T. Siegrist, R. S. Roth, C. J. Rawn y J. J. Ritter, " $\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2$, a NaCuO_2 -Type Related Structure", *Chem. Mat.*, 2, 192-94 (1990).
- 49Milat, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, T. G. N. Babu y C. Greaves, "The Modulated Structure of $\text{Ca}_{0.85}\text{CuO}_2$ as Studied by Means of Electron Diffraction and Microscopy", *J. Solid State Chem.*, 97, 405-418 (1992).
- 50C. L. Teske y H. Müller-Buschbaum, "On Our Knowledge of Ca_2CuO_3 and SrCuO_2 ", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 379, 234-41 (1970).
- 51C. L. Teske y H. Müller-Buschbaum, "On Our Knowledge of Sr_2CuO_3 ", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 371, 325-32 (1989).
- 52J. Hahn, T. O. Mason, S. J. Hwu y K. R. Poeppelmeier, "Solid State Phase Chemistry in the Superconducting Systems: Y-Ba-Cu-O and La-Sr-Cu-O", *Chemstronics*, 2, 126-29 (1987).
- 53T. Siegrist, L. R. Schneemeyer, S. A. Sunshine, J. V. Waszczak y R. S. Roth. "A New Layered Cuprate Structure-Types, $(\text{A}_{1-x}\text{A}')_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ", *Mater. Res. Bull.*, 23, 1429-38 (1988).
- 54K. T. Jacob y T. Mathews, "Phase Relations and Thermodynamic Properties of Condensed Phase in the System Sr-Cu-O", *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [12], 3225-32 (1992).
- 55M. L. Chávez y L. de Pablo, "High- $\text{Bi}\beta_{85}$ in the Bi_2O_3 -SrO-CaO System", en prensa *Brit. Cer. Trans.* (1993).
- 56J. A. Saggio, K. Sujata, J. Hahn, S. J. Hwu, K. P. Poeppelmeier y T. O. Mason, "Partial Bi-Sr-Cu-O Subsolidus Diagram at 800°C with and without Lithium Carbonate", *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [5], 1849-53 (1989).
- 57Y. Ikeda, H. Ito, Sh. Shimomura, Y. Oue, K. Inaba, S. Hiroi y M. Takano, "Phase and their Relations in the Bi-Sr-Cu-O System", *Physica C.*, 159, 93-104 (1989).
- 58M. T. Caldes, J. M. Navarro, F. Perez, M. Carrera, J. Fontcuberta, N. Casan-Pastor, C. Miravittles, X. Obradors, J. Rodríguez-Carvajal, J. M. González-Calbet, M. Vallet-Regí, A. García y A. Fuertes, "Electron Microscopy, Neutron Diffraction, and Physical Properties of $\text{Bi}_4\text{Sr}_6\text{Cu}_5\text{O}_{19+y}$ ", *Chem. Mater.*, 3, 844-852 (1991).
- 59J. Aximtsu, A. Yamasaki, H. Sawa y H. Fujiki, "Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O System", *Jap. J. Appl. Phys.*, 26 [12], L2080-L2081 (1987).

- ⁶⁰B. C. Chakoumakos, P. S. Ebey, B. C. Sales y E. Sonder, "Characterization and Superconductivity Properties of Phases in the Bi-Sr-Cu-O System", *J. Mater. Res.*, **4** [4], 767-80 (1989).
- ⁶¹R. A. Vaile, S. Bosl, T. Puzzer, A. Bailey, J. Cochrane, N. Mondinos, K. Sealy, G. J. Russell, D. N. Matthews, M. Aristides y K. N. R. Taylor, "Superconductivity in the Bi-Sr-Cu Oxide Compositional Diagram", *J. Cryst. Growth*, **91**, 450-55 (1988).
- ⁶²Ch. Krüger, W. Reichelt, A. Aimes, U. König, H. Oppermann y H. Scheler, "Synthesis and Properties of Compounds in the System $\text{Sr}_2\text{CuO}_3 - \text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ", *J. Solid State*, **96**, 67-71 (1992).
- ⁶³Kijima T. y Okazaki A., "Stability Field of Layered Cuprate $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ ($x \sim 0.1$) at 1000°C Under Oxygen Atmosphere", *J. Solid State Chem.* **102**, 562-65 (1993).
- ⁶⁴F. D. Hardcastle e I. E. Wachs, "The Molecular Structure of Bismuth Oxide by Raman Spectroscopy", *J. Solid State Chem.* **97**, 319-331 (1992).
- ⁶⁵P. Majewski, B. Hettich, H. Jaeger y K. Schulze, "The Phase Equilibrium Diagram of Bi_2O_3 -SrO-CaO-CuO -A Tool of Processing the High- T_c Superconducting Bismuth Compounds", *Adv. Mater.*, **3** [1], 67-69 (1991).
- ⁶⁶R. Horyn, J. Ziaja, I. Fhatow, M. Wolcyrz, J. Olejniczak, A. J. Zaleski, P. W. Klamut e I. Benzar, "Domains of Existence and Physical Properties of the 2201- and 2202-Type Structure Phases in the Bi_2O_3 -SrO-CaO-CuO Quaternary System", *Supercond. Sci. Technol.*, **3**, 356-62 (1990).
- ⁶⁷B. Hong y T. O. Mason, "Solid-Solution Ranges of the $n=2$ and $n=3$ Superconducting Phases in $\text{Bi}_2(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ and the Effect on T_c ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [5], 1045-52 (1991).
- ⁶⁸X. B. Kan, J. Kulik, P. C. Chow, S. C. Moss, Y. F. Yan, J. H. Wang y Z. X. Zhao, "X-Ray and Electron Diffraction Study of Single Crystal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ", *J. Mater. Res.*, **5** [4], 731-736 (1990).
- ⁶⁹H. M. O'Brian, W. W. Rhodes y P. K. Gallagher, "Effect of Oxygen Stoichiometry on the Critical Temperature and Thermal Expansion of Two-Layer BiSrCaCu Oxide Superconductors", *Chem. Mater.*, **2**, 421-424 (1990).
- ⁷⁰A. Gama, E. Chavira, y R. Escudero, "Superconductivity above 100-K by Pr Substitution in the Two-Copper-Layer Bi-Pr-Sr-Ca-Cu-O", *Phys. Rev. B.*, **42** (4), 2161-65 (1990).
- ⁷¹E. Chavira, R. Escudero, D. Rios-Jara, y L. M. León, "Influence of Lead on the Formation of the 110 K Superconducting Phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O Compunds", *Phys. Rev. B Condensed Matter* **38** [13], 9272-75 (1988).
- ⁷²R. Escudero, E. Chavira, y D. Rios-Jara, "Isolation of the 110K Superconducting Phase of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Compounds", *Appl. Phys. Lett.* **54** [16] 1576-78 (1989).

- ⁷³K-H. Song, H-K. Liu, S-X Dou y Ch. C. Sorrell, "Rapid Formation of the 110 K Phase in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O through Freeze-Drying Powder Processing", *J. Am. Cer. Soc.*, 73 (6), 1771-73 (1990).
- ⁷⁴R. S. Roth, C. J. Rawn, B. P. Burton y F. Beech, "Crystal Chemistry and Phases in the System SrO-CaO-Bi₂O₃-CuO", presentado en Annual Meeting of the American Crystallographic Association, Seattle, WA, Julio 23-29 (1989).
- ⁷⁵D. Swinbanks, "High-Critical Temperature Superconductor Made from Glass", *Nature*, 332 [14], 575 (1988).
- ⁷⁶T. Komatsu, K. Imai, R. Sato, K. Matusita y T. Yamashita, "Preparation of High-T_c Superconducting Bi-Ca-Sr-Cu-O Ceramics by the Melt Quenching Method", *Jap. J. Appl. Phys.*, 27 [4], L533-L535 (1988).
- ⁷⁷T. Komatsu, R. Sato, K. Imai, K. Matusita y T. Yamashita, "High-T_c Superconducting Glass Ceramics Based on the Bi-Ca-Sr-Cu-O System", *Jap. J. Appl. Phys.*, 27 [4], L550-L552 (1988).
- ⁷⁸A. Inoue, H. Kimura, K. Matsuzaki, A. P. Tasi y T. Masumoto, "Production of Bi-Sr-Ca-Cu-O Glasses by Liquid Quenching and their Glass Transition and Structural Relaxation", *Jap. J. Appl. Phys.*, 27 [6], L941-L943 (1988).
- ⁷⁹A. Asthana, P. D. Han, L. Chang y D. A. Payne, "Development of the High-T_c Phase by Crystallization of Melt-Quenched Bi-Ca-Sr-Cu Oxides", *Mat. Let.*, 8 [8], 286-292 (1989).
- ⁸⁰D. Bahadur, A. Banerjee, A. Das, K. P. Gupta, A. Mitra, M. Tewari y A. K. Majumdar, "Superconducting Glass Ceramics in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System", *Mat. Res. Bull.*, 24, 1405-1412 (1989).
- ⁸¹H. Zheng y J. D. Mackenzie, "Glass Formation and Glass Structure of BiO_{1.5}-CuO-Ca_{0.5}Sr_{0.5}O System", *J. Mat. Res.*, 4 [4], 911-15 (1989).
- ⁸²W. Zhu, M. M. Miller, P. A. Metcalf y H. Sato, "Preparation of Superconducting Films of Bi-Sr-Ca-Cu Oxides by In-Situ Melting", *Mat. Let.*, 8 [9], 340-42 (1989).
- ⁸³M. R. de Guire, N. P. Bansai y C. J. Kim, "Superconducting Glass-Ceramics in the Bi-Sr-Ca-Cu-O System", *J. Am. Cer. Soc.*, 73 [5], 1165-71 (1990).
- ⁸⁴T. Komatsu, C. Hiroshi, T. Ohki y K. Matusita, "Superconducting Coupling Nature of Grain Boundaries in Bi₂Sr₂CaCu₂O_x Glass-Ceramics", *J. Am. Cer. Soc.*, 73 [12], 3569-74 (1990).
- ⁸⁵T. G. Hoiesinger, D. J. Miller y L. S. Chumbley, "Crystallisation of Bi-Sr-Ca-Cu-O Glasses in Oxygen", *J. Mater. Res.*, 7 [7], 1658-71 (1992).
- ⁸⁶R. S. Halford. En: K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3a Edición, Wiley, New York, p. 92 (1978).
- ⁸⁷K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 3a Edición, Wiley, New York, 1978, 448 ps.

⁸⁸J. R. Ferraro, *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*. Plenum Press, New York, (1971).

⁸⁹W. G. Fateley, F. R. Dollish, N. T. McDevitt, and F. F. Bentley, *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations; The Correlation Method*. Wiley-Interscience, New York, (1972).

⁹⁰R. Garvey, "A Personal Computer Program for Finding Lattice Parameters from Powder Data", *Dep. of Chemistry, North Dakota St. Univ.*, (1992).

⁹¹J. W. Visser, "A Fully Automated Program for Finding the Unit Cell from Powder Data", *J. Appl. Cryst.*, 2, 89-95 (1969).

Crystal Structure and Ionic Conductivity of High-Bismuth Beta Solid Solution in the System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO}$

M. L. Chávez-García

Facultad de Química, Universidad Nacional A. de México

L. de Pablo-Galán

Instituto de Geología, Universidad Nacional A. de México,

Ciudad Universitaria, 04510 México, D. F.

ABSTRACT

$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3\text{SrCa}}$ ss is formed as a stable phase between 85% mole Bi_2O_3 and 60% in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO}$. $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3\text{Sr}}$ ss is rhombohedral, $a=7.94\text{Å}$, $c=28.06\text{Å}$, that change to $a=7.91\text{Å}$, $c=28.37\text{Å}$ when SrO is increased from 25% mole to 40%. $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3\text{Ca}}$ ss is rhombohedral, $a=7.88\text{Å}$ with a strong possibility of a subcell $a=3.94\text{Å}$, $c=27.81\text{Å}$. $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3\text{SrCa}}$ ss have intermediate cell dimensions. The infrared spectra presents five normal vibrations suggesting that $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3\text{SrCa}}$ ss is crystallized in the low-symmetry space group $R\bar{3}$ which has the site symmetries to accommodate 2Bi in C_3 and 3O in $2C_1$ positions and generate a simple vibrational spectra $6A_{2u}$. The ionic conductivity of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3\text{SrCa}}$ ss varies from $1.25 \times 10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ to 2.62×10^{-2} between 348°K and 1073° with an inflection at 884°K that may be associated with the $\beta_2\text{-}\beta_1$ transformation.

1. INTRODUCTION

Bismuth oxide can dissolve ions like Ca, Sr, Ba, Pb, La, and Cd to form $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ solid solutions of rhombohedral symmetry, with anionic vacancies in the structure that make them interesting ionic conductors¹⁻³. They have generally been studied within the framework of phase

equilibrium and ion conduction studies of two-components systems¹⁻³, and lately has been reported their crystallization within the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO}$ ⁴, stability, and $\beta_1\text{-}\beta_2$ transformation, without much consideration be given to their competition range, structure, stability, and ionic conduction properties. Henceforth, the objectives of the present work of investigating the composition range, structure, stability, and ionic conductivity of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3\text{SrCa}}\text{ss}$.

The pure oxide Bi_2O_3 exists in several polymorphic forms, which are: (1), $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, monoclinic P21/a, $Z=4$, pseudorthorhombic^{5,6} P21/c, and orthorhombic^{7,8}; (2), $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, tetragonal⁹ P4b2, $a=7.736\text{\AA}$, $c=5.632\text{\AA}$, stable between 710°C and 825° , or P4b2 with $a=5.63\text{\AA}$ and $c=10.95\text{\AA}$, metastable at room temperature or below 700°C , possibly representing a superstructure^{10,11}; (3), $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, with an O-deficient CaF_2 -type structure¹⁰, $a=5.865\text{\AA}$, stable to 720°C ; and (4), $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, cubic I3, $a=10.266\text{\AA}$, unstable from 25°C to the melting temperature^{12,13}; cubic C42b, $a=10.93\text{\AA}$ ⁷; cubic I23, $a=10.11\text{\AA}$, as in the mineral sillenite from Durango, México^{12,14} or as in synthetic sillenite, cubic Pn3m, $a=5.536\text{\AA}$ ⁷.

When Bi_2O_3 takes into solution other ions and forms $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ solid solutions¹⁻³ the structural variations are much reduced. In the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ¹⁵, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3\text{Ca}}\text{ss}$ of composition $\text{Ca}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_{1.5-0.5x}$, crystallizes rhombohedral, $R\bar{3}m$, $a=3.94\text{\AA}$, $c=27.70\text{\AA}$ ¹⁶; for $\text{CaO.12Bi}_2\text{O}_3$, $a=3.941\text{\AA}$, $c=27.95\text{\AA}$ ¹¹. In the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ ¹⁷, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3\text{Sr}}\text{ss}$ is condensed between 18% mole SrO and 42%^{1,17}, represented by $\text{Sr}_x\text{Bi}_{1-x}\text{O}_{1.5-0.5x}$, rhombohedral, $R\bar{3}m$, $a=3.97\text{\AA}$, $c=28.13\text{\AA}$ ¹⁸; for $2\text{SrO.19Bi}_2\text{O}_3$, rhombohedral, $R3m$, $a=3.97\text{\AA}$, $c=28.09\text{\AA}$ ¹¹. In both cases, the solutions can exist in the low-temperature β_2 -form which is transformed to the high-temperature β_1 -type at 740°C ¹⁵ in the case of Ca or at about 690°C ¹⁷ when Sr is the solute, or it could remain as one single form stable between 600°C and 900° ¹⁶. One important characteristic of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{ss}$ is the anionic O^{2-} conduction, reported to be of $2.2 \times 10^{-1} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 700°C for $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.8}(\text{SrO})_{0.2}$ in air¹. The crystallization of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{3\text{SrCa}}\text{ss}$ in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO}$ has been confirmed by Schulze et al.⁴. These data, however, do leave some questions which are the objectives of the present work to investigate the compositional range of the solution within the

ternary system, its structural stability, the β_1 - β_2 transformation and its reversibility, dependence on composition, initial structural form, and effect on the ionic conductivity.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Sample preparation

The compositions studied were prepared from analytical grade SrNO_3 , $\text{CaNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and Bi_2O_3 mixed in the proper proportions (Table I), ground in acetone, and calcined to 600°C for 8 hr in Pt crucibles. These pre-sintered mixes were ground a second time, calcined to 700°C for 10 hr, and quenched to obtain the final homogeneous sintered products.

2.2 Phase identification and structural analysis

The phases formed were basically identified by x-ray diffraction using a Siemens D5000 diffractometer provided with filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation, mixing the powder samples with KCl for internal calibration purposes. Optical microscopy under polarized light by the oil-immersion technique on crushed fragments was applied to test the homogeneity of the compositions prepared, the phases formed, abundance of glass, and the variation of the refractive indices of the crystalline and glassy phases as an indication of their purity and dependence on composition; unfortunately, the indices were higher than 2.00, limiting the application of the technique to the analysis of homogeneity and abundance. Infrared absorption spectrometer was used to identify phases, detect changes in the solid solutions, and elucidate the structure of the phases formed; the technique required mixing the samples with KBr and pressing discs for analysis in a Perkin-Elmer double beam spectrometer in the wavelength range from 4000 cm^{-1} to 300. The only property measured was the ionic conductivity, employing a Hewlett-Packard conductivity bridge connected to pressed discs suspended between Pt-foil electrodes in a vertical furnace held at continuously increasing temperatures from 75°C to 800°C . The structure of the sintered crystalline solid solutions, their cell edges and Miller indices were calculated from x-ray diffraction data corrected for equipment deviation using the program of Garvey¹⁹ based on the algorithm of Visser²⁰. The space groups were ascertained from structural analysis of the infrared vibrational

spectra by the correlation method, based on the assumption that the site group is a subgroup of the space group of the crystal and of the molecular point group of the isolated molecule, and that the number of equivalent sites is equal to the number of molecules in the unit cell^{21,22,23,24}.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Optical microscopy

The microscopic exams showed complete reaction to a predominantly single crystalline homogeneous phase, pleochroic in green and yellow, of refractive indices higher than 2.00. Glass was present only as a minor component in some samples. The high index of refraction did not allowed to correlate with composition.

3.2 X-ray diffraction

XRD data indicate that β - $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{ss}$ is the stable phase in the range from 85% mole Bi_2O_3 to 60% and from 15% mole $\text{SrO}+\text{CaO}$ to 40%, at 700°C. Changes in the solutions formed are noted by the displacement of the reflections and their intensities, more so in those corresponding to the lateral prisms like (300) than in the basal ones like (002) (Table II). β - $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{ss}$ is crystallized in rhombohedral cells, $a=7.94\text{A}$, $c=28.06\text{A}$, that change to $a=7.91\text{A}$, $c=28.37\text{A}$, when SrO is increased from 25% mole to 40% (Table IV). When the solute is CaO , the β - $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Ca}$ formed is rhombohedral, $a=7.88\text{A}$, with a possible subcell $a=3.94\text{A}$, $c=27.81\text{A}$, smaller than the Sr solution. Simultaneous substitution by $\text{SrO}+\text{CaO}$ produce rhombohedral cells of intermediate a and c dimensions (Table IV); the a values tend to decrease whereas c increases as the $\text{SrO}+\text{CaO}$ substitution is raised. Two compositions containing 40% mole $\text{SrO}+\text{CaO}$ (samples 4 and 8, Table I) did not showed much variation in the interplanar values (Table III); they could not be indexed within a rhombohedral cell and were better fitted in a cubic cell of an edge $a=16.12\text{A}$ (Table IV). These values confirm the rhombohedral symmetry^{15,16,17,19} and cell dimensions¹⁹ published of $a=3.97\text{A}$, $c=28.09\text{A}$ for $2\text{SrO} \cdot 19\text{Bi}_2\text{O}_3$ and $a=3.941\text{A}$, $c=27.95\text{A}$ for $\text{CaO} \cdot 12\text{Bi}_2\text{O}_3$, containing respectively 9.52% mole SrO and 7.69% mole CaO . Evidently, β - $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCa}$ ss is

crystallographically stable within wide composition limits and only when the solutes rich 40% mole the cell is changed from rhombohedral to cubic.

3.3 Infrared spectrometry

The infrared vibrational spectra measured was characterized by band maxima at 1640-1630 cm^{-1} , 1425-1400, 1090-1040, 625-595, and 530-500 cm^{-1} (Table V). Weak signals at 3500-3400 cm^{-1} and 2900 cm^{-1} were assigned to water. The vibrations at 1640, 1425, and 1090 cm^{-1} were medium intense, broad, and asymmetric, whereas those at 625 and 530 cm^{-1} were intense and symmetric; a very weak vibration at 430 cm^{-1} was occasionally detected. This simple spectra with only five normal vibrations, possibly six, limit the site symmetries to space groups of low symmetry giving small numbers of vibrations. From the preceding diffraction data and the calculated rhombohedral cell, it was estimated that of the possible rhombohedral space groups that could fit the vibrational spectra, group R3 would not have sufficient number of equivalent positions within the site symmetry to accommodate the Bi_2O_3 molecule, and groups R3m and R3c would not have site symmetries appropriate for the same molecule. Consequently, the space groups R32, $\bar{R}3m$, $\bar{R}3c$, and $\bar{R}3$ are about the only remaining applicable choices. Of these, space group R32, D_3 , $Z=3$, could accommodate 2Bi atoms in C_3 and 3O in $2C_2$ site symmetries to generate $4A_2+3E$ or a total of ten normal vibrations active in the infrared, far more than what the experimental results indicate. Group $\bar{R}3m$, D_{3d} , $Z=3$, can take the 2Bi and 3O in C_{3v} and $2C_{2h}$ sites, generating $4A_{2u}+3E_u$ vibrations or a total of 10 which could neither be considered. Group $\bar{R}3c$, D_{3d} , $Z=6$, could accommodate 4Bi and 6O in C_3 and C_2 sites to give $3A_{2u}+4E_u$ normal active vibrations which again are more than those experimentally observed. Group $\bar{R}3$, C_{3i} , $Z=3$, accommodating 2Bi in C_3 and 3O in $2C_1$ site symmetries generates a simple spectra of $6A_u$ vibrations which are more in agreement with experimental results and with theoretically expectations for the 5 atoms Bi_2O_3 molecule. Consequently, group $\bar{R}3$ is the space group calculated from the infrared spectra for the rhombohedral β - Bi_2O_3 solid solution (Table VI), differing from the $\bar{R}3m$ group reported from single crystal data^{12,17}.

3.4 Ionic conductivity

Ionic conductivity measurements taken from 75°C to 800°C for samples 3 and 4, containing 33% mole SrO+CaO and 40% respectively, depict a smooth correlation (Table VII, Fig. 1). Sample 3, rhombohedral, shows a continuously ascending trend whereas sample 4, cubic, exhibits a change in slope starting at 884°K or 611°C. Considering that the samples were sintered at 700°C, this change in slope could possibly be assigned to a recrystallization from cubic to rhombohedral but it would seem unlikely when compared with the different trend showed by sample 3. More possibly it is associated with the β_2 - β_1 transformation, although it has been reported to occur at about 725-730°C¹⁻³.

4. CONCLUSIONS

β - $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCa}_{0.5}\text{ss}$ is crystallized between 85% mole Bi_2O_3 and 60% in the system Bi_2O_3 -SrO-CaO, at 700°C. The field of stability is the extension of the β - $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{0.5}\text{ss}$ and β - $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Ca}_{0.5}\text{ss}$ fields from the systems Bi_2O_3 -SrO and Bi_2O_3 -CaO. β - $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Sr}_{0.5}\text{ss}$ is rhombohedral, $a=7.94\text{Å}$, $c=28.06\text{Å}$, β - $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Ca}_{0.5}\text{ss}$ is also rhombohedral, $a=7.88\text{Å}$, with the possibility of being $a=3.94\text{Å}$, $c=27.81\text{Å}$; β - $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCa}_{0.5}\text{ss}$ have intermediate values. The symmetry is changed to cubic, $a=16.26\text{Å}$, for compositions containing 60% mole Bi_2O_3 .

The infrared vibrational spectra is characterized by five normal vibrations which depict a simple symmetry corresponding to the space group $R\bar{3}$. Two vibrations are assigned to Bi-O stretching and four to bending O-Bi-O. Site symmetries requirements place 2Bi in $C_3(2)$ and 3O in $2C_2(3)$ positions. Infrared data on Bi compounds are not common^{22,25}. In the present study, the β - $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCa}_{0.5}\text{ss}$ was characterized by normal vibrations at 1640-1630 cm^{-1} , 1425-1400, 1090-1040, 625-595, and 530-500 cm^{-1} . Ionic conduction in β - $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCa}_{0.5}\text{ss}$ is not improved over that typical of the binary Sr and Ca solutions. An inflection starting at 611°C recorded on β - $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCa}_{0.5}\text{ss}$ of cubic symmetry is attributed to the possible β_2 - β_1 transformation.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to express their gratitude to L. Baños and A. Maturano for their analytical work.

REFERENCES

- ¹T. Takahashi, H. Iwahara and Y. Nagai, "High Oxides Ion Conduction in Sintered Bi_2O_3 Containing SrO, CaO, and La_2O_3 ", J. App. Electrochem., **2**, 97-104 (1972).
- ²P. Conflant, J. C. Boivin, G. Newogroski and D. Thomas, "Etude Structural par Difractometrie X a Haute Temperature du Conducteur Anionique $\text{Bi}_{0,844}\text{Ba}_{0,156}\text{O}_{1,422}$ ", Sol. St. Ionics, **9-10**, 925-928 (1983).
- ³T. Graia, P. Conflant, J. C. Boivin, and D. Thomas, "High Oxygen Ion Conduction in a Bismuth Oxide Cadmium Oxide Phase: Conductivity and Transport Measurements; Structural Investigations", Sol. St. Ionics, **18-19**, 751-755 (1986).
- ⁴K. Schulze, P. Majewski, B. Hettich, and G. Petzow, "Phase Equilibria in the System Bi_2O_3 -SrO-CaO-CuO with Emphasis on the High-Tc Superconducting Compounds", preprint (1990).
- ⁵Sillen, "Bismuth Trioxide (alfa form)"; pp. M-63 in Crystal Data Determinative Tables. Vol. II, Inorganic Compounds. Edited by D. H. Donnay and H. M. Ondik, National Bureau of Standards and J. Com. Powder Diffraction Standards, Washington, D. C., 1973.
- ⁶Sillen, "Bismuth Trioxide (alfa form)"; pp. M-63 in Crystal Data Determinative Tables. Vol. II, Inorganic Compounds. Edited by D. H. Donnay and H. M. Ondik, National Bureau of Standards and J. Com. Powder Diffraction Standards, Washington, D. C., 1973.
- ⁷Sillen, "Bismuth Trioxide"; pp. T-48 in Crystal Data Determinative Tables. Vol. II, Inorganic Compounds. Edited by D. H. Donnay and H. M. Ondik, National Bureau of Standards and J. Com. Powder Diffraction Standards, Washington, D. C., 1973.

- ⁸Swanson et al., "Bismuth Trioxide (alfa form)"; pp. O-80 in Crystal Data Determinative Tables. Vol. II, Inorganic Compounds. Edited by D. H. Donnay and H. M. Ondik, National Bureau of Standards and J. Com. Powder Diffraction Standards, Washington, D. C., 1973.
- ⁹Roth & Waring, J. Res. Nat. Bur. St., **66A**, 451 (1962).
- ¹⁰Gattow, "Bismuth Trioxide"; pp. T-48 in Crystal Data Determinative Tables. Vol. II, Inorganic Compounds. Edited by D. H. Donnay and H. M. Ondik, National Bureau of Standards and J. Com. Powder Diffraction Standards, Washington, D. C., 1973.
- ¹¹Zav'galova et al., Kristallografiya, **9**, 857 (1964)
- ¹²Schumb & Rittner, "Bismuth Trioxide"; pp. T-48 in Crystal Data Determinative Tables. Vol. II, Inorganic Compounds. Edited by D. H. Donnay and H. M. Ondik, National Bureau of Standards and J. Com. Powder Diffraction Standards, Washington, D. C., 1973.
- ¹³Levin and Roth, "Bismuth Trioxide (gamma form)"; pp. C-276 in Crystal Data Determinative Tables. Vol. II, Inorganic Compounds. Edited by D. H. Donnay and H. M. Ondik, National Bureau of Standards and J. Com. Powder Diffraction Standards, Washington, D. C., 1973.
- ¹⁴Frondel, "Sillenite"; pp. C-266 in Crystal Data Determinative Tables. Vol. II, Inorganic Compounds. Edited by D. H. Donnay and H. M. Ondik, National Bureau of Standards and J. Com. Powder Diffraction Standards, Washington, D. C., 1973.
- ¹⁵P. Conflant, J. C. Boivin, and D. Thomas, "Le Diagramme des Phases Solides du Systeme $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ", J. of Sol. St. Chem., **18**, 133-140 (1976).
- ¹⁶N. M. Huang, R. S. Roth, and C. J. Rawn, "Phase Equilibria in the System SrO-CuO and $\text{SrO}_{0.5}\text{Bi}_2\text{O}_3$ ", Jour. Am. Cer. Soc., **73** [8], 2531-2533 (1990).
- ¹⁷R. Guillermo, P. Conflant, J.C. Bolvin and D. Thomas, "Le Diagramme des Phases Solides du Systeme $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ ", Rev. de Chim. Miner., **15**, 153 (1978).
- ¹⁸Auruvillius, "Bismuth Strontium Oxide"; pp. H-322 in Crystal Data Determinative Tables. Vol. II, Inorganic Compounds. Edited by D. H. Donnay and H. M. Ondik, National Bureau of Standards and J. Com. Powder Diffraction Standards, Washington, D. C., 1973.

- 19**R. Garvey, "A Personal Computer Program for Finding Lattice Parameters from Powder Data", Dep. of Chemistry, North Dakota St. Univ., 1992.
- 20**J. W. Visser, "A Fully Automated Program for Finding the Unit Cell from Powder Data", J. Appl. Cryst., **2**, 89-95 (1969).
- 21**R. S. Halford, pp. 92 in *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 3rd Edition, Wiley, New York, 1978.
- 22**K. Nakamoto; pp.1-448 in *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 3rd Edition, Wiley, New York, 1978.
- 23**J. R. Ferraro, *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*. Plenum Press, New York, 1971.
- 24**W. G. Fateley, F. R. Dollish, N. T. McDevitt, and F. F. Bentley, *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations; The Correlation Method*. Wiley-Interscience, New York, 1972.
- 25**H. Zheng, R. Xu, and J. D. Mackenzie, "Glass Formation and Glass Structure of $\text{BiO}_{1.5}\text{-CuO-Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{O}$ System", J. Mat. Res., **4**(4), 911-915 (1989).

Table I. Selected compositions in the system Bi_2O_3 -SrO-CaO

Sample	Composition (% mole)		
	Bi_2O_3	SrO	CaO
1	85.0	7.5	7.5
2	74.0	13.0	13.0
3	67.0	16.5	16.5
4	60.0	20.0	20.0
5	60.0	30.0	10.0
6	60.0	40.0	-
7	75.0	25.0	-
8	60.0	10.0	30.0
9	75.0	-	25.0

Table II. X-ray diffraction data of selected compositions crystallizing rhombohedral β - $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{SrCa}$ ss

hkl	Composition													
	1		2		3		5		6		9		7	
	d(A)	l	d(A)	l	d(A)	l	d(A)	l	d(A)	l	d(A)	l	d(A)	l
100			9.339	3			9.426	9	9.370	8	9.249	2	9.455	3
200	4.679	5	4.663	11	4.664	16	4.733	18	4.712	15	4.632	12	4.693	9
$10\bar{2}, 011$	3.402	4	3.399	10	3.388	6	3.397	10	3.396	23	3.392	4	3.409	15
$00\bar{2}, 11\bar{1}$	3.329	4	3.329	12	3.314	8	3.327	17	3.326	39	3.335	16	3.392	4
$300, 30\bar{1}$	3.120	100	3.109	100	3.116	100	3.157	100	3.146	100	3.089	100	3.126	100
$111, 20\bar{2}$	3.083	12	3.078	34	3.073	17	3.084	30	3.081	96			3.087	43
$10\bar{2}, 21\bar{1}$	2.924	9	2.921	20	2.914	10	2.932	22	2.929	54	2.909	8	2.932	30
$211, 30\bar{2}$	2.605	2	2.601	6	2.599	83	2.617	7	2.613	16	2.595	2	2.611	8
202							2.467	7	2.463	11			2.457	9
$31\bar{1}, 400$	2.451	2	2.448	5	2.445	4					2.436	3		
311	2.173	2	2.167	4	2.170	2	2.187	3	2.184	4	2.156	2	2.177	7
202	2.048	2	2.042	4	2.042	4	2.062	8	2.059	12	2.031	2	2.051	6
$11\bar{3}, 020$	1.979	4	1.978	13	1.971	7	1.976	12	1.978	37	1.971	4	1.983	18
500	1.871	2			1.871	4	1.896	5	1.892	4	1.854	3	1.873	4
$411, 50\bar{2}$	1.827	5	1.823	12	1.826	7	1.843	13	1.840	23	1.813	7	1.831	15
$51\bar{1}, 20\bar{4}$	1.731	4	1.726	8	1.728	5	1.746	8	1.744	12	1.717	3	1.734	11
213, 320	1.671	5	1.667	13	1.668	7	1.676	14	1.675	32	1.661	6	1.673	18
600	1.560	6	1.555	8	1.561	9	1.579	10	1.577	14			1.564	10
404									1.544	3	1.546	7		
$61\bar{1}, 50\bar{2}$	1.488	1			1.487	2			1.500	5	1.476	2		
$61\bar{3}$									1.369	3				
$60\bar{4}$					1.300	2								
$404, 62\bar{2}$					1.226	3								

**Table III. X-ray diffraction data of
compositions crystallizing
cubic β - Bi_2O_3 s**

hkl	Composition			
	4		B	
	d(A)	I	d(A)	I
010	9.351	18	9.388	16
020	4.684	27	4.689	30
100	3.373	23	3.376	10
110	3.302	52	3.308	18
030	3.130	100	3.125	100
$\bar{1}10$	3.060	89	3.066	30
$11\bar{1}$				
120	2.909	50	2.912	18
$\bar{1}20$	2.594	7	2.598	9
130	2.471	5		
$13\bar{1}$	2.444	13	2.447	6
$\bar{1}30$	2.170	6		
140	2.044	14	2.044	7
101	1.962	30	1.966	11
050			1.876	6
$22\bar{1}$	1.828	22	1.826	12
150	1.731	11	1.731	6
$23\bar{1}$				
$13\bar{2}$	1.663	30	1.664	11
$\bar{2}10$	1.628	7		
$02\bar{2}$	1.573	8		
$\bar{1}50$	1.565	12	1.563	8

Table IV. Calculated cell dimensions for β - Bi_2O_3 ss

Sample	Cell	Cell dimensions (Å)	
		a	c
1	Rhomb	7.92	28.10
2		7.92, 3.96	28.13
3		7.89, 3.95	28.13
4	Cubic	16.12	
5	Rhomb	7.90	28.46
6		7.91	28.37
7		7.94, 3.97	28.06
8	Cubic	16.26	
9		7.88, 3.94	27.81

**Table V. Infrared absorption spectra
of selected compositions**

Composition	Wavenumber (cm ⁻¹)					
1	1640	1400	1070	610	510	
2	1630	1420	1050	605	525	
3	1630	1420	1050	605	525	
4	1630	1430	1090	620	535	
5	1630	1420	1050	625	525	
7			1040	600	510	
8	1630	1425	1040	610	530	
9			1040	585	520	
Bi ₂ O ₃				545	510	
SrO*				650		
CaO*				653		

*Taken from Nakamoto²².

Table VI. Factor group analysis of the optical modes of β - Bi_2O_3

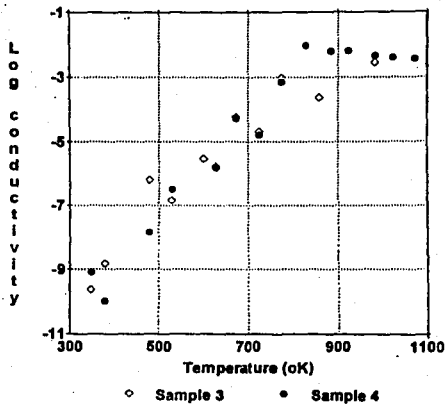
Component	System	Space group	Z	Site symmetries		Factor group
				Bi	O	
β - Bi_2O_3	rhombohedral	$R\bar{3}$	3	$C_3(2)$	$2C_2(3)$	$6A_U$

**Table VII. Ionic conductivity of
selected compositions**

Temperature (°K)	Ionic conductivity (ohm-1 cm-1)	
	3	4
347	4.348×10^{-9}	1.250×10^{-9}
377	6.757×10^{-8}	9.709×10^{-9}
478	1.587×10^{-6}	6.897×10^{-7}
529	7.107×10^{-6}	3.145×10^{-6}
600	3.413×10^{-5}	
627	5.882×10^{-5}	6.410×10^{-5}
673	1.726×10^{-4}	1.916×10^{-4}
725	4.973×10^{-4}	6.098×10^{-4}
774	1.067×10^{-3}	1.416×10^{-3}
827		1.015×10^{-2}
858	4.310×10^{-3}	
884		1.531×10^{-2}
923		1.497×10^{-2}
983	3.570×10^{-2}	2.174×10^{-2}
1023		2.475×10^{-2}
1073		2.620×10^{-2}

Figure Caption

Fig. 1. Variation of the conductivity of β -Bi₂O₃ ss with temperature. The inflection at 884^oK could be associated with the β_2 - β_1 transformation.



The Institute of Materials

Regional Centre
(Director: Ms S C Buchanan)

Shelton House
Stoke Road, Shelton
Stoke-on-Trent
ST4 2DR

Telephone: 0782 202116
Fax: 0782 202421

Patron: HM The Queen
Secretary: Dr J A Catterall CEng, FIM

DTL/MJ

Dr. L. de Pablo
Instituto de Geologia
Universidad Nacional A. De Mexico
Ciudad Universitaria
04510
Mexico D.F.

Dear Dr. De Pablo,

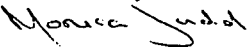
Re: "Crystal Structure and Ionic Conductivity of High-Bismuth Beta Solid Solution..."

Many thanks for your letter of 14th October. With regard to date of publication I am sorry to say that it will be some months yet because of the other papers in the pipeline.

My best judgement at the moment is to include it in Issue 2 1994 which appears in April and I shall endeavour to ensure that. If I can get it into Issue 1 I will try to do that - it depends how long the other papers are when printed etc. so I would not like to make a commitment to Issue 1.

I appreciate this seems a long time yet but there is little I can do other than what I indicate above. We do however appreciate very much your interest in the Transactions.

Yours sincerely,



Dr. D. T. Livey
Editor.

THIRD EURO-CERAMICS

Volume 1 Processing of Ceramics

Edited by

P. DURAN

and

J. F. FERNANDEZ

instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C., Arganda del Rey, SPAIN.

FAENZA EDITRICE IBERICA, S.L.

San Vicente, 62 - 12001 Castellón de la Plana - Spain

GRUPPO EDITORIALE FAENZA EDITRICE S.p.A.

Via de Crescenzi, 44 - 48018 Faenza - Italy

© 1993 Faenza Editrice Iberica, S.L.

Spanish Library Cataloguing in Publication Data

*

Third Euro-Ceramics
P. Durán and J.F. Fernández

*

COLLECTION THIRD EURO-CERAMICS ISBN-84-87683-04-05
VOL. 1: PROCESSING OF CERAMICS D L C S-231-1993 ISBN-84-87683-05-3
VOL. 2: PROPERTIES OF CERAMICS D L C S-232-1993 ISBN-84-87683-06-1
VOL. 3: ENGINEERING CERAMICS D L C S-233-1993 ISBN-84-87683-07-X

No responsibility is assumed by the Publisher for any injury and/or damage to persons or property as a matter of products liability, negligence or otherwise, or from any use or operation of any methods, products, instructions or ideas contained in the material herein.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise without the prior written permission of the publisher.



FAENZA EDITRICE IBERICA

REFERENCES

- ¹M. L. Chávez-García and L. de Pablo-Galán, "Compatibility Relations in the $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ System at 800°C ", Proc. 3rd European Ceramic Congress, Madrid, September 1993 (in press).
- ²D. Swinbanks, "High-Critical Temperature Superconductor Made from Glass", Nature, 332(14), 575 (1988).
- ³A.E. Miller, K. Nassau, and D.J. Werder, "New Tricks in the Rapid Quench Route to High-Tc Materials", J. Mater. Res., 8(5), 93 (1993).
- ⁴T. Komatsu, K. Imai, R. Sato, K. Matusita, and T. Yamashita, "Preparation of High-Tc Superconducting Bi-Ca-Sr-Cu-O Ceramics by the Melt Quenching Method", Jap. J. Appl. Phys., 27(4), L533-L535 (1988).
- ⁵M. Yoshimura, T. Sung, Z. Nakagawa, and T. Nakamura, "Preparation of High-Tc (110%) Bi-Sr-Ca-Cu-Q Superconductors from Amorphous Films by Rapid Quenching after Rapid Melting", J. Mater. Sci. Letters, 6, 887-888 (1989).
- ⁶A. Inoue, H. Kimura, K. Matsuzaki, A. P. Tasi, and T. Masumoto, "Production of Bi-Sr-Ca-Cu-O Glasses by Liquid Quenching and their Glass Transition and Structural Relaxation", Jap. J. Appl. Phys., 27(8), L941-L943 (1988).
- ⁷A. Ashana, P. D. Han, L. Chang, and D. A. Payne, "Development of the High-Tc Phase by Crystallization of Melt-Quenched Bi-Ca-Sr-Cu Oxides", Mat. Lett., 8(8), 286-292 (1989).
- ⁸D. Bahadur, A. Banerjee, A. Das, K. P. Gupta, A. Mitra, M. Tewari, and A. K. Majumdar, "Superconducting Glass Ceramics in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System", Mat. Res. Bull., 24, 1405-1412 (1989).
- ⁹H. Zheng and J. D. Mackenzie, "Glass Formation and Glass Structure of $\text{BiO}_{1.5}\text{-CuO-CaO-SrO}$ SO System", J. Mat. Res., 4(4), 911-15 (1989).
- ¹⁰W. Zhu, M. M. Miller, P. A. Metcalf, and H. Sato, "Preparation of Superconducting Films of Bi-Sr-Ca-Cu Oxides by In-Situ Melting", Mat. Lett., 8(9), 340-42 (1989).
- ¹¹M. R. de Guire, N. P. Bansal, and C. J. Kim, "Superconducting Glass-Ceramics in the Bi-Sr-Ca-Cu-O System", J. Am. Cer. Soc., 73(5), 1165-71 (1990).
- ¹²T. Komatsu, C. Hiroki, T. Ohki, and K. Matusita, "Superconducting Coupling Nature of Grain Boundaries in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Glass-Ceramics", J. Am. Cer. Soc., 73(12), 3569-74 (1990).
- ¹³T. G. Holesinger, D. J. Miller, and L. S. Chumbley, "Crystallisation of Bi-Sr-Ca-Cu-O Glasses in Oxygen", J. Mater. Res., 7(7), 1656-71 (1992).

THIRD EURO-CERAMICS V.1, pp. 1187-1192.
 Edited by P. Durán and J. F. Fernández.
 ©Fuente Edición Ibérica S.L. 1993. Printed in Spain.

COMPATIBILITY RELATIONS IN THE $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ SYSTEM AT 800°C

Ma. de Lourdes Chávez García⁽¹⁾ and Liberto de Pablo Galán⁽²⁾
⁽¹⁾DEPg, Facultad de Química, Universidad Nacional A. de México, Ciudad Universitaria, 04510 México, D. F. and ⁽²⁾Instituto de Geología, Universidad Nacional A. de México, Ciudad Universitaria, 04510 México, D. F.

ABSTRACT

In the system $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ selected compositions prepared from corresponding nitrates and oxides were reacted at 800°C , quenched, and the phases formed identified by XRD to establish the compatibility relations at this temperature. The experimental results obtained to the present time indicate that compatibility exists between $\beta_{155}\text{-P235-CuO}$, $\gamma_{55}\text{-Y55-SrBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$, $\gamma_{55}\text{-825-2201-CuO}$, $\delta_{25}\text{-2201-2212-CuO}$, $\delta_{25}\text{-2201-2212-9.11.5}$, $\theta_{11.5}\text{-Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_9\text{-Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}\text{-CuO}$, $2212\text{-Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_9\text{-Ca}_2\text{Cu}_3\text{CaO}$, and $\gamma_{55}\text{-2201-SrBi}_2\text{O}_4\text{-SrBi}_2\text{O}_9$.

INTRODUCTION

The system $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ is important on account of its superconductive phases 2212 and 2223 of $\text{BiO}_{1.5}\text{SrO:CaO:CuO}$ stoichiometry which have high transition temperatures at 80°K and 120°K respectively. It is of key interest in the investigation of new superconductive materials. Phase equilibrium studies in the system have been reported by several authors, including those on the binary⁽¹⁻⁸⁾ and ternary⁽⁹⁻¹⁸⁾ subsystems and on parts of the four components Tetrahedron⁽¹⁷⁻¹⁸⁾. The works of Roth et al⁽¹⁵⁾ and Hong et al⁽¹⁸⁾ represent the latest thinking on the system. However, some questions remain particularly in regard with those regions high in bismuth, copper, and strontium, and on the formation and extension of the solid solutions.

In the present paper are reported some experimentally determined compatibility relations in the system $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$, at the temperature of 800°C within the subsolidus where a priori the glass phase is minimum and the crystalline compounds predominate.

EXPERIMENTAL

Compositions within the four components system were selected starting with the base compositions in the ternary $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO}$ to which CuO was added successively in 10% increments up to 100% mole CuO (Table 1). The reactants $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Bi_2O_3 , and CuO were mixed under acetone, dried, and reacted at 600-800°C. The samples were then ground and heated to 800°C for 7 days depending on their compositions. High-temperature sintered materials were preserved by rapid quenching in frozen water. The conditions for reaction changed slightly throughout the system due to differences between the pure oxides, their refractoriness, and volatilities.

Phases were identified by XRD using $\text{CuK}\alpha$ filtered radiation. The interpretation of the diffractograms required close attention to the interplanar d spacing and to the intensities due to the similarities between those of the various phases. Solid solutions and cation substitution are common in the system, affecting both location and intensity of the peaks, and variation of the x-ray absorption also affected adversely the identification of low scattering phases in the presence of those of high-scattering power. Phase identification based on the refractive indices was not possible due to their high values ($n > 2.00$).

Table 1. Compositions selected in the system $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$

Sample	Composition (% mole)			
	$\text{BiO}_{1.5}$	SrO	CaO	CuO
02	85.00	7.50	7.50	
03	80.00	10.00	10.00	
04	75.00	12.50	12.50	
05	75.00	18.75	6.25	
06	75.00	25.00		
07	86.00	14.00		
08	75.00	6.25	18.75	
09	86.00		14.00	
2*	75.00	12.50	12.50	
12	67.50	11.20	11.20	10.00
20*	70.00	20.00	10.00	
13	63.00	18.00	9.00	10.00
21	52.50	15.00	7.50	25.00
21*	70.00	10.00	20.00	
14	63.00	9.00	18.00	10.00
22	52.50	7.50	15.00	25.00
25*	60.00	20.00	20.00	
15	54.00	18.00	18.00	10.00
23	45.00	15.00	15.00	25.00
22*	50.00	40.00	10.00	
16	45.00	36.00	9.00	10.00
25	37.50	30.00	7.50	25.00

23*	50.00	25.00	25.00	
17	45.00	22.50	22.50	10.00
24	37.50	18.70	18.70	25.00
31	30.00	15.00	15.00	40.00
24*	50.00	10.00	40.00	
32	30.00	15.00	15.00	40.00

Base compositions in the system $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO}$

RESULTS

The proposed compatibility relations were developed from over one hundred XRD analysis of more than eighty compositions reacted at 800°C and they represent only part of the results that are being obtained on the system. Once more it should be stressed the minor differences in the x-ray data of the pure phases, which forced to correlate results within tetrahedrons and between neighboring tetrahedrons to conclude on the compatibilities presented.

Good solutions occur within wide composition ranges, as it is the case of the BSS or within narrow ranges as seems to be the case with the phases of 2212 and 2201 $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ stoichiometry. Towards the $\text{BiO}_{1.5}\text{-CuO}$ edge of the Tetrahedron, a primary volume of crystallization of $\text{Bi}_{155}\text{Bi}_{285}\text{CuO}$ extends from the Bi_{55} area in the ternary $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO}$ towards the CuO corner. Lower contents of $\text{BiO}_{1.5}$ displace the crystallization towards the primary volume of $\text{Bi}_{55}\text{Bi}_{55}\text{SrBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$. Even lower contents of $\text{BiO}_{1.5}$ develop equilibrium between $\text{Bi}_{55}\text{Bi}_{25}\text{CaO}$ and, towards the centre of the system, between 825-2201-2212-CuO. On the low- $\text{BiO}_{1.5}$ side, experimental evidence indicated compatibility between $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_9\text{-Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_4\text{-Bi}_{15}\text{-CuO}$, and for those compositions high in CaO , between $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_9\text{-Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_4\text{-2212-CaO}$, and $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_9\text{-2201-55-SrBi}_2\text{O}_4$. The compatibilities identified to the present time are indicated in Table 2.

Table 2. Phase compatibilities in the system

$\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ at 800°C

Composition	Phase compatibilities
1	$\text{Bi}_{155}\text{Bi}_{285}\text{CuO}$
2	$\text{Bi}_{55}\text{Bi}_{55}\text{SrBi}_2\text{O}_4\text{-CuO}$
3	$\text{Bi}_{55}\text{Bi}_{25}\text{CaO}$

4	825-2201-2212-CuO
5	825-2201-2212-9.11.5
6	9.11.5-Sr ₆ Bi ₂ O ₉ -Sr ₁₄ Cu ₂₄ O ₄₁ -CuO
7	2212-Sr ₆ Bi ₂ O ₉ -Ca ₂ CuO ₃ -CaO
8	γ ₅₅ -2201-SrBi ₂ O ₄ -Sr ₆ Bi ₂ O ₉

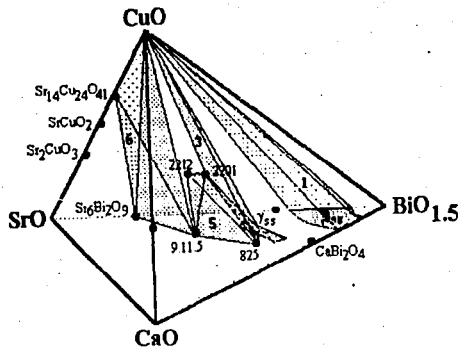


Figure 1. System BiO_{1.5}-SrO-CaO-CuO showing the compatibility tetrahedrons 1, 4, 5, and 6 (table 2)

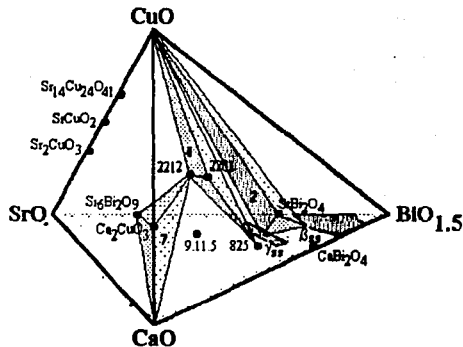


Figure 2. System BiO_{1.5}-SrO-CaO-CuO showing the compatibility tetrahedrons 2, 4, and 7 (table 2).

REFERENCES

- 1P. Conflant, J. C. Bolvin, and D. Thomas, "Le Diagramme des Phases Solides du System Bi₂O₃-CaO", J. Sol. St. Chem., 18, 133-140 (1976).
- 2R. Guillemo, P. Conflant, J. C. Bolvin, and D. Thomas, "Le Diagramme des Phases Solides du System Bi₂O₃-SrO", Rev. Chim. Miner., 15, 153, (1978).
- 3R. S. Roth, J. R. Dennis, and H. F. McMurdie, Figs. 6329 and 6428 in Phase Diagrams for Ceramists, Vol. VI. Edited by American Ceramic Society, Westerville, OH, 1987.
- 4A. M. M. Gadalla and J. White, "Equilibrium Relationships in the System CuO-Cu₂O-CaO", Trans. Br. Ceram. Soc., 65(4)181-90 (1966).
- 5N. M. Hang, R. S. Roth, and C. J. Rawn, "Phase Equilibria in the System SrO-CuO and SrO-1/2Bi₂O₃", J. Am. Ceram. Soc., 73(8)2531-33 (1990).
- 6R. S. Roth, N. M. Hwang, C. J. Rawn, B. P. Burton, and J. J. Ritter, "Phase Equilibria in the Systems CaO-CuO and CaO-Bi₂O₃", J. Am. Ceram. Soc., 74(9)2148-51 (1991).
- 7J. B. Parise, C. C. Torardi, C. J. Rawn, R. S. Roth, B. P. Burton, and A. Santoro, "Synthesis and Structure of Ca₆Bi₆O₁₅: Its Relationship to Ca₄Bi₆O₁₃", J. Sol. St. Chem., 102, 132-139 (1993).
- 8C. C. Torardi, J. B. Parise, A. Santoro, C. J. Rawn, R. S. Roth, and B. P. Burton, "Sr₂Bi₂O₅: A Structure Containing Only 3-Coordinated Bismuth", J. Sol. St. Chem., 93, 228-235 (1991).

THIRD EURO-CERAMICS V.1, pp. 1193-1197.
 Edited by P. Durán and J. F. Fernández.
 ©Fuerza Editora Ibérica S.L. 1993. Printed in Spain.

COMPATIBILITY RELATIONS AND GLASSES IN THE $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ SYSTEM AT 1300°C

Ma. de Lourdes Chávez García⁽¹⁾ and Liberto de Pablo Galán⁽²⁾
⁽¹⁾IDEPg, Facultad de Química, Universidad Nacional A. de México, Ciudad Universitaria, 04510 México, D. F. and ⁽²⁾Instituto de Geología, Universidad Nacional A. de México, Ciudad Universitaria, 04510 México, D. F.

ABSTRACT

Compositions selected in the system $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$, reacted at 800°C, melted at 1300°C, and quenched indicate that at this temperature the largest part of the system remains liquid, with the only crystalline phases being Yss , Bi_2CuO_4 , SrBi_2O_4 , 2201, 9.11.5, $(\text{SrCa})\text{O}$, CaO , and Ca_2CuO_3 , maintaining the compatibility relations $\text{Yss-Yss-Bi}_2\text{CuO}_4$ -liquid, $\text{Yss-SrBi}_2\text{O}_4$ -liquid, 2201-liquid, 9.11.5-liquid, 2201-CaO-liquid, CaO-liquid, 2201-(SrCa)O-liquid, CaO-9.11.5-liquid, 2201-CaO- Ca_2CuO_3 -liquid, $\text{CaO-Ca}_2\text{CuO}_3$ -liquid, and $(\text{SrCa})\text{O}$ -liquid.

INTRODUCTION

Superconductive materials of 2212 and 2201 Bi:Sr:Ca:Cu stoichiometry are among those known with the highest transition temperatures of 80°K and 120°K respectively. They are crystallized in the system $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ where phase compatibility studies reported elsewhere⁽¹⁾ have shown that they may be readily condensed alone or associated with other phases, including glass. Both materials have spurred the investigation of new superconductors in other systems. The superconductors so synthesized by solid state reactions or in the presence of minor liquid have the advantages inherent to a simple preparation technique at low temperatures of synthesis and the disadvantages represented by impurities, uncontrolled crystal growth, segregation, plasticity, and rigidity of a predominantly crystalline material. For these reasons, an important effort has been centered on the investigation of superconductive materials prepared from glasses which could render them homogeneous, easily shaped, of even higher T_c 's⁽²⁻¹³⁾. Researches from the Technical University of Nagakoa⁽²⁾ have succeeded in preparing superconductors of high-transition temperature from glasses made from mixes of oxides of Bi, Ca, Sr, Al, Pb, and Cu melted at 1150°C, quenched on a steel plate, pressurized with another plate, and annealed at 820°C. $\text{Bi}_{1.5}\text{CaSrCu}_2\text{O}_x$ and $\text{Bi}_{1.5}\text{Ca}_{1-x}\text{SrCu}_2\text{O}_x$ prepared by this technique develop uniform glasses that, when annealed at 400-500°C crystallize exothermally. The materials have been referred⁽²⁾ to as glass-ceramic superconductors of high- T_c . $\text{BiAl}_0.5\text{CaCrCu}_2\text{O}_x$ compositions so prepared and quenched in liquid nitrogen have produced higher T_c up to 78°K. Similar methods have been applied to YBaCu superconductors, although Yt compositions tend to be microcrystalline. The compounds $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SrCu}_2\text{O}_x$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SrCu}_2\text{O}_x$,

$\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CaSrCu}_2\text{O}_x$, $\text{BiAl}_0.5\text{CaSrCu}_2\text{O}_x$, and $\text{BiAl}_0.5\text{CaSrCu}_2\text{O}_x$, when synthesized by solid state reactions, are known to have T_c about 120°K and $T(g)$ of the order of 92°K whereas, when prepared from mixes melted at 1150°C and annealed at 800-850°C in oxygen, develop glasses that can be very easily shaped showing T_c in the range from 63 to 78°K⁽²⁾. The phases of 2201, 2212, and 1:23 Bi:Sr:Ca:Cu stoichiometry also exhibit superconductivity when prepared from glasses submerged in liquid nitrogen. The main advantage found has been the readiness by which materials can be shaped, including the forming of wires as thin as optical fibers.

In the present paper are reported the investigations on the formation of glass, phase compatibilities, and crystallization in the system $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ at the temperature of 1300°C where liquid is the predominant phase.

EXPERIMENTAL

Compositions investigated in the system $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ were arbitrarily selected, starting from base compositions within the $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO}$ triangle to which gradual increments of 10% mole CuO, 25%, 40%, 50%, 70%, and 90% were added, displacing them from the tetrahedron towards the CuO apex (Table I). Analytical grade $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Bi_2O_3 , and CuO were used as reactants, mixed in calculated proportions, ground under acetone, dried, and sintered at temperatures between 600°C and 800°C depending on the composition. The sintered materials were ground, reheated to temperatures slightly below melting for 24 hr, and melted at 1300°C for periods of 15-30 min, depending on the composition. Some mixes required lower temperatures. Reactions at higher temperatures or for longer times often resulted in partial volatilization of components or in unwanted reactions with the containers. The reacted materials were quenched in ice. Given the different nature of the oxides of Bi, Sr, Ca, and Cu, some variation would be expected in the degree of melting and on the conditions of reaction throughout the system, although the results proved that most compositions reacted to the same phases regardless of time with minor variation in the crystallinity and abundance of the phases formed. The reacted products were studied by optical microscopy under polarized light using the oil-immersion method to determine the abundance, uniformity, and characteristics of the glasses. Unfortunately, their high refractive indices ($n > 2.0$) did not allow their full identification. Crystalline phases were identified by X-ray diffraction (XRD) using a Siemens D5000 diffractometer, with filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation and KCl as internal standard. Infrared spectroscopy was applied to the analysis of the vibrational spectra, the molecular groups, and the characterization of the glasses.

Table I. Compositions selected in the system $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$

Sample	Composition (% mole)			
	$\text{BiO}_{1.5}$	SrO	CaO	CuO
13	63.00	18.00	9.00	10.00
21	52.50	15.00	7.50	25.00
14	63.00	9.00	18.00	10.00
22	52.50	7.50	15.00	25.00
15	54.00	18.00	18.00	10.00
23	45.00	15.00	15.00	25.00

16	45.00	36.00	9.00	10.00
25	37.50	30.00	7.50	25.00
17	45.00	22.50	22.50	10.00
24	37.50	18.70	18.70	25.00
31	30.00	15.00	15.00	40.00
32	30.00	15.00	15.00	40.00
34	24.00	30.00	6.00	40.00
41	20.00	25.00	5.00	50.00
18	38.00	36.00	18.00	10.00
33	24.00	24.00	12.00	40.00
19	36.00	27.00	27.00	10.00
42	20.00	15.00	15.00	50.00
110	36.00	18.00	36.00	10.00
43	20.00	10.00	20.00	50.00
26	30.00	7.50	37.50	25.00
51	12.00	3.00	15.00	70.00
61	4.00	1.00	5.00	90.00
27	22.50	37.50	15.00	25.00
35	18.00	30.00	12.00	40.00
44	15.00	25.00	10.00	50.00
28	22.50	15.00	37.50	25.00
111	27.00	31.50	31.50	10.00
29	22.50	26.20	26.25	25.00
36	18.00	21.00	21.00	40.00
45	15.00	17.50	17.50	50.00
52	9.00	10.50	10.50	70.00
62	3.00	3.50	3.50	90.00
112	18.00	54.00	18.00	10.00
114	18.00	18.00	54.00	10.00
210	15.00	15.00	45.00	25.00
37	12.00	12.00	36.00	40.00
46	10.00	10.00	30.00	50.00
53	6.00	6.00	18.00	70.00
63	2.00	2.00	6.00	90.00
211	7.50	33.75	33.75	25.00
38	6.00	27.00	27.00	40.00
47	5.00	22.50	22.50	50.00
54	3.00	13.50	13.50	70.00
64	1.00	4.50	4.50	90.00

RESULTS

Experimental evidence from compositions reacted at 1300°C showed that Bi_2CuO_4 , bss, gss, 2201, 9.11.5, CaO , $(\text{SrCa})\text{O}$, and Ca_2CuO_3 are the only crystalline stable phases at this temperature, crystallizing in a glass matrix upon quenching. The largest internal volume of the system $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ is liquid and only these few indicated phases remain crystalline. Under more prolonged heating and for most of the compositions studied, 2201 proved to be the most stable whereas 2212 was easily dissolved. Some of the phase compatibilities identified at 1300°C are indicated in Table 2. These results proved that homogeneous glasses or glass-ceramics can be prepared by melting at 1300°C and cooling but that superconductors of the 2212 type stoichiometry can not crystallize unless the glass is annealed at lower temperatures that would favor its crystallisation

Table II. Phase compatibilities in the system $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$ at 1300°C

Phase compatibilities
[bss-yss- Bi_2CuO_4 -liquid
[bss-Sr Bi_2O_7 -liquid
2201-liquid
9.11.5-liquid
2201-CaO-liquid
CaO-liquid
2201-(SrCa)O-liquid
CaO-9.11.5-liquid
2201-CaO-Ca $_2$ CuO $_3$ -liquid
CaO-Ca $_2$ CuO $_3$ -liquid
(SrCa)O-liquid

