

## Etude à Haute Température du Diagramme d'Equilibre du Système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$

ALAIN ROUANET, JULIETTE COUTURES ET MARC FOEX

*Laboratoire des Ultra Réfractaires, Centre National de la Recherche Scientifique, B.P.5, 66, Odeillo, France*

Received May 19, 1971

The high temperature phase diagram  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  has been studied from  $1400^\circ\text{C}$  to the melting point, all together by direct thermal analysis and by X-ray diffraction. Particularly we observe, on the melting point, a cubic solution largely extending from  $\text{La}_2\text{O}_3$  near to  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . The  $\text{LaYbO}_3$ , perovskite-type compound which appears below  $2040^\circ\text{C}$ , is surrounded by two eutectoids.

Les divers produits du système  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  sont tout d'abord examinés par analyse thermique au cours du refroidissement qui suit leur fusion dans l'air au four solaire, dans des conditions expérimentales semblables à celles qui ont déjà été définies antérieurement (1, 2). Les différentes courbes température-temps enregistrées mettent en évidence les phénomènes thermiques liés d'une part à la solidification, d'autre part aux transformations cristallines du solide. Ces dernières sont étudiées ensuite par examen aux rayons X *in situ*, c'est-à-dire, à haute température même.

Les températures de solidification les plus élevées se situent au niveau des oxydes purs soit environ  $2300^\circ\text{C}$  pour  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $2430^\circ\text{C}$  pour  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Le diagramme de phases (Fig. 1) présente une courbe de solidification continue, sans accident notable, avec un minimum de réfractairité très étalé ( $2130^\circ\text{C}$ ) au voisinage de la composition équimoléculaire.

L'allure du liquidus observé (Fig. 1) laisse supposer l'existence d'un domaine très étendu correspondant à une solution solide de haute température. L'examen aux rayons X (Fig. 2) confirme cette hypothèse. Il s'agit de produits cubiques centrés présentant une seule molécule mixte  $\text{La}_x\text{Yb}_{1-x}\text{O}_3$ . Le domaine d'homogénéité de cette phase qui se relie directement à la forme X du sesquioxyde de lanthane, s'étend de 0 à 90 mol% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

Les études de variation du paramètre de la forme X en fonction de la composition n'ont pas permis de mettre en évidence de discontinuités, même au

niveau de la composition équimoléculaire. On note en particulier que les résultats obtenus à  $2100^\circ\text{C}$  (Fig. 2) suivent sensiblement la loi de Végard qui

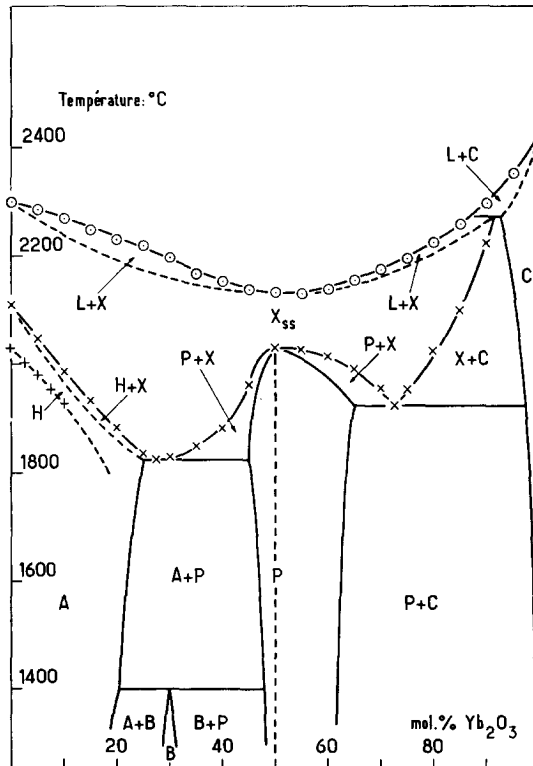


FIG 1. Diagramme de phase du système formé par les oxydes de lanthane et d'ytterbium.

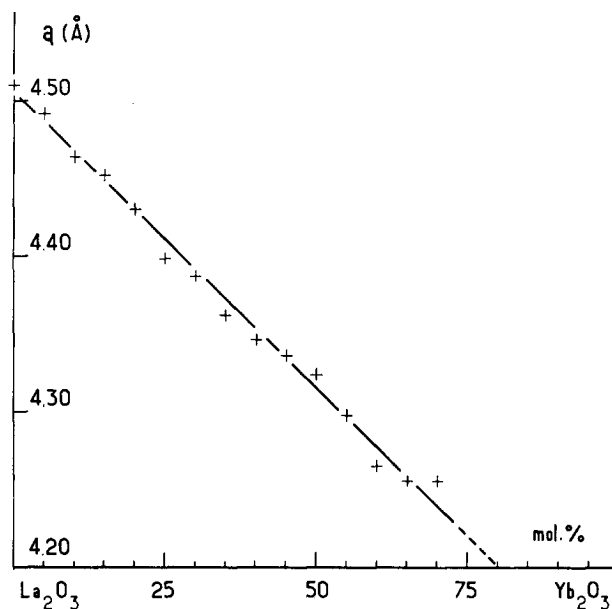


FIG. 2. Evolution du paramètre  $a$  de la maille cubique centrée  $X$ , à  $2100^{\circ}\text{C}$ , en fonction de la composition.

prévoit une diminution du paramètre avec la substitution d'ions plus petits. La valeur la plus faible observée pour le paramètre de la forme  $X$  se situe au niveau des produits les plus riches en oxyde d'ytterbium et est sensiblement moins élevée que celle présentée par l'oxyde de gadolinium à haute température.

Il n'a pas été possible jusqu'à présent d'obtenir la forme  $X$  à la température ambiante par les méthodes de trempe.

Pour la composition équimoléculaire, on obtient à partir de la forme  $X$  au cours du refroidissement, vers  $2040^{\circ}\text{C}$ , le composé défini  $\text{LaYbO}_3$  (3, 4) du type pérovskite. Dans une étude précédente réalisée à haute température au laboratoire (5) on avait signalé l'existence de deux anomalies thermiques dans le domaine du solide, la première à  $2040^{\circ}\text{C}$  indiquée ci-dessus, la seconde à  $1860^{\circ}\text{C}$  (Fig. 3). En dessous de cette dernière température et jusqu'à l'ambiante le produit  $\text{LaYbO}_3$  présente une structure orthorhombique pérovskite. Il n'a pas été possible d'identifier la variété intermédiaire susceptible d'exister entre la solution solide  $X$  et la forme orthorhombique. Le composé  $\text{LaYbO}_3$  présente un caractère non stoechiométrique et dissout des quantités importantes d'oxyde de lanthane (5 mol%) et d'oxyde d'ytterbium (15 mol%), il est possible de suivre cette dissolution à haute température en mesurant les variations des paramètres cristallins de la maille orthorhombique.

La dissolution d'oxyde d'ytterbium dans l'oxyde

de lanthane et inversement la dissolution d'oxyde de lanthane dans l'oxyde d'ytterbium se traduisent par une variation des paramètres cristallins de ces oxydes. Ainsi le Tableau I montre l'évolution des paramètres  $a$  et  $c$  de la forme hexagonale  $A$  et du rapport  $c/a$  en fonction de la composition, à  $20^{\circ}\text{C}$  (pour des produits trempés depuis  $1800^{\circ}\text{C}$ ). On note que l'addition d'oxyde d'ytterbium à l'oxyde de

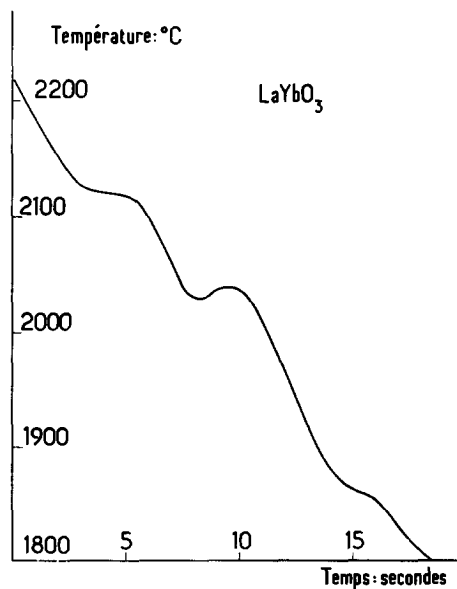


FIG. 3. Courbe d'analyse thermique relative au composé  $\text{LaYbO}_3$ .

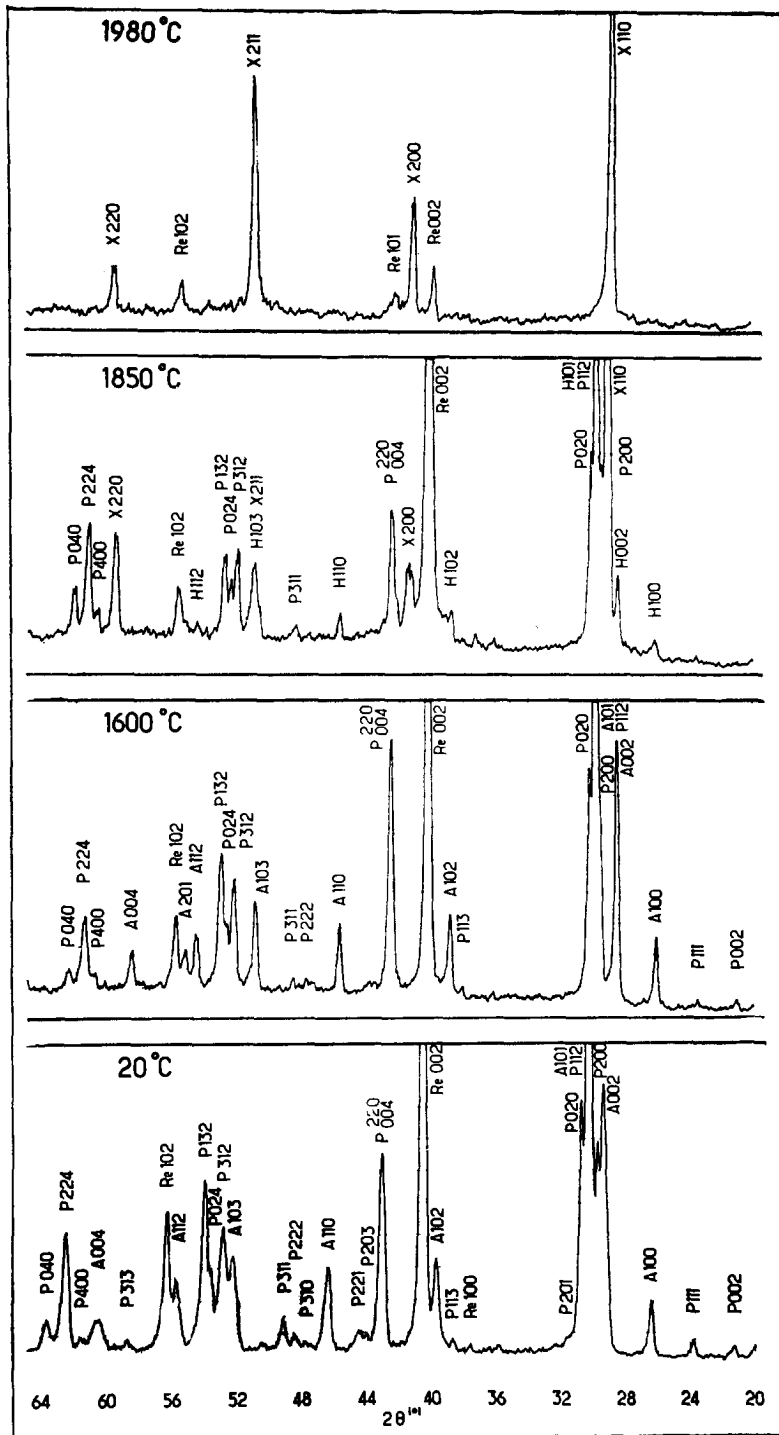


FIG. 4. Spectres de diffractions de rayons X de produits de composition globale  $\text{La}_2\text{O}_3$  70 mol%,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  30 mol% à 20°C (produit trempé depuis 1600°C), à 1600, 1850, et 1980°C.

lanthane a pour effet de diminuer les valeurs des paramètres  $a$  et  $c$  et d'augmenter le rapport  $c/a$  d'une façon assez nette.

La solution solide  $X$  existe à haute température, non seulement dans des domaines de composition très étendus, mais encore dans des intervalles de

TABLEAU I

ÉVOLUTION DES PARAMÈTRES  $a$  ET  $c$  DE LA FORME HEXAGONALE  $A$  ET DU RAPPORT  $c/a$  EN FONCTION DE LA COMPOSITION À 20°C (produits trempés depuis 1800°C)

Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mol%	$a$	$c$	$c/a$
0	3.931	6.126	1.558 <sub>4</sub>
5	3.919	6.112	1.559 <sub>6</sub>
10	3.901	6.101	1.564 <sub>6</sub>
15	3.890	6.097	1.567 <sub>4</sub>
20	3.873	6.092	1.572 <sub>9</sub>

température importants. Ce dernier phénomène est particulièrement net de part et d'autre du composé LaYbO<sub>3</sub> (Fig. 1). Lorsque la température s'abaisse la solution solide  $X$  disparaît en donnant naissance à deux transformations du type eutectoïde présentant les caractéristiques suivantes:

1825°C et 27 mol% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du côté riche en oxyde de lanthane

1925°C et 72 mol% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du côté riche en oxyde d'ytterbium.

Le premier eutectoïde correspond à la formation de la phase orthorhombique pérovskite  $P$  et d'une phase hexagonale  $H$ , qui est une solution solide de l'oxyde d'ytterbium dans la variété hexagonale de haute température de l'oxyde de lanthane. La transformation  $H-A$  (6) présentée par ce dernier oxyde vers 2000°C devient difficilement décelable au dessus de 10 mol% de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Un recuit prolongé à 1400°C des produits dont la teneur en Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est comprise entre 20 et 30 mol% fait apparaître une phase de structure monoclinique, semblable à la forme  $B$  des oxydes de lanthanides.

La deuxième transformation eutectoïde de la solution solide  $X$  donne lieu à la formation d'une phase pérovskite  $P$  et d'une phase cubique  $C$  riche en

oxyde d'ytterbium (plus de 90 mol%), semblable à la forme cubique commune à la plupart des sesquioxides de lanthanides. D'après nos essais cette phase  $C$  serait stable jusqu'à la fusion ce qui laisserait supposer l'existence d'un point péritectique dans le liquidus pour une composition présentant une forte teneur en Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La Fig. 4 donne quelques exemples de spectres obtenus à haute température dans le cas d'un produit contenant 70 mol% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 30 mol% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On note la présence de deux formes cristallines hexagonale  $A$  et pérovskite  $P$  à 20°C et 1600°C. A 1850°C la forme hexagonale  $A$  disparaît cependant que la forme cubique  $X$  est mise en évidence à côté de la forme pérovskite  $P$ . A 1980°C seule la forme cubique  $X$  existe. Il convient de noter que le produit examiné à 20°C est trempé depuis 1600°C; par recuit on aurait à l'équilibre la forme monoclinique  $B$  des sesquioxides de terres rares.

La présente étude fait apparaître une solubilité de l'oxyde d'ytterbium dans l'oxyde de lanthane (Fig. 1) plus élevée que celle indiquée par Roth et Schneider (3) ou Müller-Buschbaum et Teske (4) probablement par suite de la différence des méthodes utilisées. Ces derniers auteurs opérant en effet essentiellement par recuit et par trempé. De même la solution solide pérovskite mise en évidence ici (Fig. 1) serait plus étendue du côté de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que de celui de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contrairement à ce que trouvent Müller-Buschbaum et Teske (4).

### Bibliographie

1. M. FOEX, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.* **3**, 309 (1966).
2. M. FOEX, *C. R. Acad. Sci.* **260**, 6389 (1965).
3. S. J. SCHNEIDER ET R. S. ROTH, *J. Amer. Ceram. Soc.* **64A**, 317 (1960).
4. H. MÜLLER-BUSCHBAUM ET C. TESKE, *Z. Anorg. Chem.* **369**, 251 (1969).
5. J. P. TRAVERSE, J. COUTURES, ET M. FOEX, *C. R. Acad. Sci. Ser. C.* **267**, 391 (1968).
6. M. FOEX ET J. P. TRAVERSE, *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.* **3**, 429 (1966).