

Etude a Haute Température des Systèmes Formes par le Sesquioxyde de Lanthane et les Sesquioxydes de Lanthanides. I. Diagrammes de Phases (1400°C < T < T Liquide)

J. COUTURES, A. ROUANET, R. VERGES, ET M. FOEX

Laboratoire des Ultra-Réfractaires, C.N.R.S., B.P. No. 5, 66120 Odeillo-Fontromeu, France

Received July 11, 1975

L'étude des systèmes $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln = élément des lanthanides) est effectuée à haute température par analyse thermique et diffraction X "in situ". Des considérations sont faites sur les domaines d'homogénéité et les stabilités thermiques des solutions cubiques type Tl_2O_3 , monocliniques type Sm_2O_3 , hexagonales A et H (type La_2O_3) et cubique X . Les diagrammes d'équilibre sont donnés pour des températures allant de 1400°C jusqu'au liquide.

Studies involving thermal and X-ray diffraction analyses have been carried out at high temperature on the systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln = lanthanon element). Homogeneity and thermal stability of the cubic (Tl_2O_3 form), monoclinic (Sm_2O_3) form, hexagonal A or H (La_2O_3 form) and cubic X solutions have been examined. Tentative equilibrium diagrams have been drawn from 1400°C through the liquid state.

Introduction

Les études consacrées aux oxydes mixtes préparés à partir de deux ou plusieurs éléments lanthanides, sont peu nombreuses. La première est celle de Schneider et coll. (1). A partir de produits préparés par calcination entre 1600°C et 1900°C de mélanges d'oxydes, ces auteurs n'étudient expérimentalement que quelques systèmes et se limitent à des prévisions pour les autres. Les systèmes binaires entre le sesquioxyde de lanthane et certains sesquioxydes des terres yttriques (Y_2O_3) (2, 3) et Yb_2O_3 (4-6) ont été partiellement étudié à la température ordinaire sur des produits trempés, préalablement traités thermiquement entre 1600 et 2200°C. Plus récemment, Caro et coll. (7) ont étudié par absorption optique et diffraction X les solutions $x\text{La}_2\text{O}_3(1-x)\text{Nd}_2\text{O}_3$ et $x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Y}_2\text{O}_3$ obtenues par calcination à 1000°C des coprecipités d'oxalates. A noter les travaux de

Touret et coll. (8) consacrés plus spécialement à l'hydratation de certaines solutions du même type.

Dans notre laboratoire ont déjà été effectués certains travaux à haute température concernant plus particulièrement les systèmes $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ (9), $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ (10) et $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (11). L'examen des propriétés structurales de tels matériaux repose essentiellement sur la connaissance du polymorphisme des oxydes de lanthanides. Les premiers travaux de Goldschmidt et coll. (12) remontant à 1924 font état de l'existence de trois variétés allotropiques fondamentales respectivement hexagonale A , monoclinique B et cubique C . L'étude de leurs structures a, par la suite, fait l'objet d'importants travaux (13-19). L'existence de deux nouvelles formes cristallines de haute température, hexagonale H et cubique X a été mise en évidence plus récemment par Foex et coll. (20) et Badie (23) dont les travaux, par ailleurs, se sont vus confirmés par ceux de

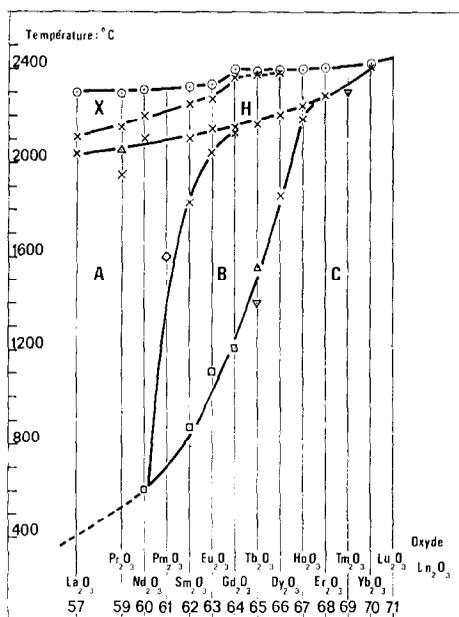


FIG. 1. Transformations cristallines des sesquioxydes des lanthanides.

Tresvyatskii et coll. (21) et de Chikalla et coll. (22) pour le sesquioxyde de prométhéum. La Fig. 1 illustre l'ensemble de ces résultats.

Méthodes Expérimentales

Préparation des échantillons

Les oxydes en proportions définies sont mélangés puis fondus au four solaire. Les produits fondus sont alors systématiquement recuits à 1000, 1200 et 1400°C suivant le cas, généralement pendant 48 heures et parfois pendant 250 voire 500 heures. Certains oxydes mixtes ont été préparés par la coprécipitation des hydroxydes suivie d'une calcination dans des conditions identiques à celles des produits fondus.

Diffraction X

L'examen des produits en poudre est effectué sur un diffractomètre Philips au moyen des rayonnements Fe($K\alpha$) pour les oxydes riches en Sm, Gd et Tb et Cu($K\alpha$) pour les autres oxydes. Des diffractogrammes de haute température ont, par ailleurs, été réalisés dans le domaine T ordinaire -2500°C

au moyen d'une chambre de haute température du type Norelco associée à un goniomètre vertical. Ce dispositif, précédemment décrit (24), utilise la pyrométrie optique pour la mesure des températures de brillance. Les coefficients d'émissivité $\varepsilon = 0.5$ et $\varepsilon = 0.6$ selon la nature des oxydes de base ont été estimés d'après les données bibliographiques (28).

Analyse thermique

Le dispositif d'analyse thermique couplé à un four solaire d'axe horizontal a été largement décrit par son auteur (25).

L'intérêt d'une telle technique repose sur la possibilité de mettre en évidence, dans des conditions très proches de celles du corps noir, les effets thermiques liés aux phénomènes de solidification et de transformations allotropiques se produisant après cette solidification.

Resultats

Pour un ensemble cohérent d'éléments "lanthanide" on s'est proposé de déterminer les domaines d'existence, les caractéristiques cristallographiques ainsi que la stabilité thermique des différentes phases à l'équilibre (cubique C , monoclinique B , hexagonales A ou H et cubique X) des oxydes mixtes $La_{2x}Ln_{2(1-x)}O_3$ pour $0 < x < 1$ et dans le domaine des températures 1400°C—transition solide-liquide. Les composés $LnLaO_3$ de type pérovskite font l'objet d'un travail actuellement en cours. D'un autre côté certains états structuraux hors d'équilibre ont pu être mis en évidence après traitements thermiques particuliers. Leurs caractéristiques seront expliquées ultérieurement dans une autre publication.

1. Domaines d'homogénéité des solutions solides $La_{2x}Ln_{2(1-x)}O_3$

Les analyses thermique et radiocristallographique "in situ" se sont révélées les meilleurs moyens d'investigation dans la définition des différents domaines d'homogénéité. A partir de leurs résultats on a pu proposer des diagrammes de phases présentés sur les Figs. 2 à 10 et correspondant aux différents états d'équilibre des solutions.

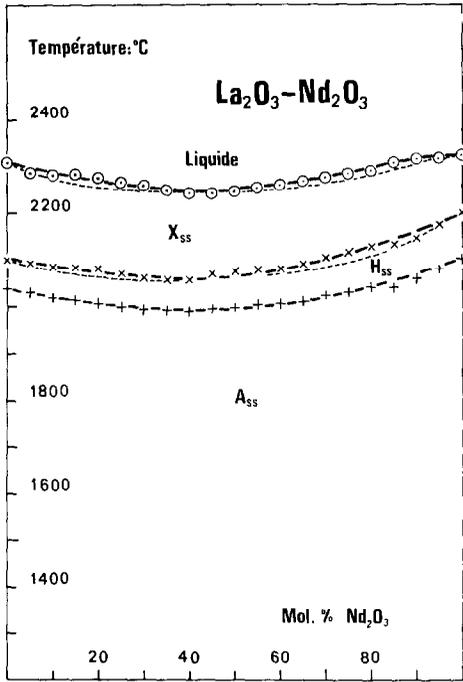


FIG. 2. Diagramme de phases du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$.

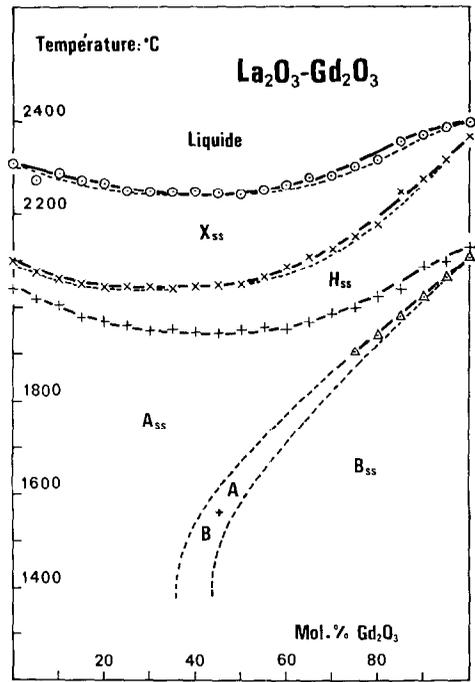


FIG. 4. Diagramme de phases du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$.

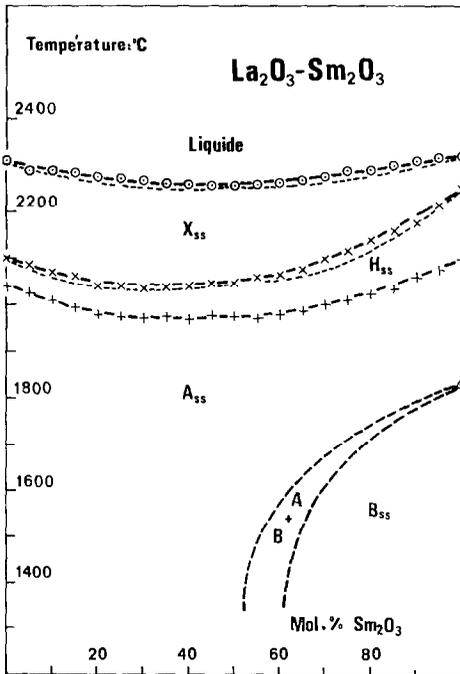


FIG. 3. Diagramme de phases du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$.

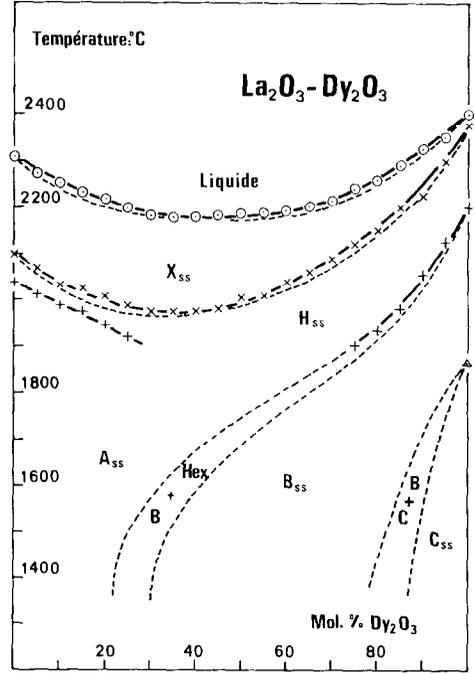


FIG. 5. Diagramme de phases du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$.

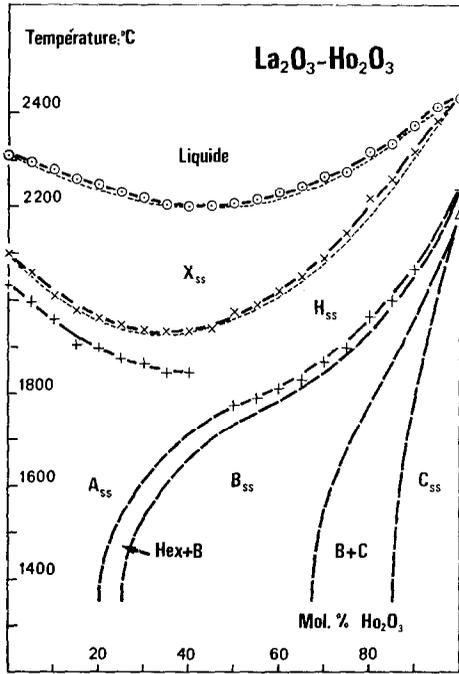


FIG. 6. Diagramme de phases du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$.

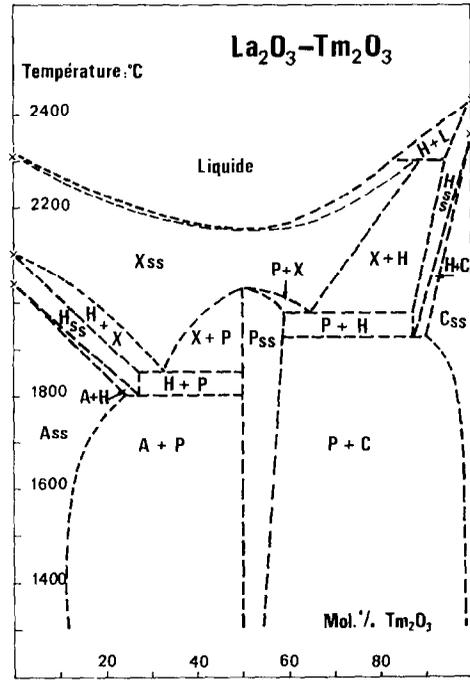


FIG. 8. Diagramme de phases du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Tm}_2\text{O}_3$.

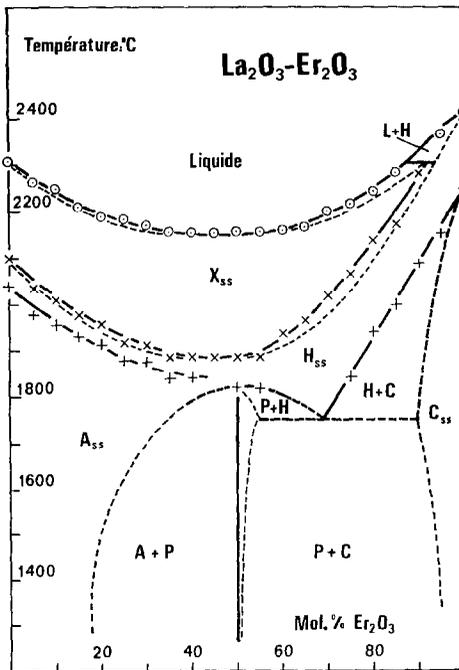


FIG. 7. Diagramme de phases du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$.

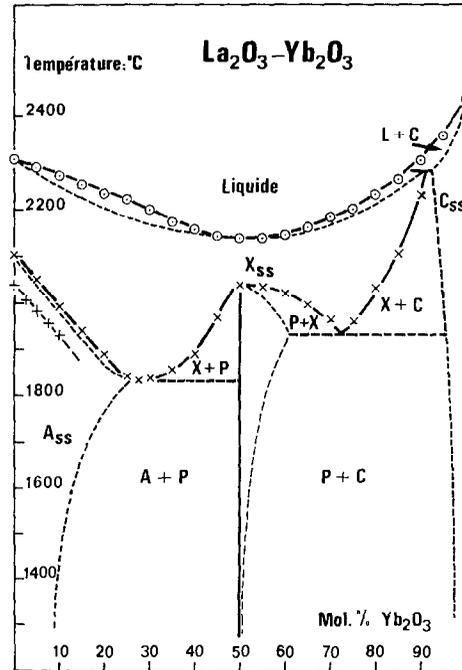


FIG. 9. Diagramme de phases du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$.

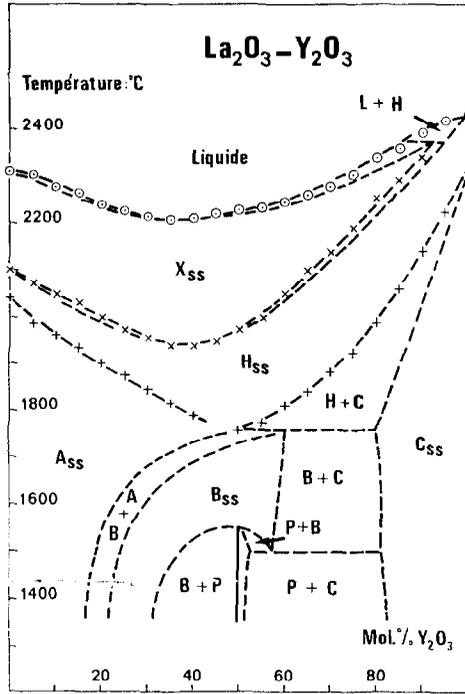


FIG. 10. Diagramme de phases du système La₂O₃-Y₂O₃.

1.1. Solutions cubiques du type Tl₂O₃. A la température ordinaire et dans les conditions de nos expériences, seuls les sesquioxydes Tb₂O₃ jusqu'à Lu₂O₃ y compris Y₂O₃ présentent une structure cubique type Tl₂O₃. L'addition d'oxyde de lanthane dans cette structure a pour effet d'accroître rapidement la taille du rayon ionique moyen $\bar{r} = xr(\text{La}^{3+}) + (1-x)r(\text{Ln}^{3+})$ et de tendre à limiter de ce fait la mise en solution des deux oxydes. Par ailleurs et ce pour une composition $x\text{La}_2\text{O}_3 - (1-x)\text{Ln}_2\text{O}_3$ donnée, l'aptitude à la dissolution sera d'autant plus faible que l'écart dimensionnel $\Delta r = r(\text{La}^{3+}) - r(\text{Ln}^{3+})$ sera plus élevé. Dans le cas du système La₂O₃-Sc₂O₃ (9) par exemple la substitution $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sc}^{3+}$ est impossible.

Le taux de dissolution s'accroît avec la température jusqu'au palier de transformation eutectoïde de la phase de plus haute température. On note les maximum de dissolution suivants:

- La₂O₃-Y₂O₃ = 20 mol% La₂O₃ à 1750°C
- La₂O₃-Er₂O₃ = 10 mol% La₂O₃ à 1750°C

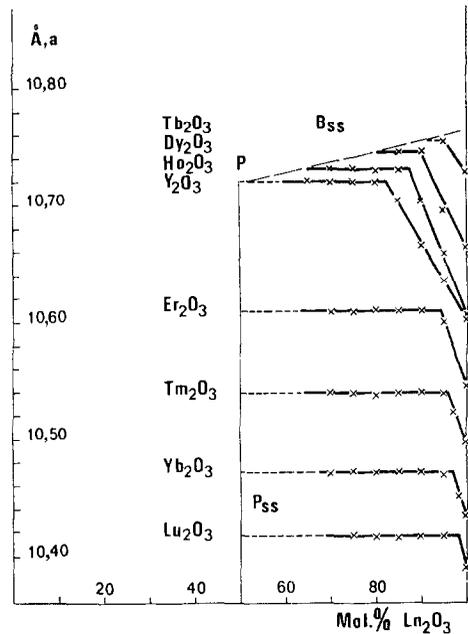


FIG. 11. Evolution en fonction de la composition des paramètres de la maille cristalline des solutions solides cubiques C, à la température ambiante, 20°C.

- La₂O₃-Tm₂O₃ = 10 mol% La₂O₃ à 1900°C
- La₂O₃-Yb₂O₃ = 8 mol% La₂O₃ à 2080°C

La substitution $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ s'accompagne d'une dilatation de la maille cubique élémentaire et la variation paramétrique qui s'en suit est directement proportionnelle avec le taux de dissolution. Sur la Fig. 11 on a noté de telles variations à 20°C pour des produits fondus et recuits à 1400°C.

1.2. Solutions monocliniques B. La structure monoclinique B des oxydes de lanthanides se forme pour les éléments dont la dimension des ions est comprise entre $r(\text{Sm}^{3+}) \sim 1.00 \text{ \AA}$ et $r(\text{Ho}^{3+}) \sim 0.91 \text{ \AA}$. Compte tenu de ce facteur dimensionnel cette forme cristalline est apte à la substitution d'importantes quantités d'ions La³⁺. Ce phénomène est dépendant du facteur température et de la nature de l'ion substitué. A 1400°C le domaine d'existence de la variété monoclinique s'étend jusqu'aux compositions correspondant à la valeur moyenne du rayon d'ion $\bar{r} = x \cdot r(\text{La}^{3+}) + (1-x)r(\text{Ln}^{3+}) \sim 1.07 \text{ \AA}$.

L'oxyde d'yttrium ne présente pas la structure B; cependant, dans le système

$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, l'oxyde de lanthane se comporte comme un inducteur à cette variété cristalline. A 1400°C on a pu mettre en évidence de telles solutions pour des concentrations comprises entre 68 et 78 mol% La_2O_3 . A 1750°C la solution solide *B* limite est située à 40 mol% La_2O_3 . Indépendamment de la température le domaine d'existence de ces solutions correspond au facteur dimensionnel $1.01 < \bar{r} < 1.09 \text{ \AA}$. Ce phénomène d'induction à la forme monoclinique des oxydes de terres yttriques a été mis en évidence par Foex (26) et Queyroux (27) dans le cas des solutions $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ (CaO) et Coutures (29) et Caro (7) dans le cas des solutions $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ ou Yb). Il faut noter par ailleurs qu'un tel phénomène est apparu dans le cas des systèmes $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}$ et Yb) en fin de série. Il s'agit de la formation de solutions monocliniques obtenues par coprécipitation d'hydroxydes mixtes et cristallisation à $900^\circ < T < 1000^\circ\text{C}$. Ces solutions ne sont jamais homogènes.

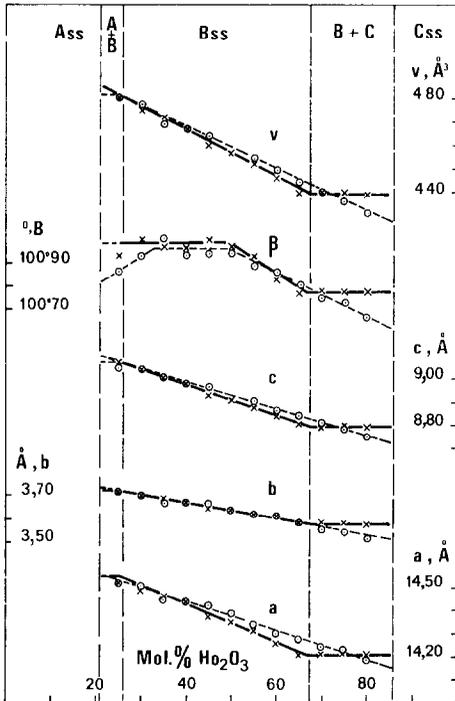


FIG. 12. Evolution en fonction de la composition des paramètres de la maille cristalline des solutions solides monocliniques *B* à 20°C [$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$].

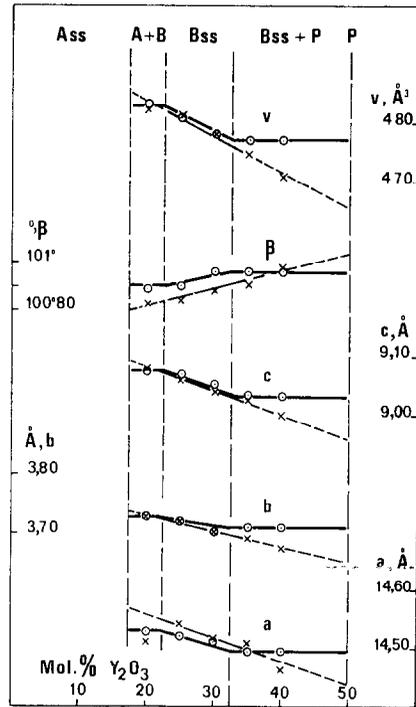


FIG. 13. Evolution en fonction de la composition des paramètres [a, b, c, β et V] de la maille cristalline des solutions solides monocliniques *B* à 20°C [$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$].

Les variations, en fonction de la composition, des paramètres et du volume de la maille monoclinique *B* pour $x\text{La}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Ho}_2\text{O}_3$ et $x\text{La}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Y}_2\text{O}_3$, ont été déterminées à $T = 20^\circ\text{C}$ d'une part à partir de produits fondus et recuits à 1400°C et d'autre part à partir d'hydroxydes mixtes calcinés à 1400°C (Figs. 12 et 13). L'examen des résultats semble montrer que, s'il est relativement aisé de parvenir à l'équilibre des phases obtenues par coprécipitation, il n'en est pas de même pour les produits fondus. Des recuits de 3 jours ne sont pas suffisants pour l'établissement de l'équilibre. L'addition d'oxyde de lanthane se traduit par un accroissement des paramètres linéaires et du volume de la maille.

1.3. Solutions hexagonales *A*. La variété hexagonale *A* des sesquioxydes de lanthanides se forme lorsqu'interviennent les plus gros cations de la série ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ et Gd). Comme dans les cas précédents c'est le

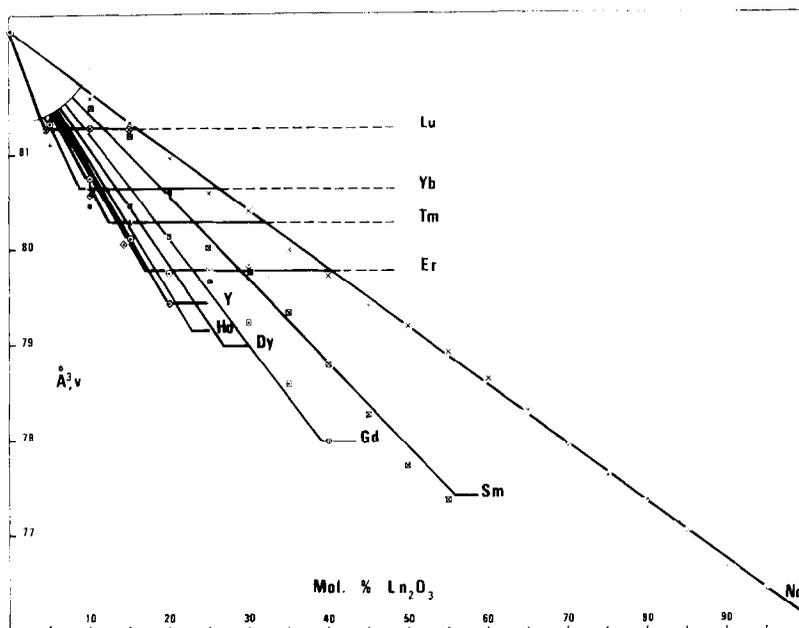


FIG. 14. Variations en fonction de la composition du volume de la maille cristalline des solutions solides hexagonales *A*, à 20°C.

facteur dimensionnel qui permet de prévoir les limites de substitution mutuelle des cations lanthanides, prévisions qui se sont confirmées par l'expérimentation. Dans le cas des systèmes La₂O₃-Ln₂O₃ où *Ln* appartient aux premiers termes de la série, il se forme des solutions solides totales. Au delà du terme Gd, la dissolution de Ln₂O₃ dans la forme *A* de La₂O₃ décroît avec la taille du cation substitué. Dans les domaines d'existence de la phase homogène on a défini les variations du volume de la maille hexagonale *A* en fonction de la composition. Ces produits ont été fondus et recuits à 1400°C (Fig. 14). On doit noter, par ailleurs, l'important effet de la température sur l'accroissement du seuil de dissolution de Ln₂O₃ dans A-La₂O₃.

1.4. *Solutions hexagonales H*. Du point de vue structural l'analogie entre les variétés hexagonales de type *A* et *H* admise jusqu'ici n'a pas été controversée. L'existence de la forme hexagonale *H* pour toute la série des oxydes de lanthanides jusqu'à Tm₂O₃ compris, se traduit par la formation de solutions totales entre La₂O₃ et Ln₂O₃ pour la plupart des systèmes. Toutefois, dans le cas limite du

système La₂O₃-Tm₂O₃ la dissolution entre les deux oxydes n'est que partielle. On attribue ce phénomène d'une part à l'important écart dimensionnel entre $r(\text{La}^{3+})$ et $r(\text{Tm}^{3+})$ qui tend à limiter le taux de dissolution et d'autre part à l'existence d'un composé LaTmO₃ de type pérovskite dont la stabilité thermique très élevée interdit la formation d'une solution hexagonale de composition équimoléculaire, à l'équilibre. On a déterminé les variations paramétriques (Fig. 15) des solutions hexagonales de Tm₂O₃ dans La₂O₃ à 1820°C. Jusqu'au seuil de dissolution situé à 25 mol% Tm₂O₃ environ. Sur la même figure on a porté la valeur des paramètres hexagonaux de la solution limite de La₂O₃ dans Tm₂O₃ (à 1910°C et 87 mol% La₂O₃ environ).

1.5. *Solutions cubiques de type X*. La forme cubique *X* des oxydes de lanthanides a été mise en évidence pour Ln₂O₃ avec Ln = La jusqu'à Dy. Toutefois, l'existence d'une telle variété pour Ho₂O₃ est probable si l'on tient compte de l'important effet thermique observé par thermoanalyse de la solution 5La₂O₃·95Ho₂O₃ (Fig. 16) et lié à la transformation cubique → hexagonale de type *X* → *H*. Cepen-

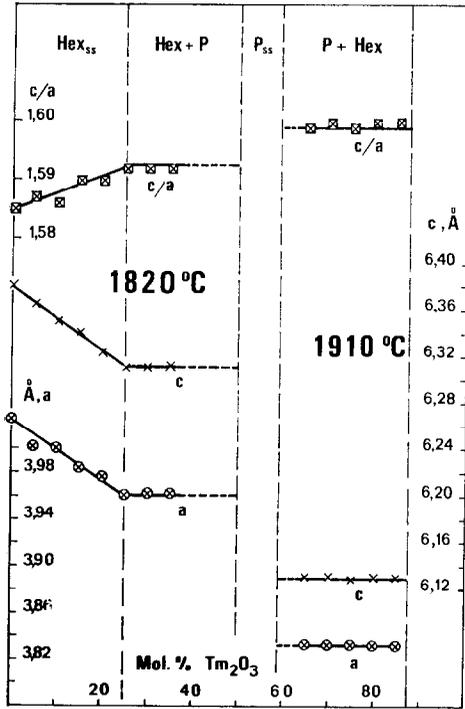


FIG. 15. Evolution en fonction de la composition des paramètres de la maille cristalline des solutions solides hexagonales définie à 1820°C et 1910°C [$La_2O_3-Tm_2O_3$].

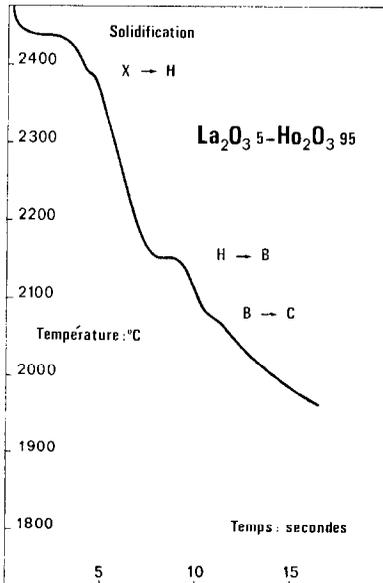


FIG. 16. Courbe d'analyse thermique du produit de composition 5 La_2O_3 -95 Ho_2O_3 (mol %).

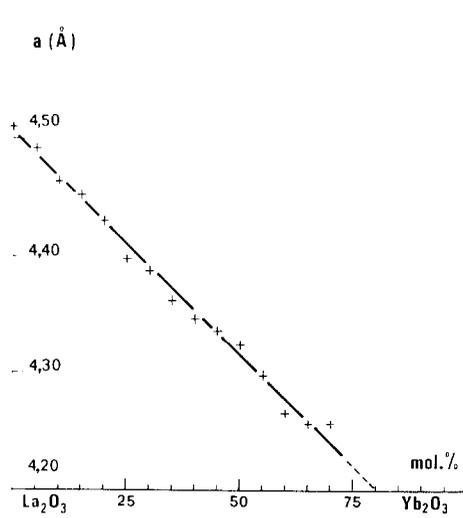


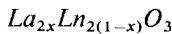
FIG. 17. Variations du paramètre cubique des mailles cristallines de la solution $X-[La_2O_3-Yb_2O_3]$ déterminées in situ par diffraction des rayons X ($\sim 2100^\circ C$).

dant le domaine de stabilité thermique de la phase $X-Ho_2O_3$ est trop proche de l'état liquide pour que cette phase soit observable par diffraction X in situ.

En ce qui concerne les solutions $X-(La_2O_3 \cdot Ln_2O_3)$ et dans le domaine des températures élevées ($T > 1900^\circ C$) correspondant généralement à des états de désordres structuraux importants, on a pu mettre en évidence la dissolution mutuelle totale dans les cas où $Ln = Nd \rightarrow Dy$ et probablement Ho. Les oxydes de la fin de la série lanthanide ($Ln = Er \rightarrow Yb$) entrent en solution dans $X-La_2O_3$ avec d'importantes concentrations (91 à 92 mol % Yb_2O_3).

L'évolution des paramètres de la maille cubique X a été définie par examen radio-cristallographique "in situ" (les phases X ne sont pas trempables). Dans le cas particulier des solutions $La_2O_3 \cdot Yb_2O_3$ observées à $2100^\circ C$ (Fig. 17) on note une variation paramétrique linéaire en accord avec la loi de Végard.

2. Stabilité thermique des solutions



2.1. Solutions cubiques du Type Tl_2O_3 . Pour les oxydes de lanthanides purs, la stabilité thermique de la variété cubique du type Tl_2O_3

TABLEAU I
TEMPÉRATURES °C DE LA TRANSFORMATION DE LA SOLUTION CUBIQUE C

| Type de transformation | La ₂ O ₃ -Ln ₂ O ₃ | Teneur en La ₂ O ₃ mol% | | | | |
|------------------------|--|---|------|------|------|------|
| | | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| C → B | t, Tb | 1500 | | | | |
| | Dy | 1860 | 1740 | 1550 | | |
| | Ho | 2180 | 2000 | 1750 | | |
| C → H | Er | 2250 | 2100 | 1750 | | |
| | Tm | 2350 | 2150 | 1900 | | |
| | Y | 2300 | 2160 | 2020 | 1900 | 1760 |
| C → liquide | Yb | 2440 | | | | |

s'accroît avec la diminution du rayon ionique. Par addition d'oxyde de lanthane la stabilité des solutions homogènes C décroît très rapidement compte tenu de l'augmentation du désordre de configuration et de la taille du rayon ionique moyen. Trois types de transformations de ces phases sont observables et pour chacun d'eux, on a déterminé les températures de transformation (Tableau I). L'important abaissement de la température de la transformation C-B tend à stabiliser la solution monoclinique B qui peut ainsi être obtenue à la température ambiante.

L'homogénéité de cette dernière phase est obtenue par la dissolution d'au moins 10 mol% La₂O₃ dans le cas de Tb₂O₃ fondu sous hydrogène et recuit à 1400°C. Pour les oxydes Dy₂O₃ et Ho₂O₃ les pourcentages minimum de La₂O₃ substitué sont respectivement de 21-22 et 32-33 mol%. Dans le cas des systèmes La₂O₃-Ln₂O₃ (Ln = Er, Tm) l'abais-

sement de la température de la transformation C-H ne permet pas de stabiliser la phase hexagonale à la température ordinaire. Cette dernière subit une décomposition eutectoïde à 1760°C et 32 mol% La₂O₃ (La₂O₃-Er₂O₃) et 1920°C 14 mol% La₂O₃ (La₂O₃-Tm₂O₃). Dans les deux cas la décomposition eutectoïde est du type H → P + C (P: phase intermédiaire de type pérovskite).

2.2. Solutions monocliniques B. Quel que soit le système La₂O₃-Ln₂O₃ (Ln = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho et Y) où apparaît la phase monoclinique la seule transformation à haute température est du type monoclinique-hexagonale (A ou H) La température de cette transformation décroît avec l'augmentation de la teneur en La₂O₃ (Tableau II). Dans le cas particulier du système La₂O₃-Y₂O₃ il existe un composé LaYO₃ de type pérovskite dans le domaine des compositions où se forme la solution monoclinique. Le composé pérov-

TABLEAU II
TEMPÉRATURES °C DE TRANSFORMATION DE LA SOLUTION MONOCLINIQUE B EN SOLUTION HEXAGONALE A OU H

| Système La ₂ O ₃ -Ln ₂ O ₃ avec Ln = | Sm | Gd | Dy | Ho | Y |
|---|------|------|------|------|------|
| 0 mol% La ₂ O ₃ | 1800 | 2080 | 2180 | 2180 | |
| 10 mol% La ₂ O ₃ | 1680 | 2020 | 2020 | 2050 | |
| 20 mol% La ₂ O ₃ | 1700 | 1900 | 1930 | 1940 | |
| 50 mol% La ₂ O ₃ | | 1580 | 1680 | 1720 | 1720 |

skite n'est stable qu'au dessous de 1550°C et se transforme à plus haute température en solution monoclinique. Par ailleurs, à 43 mol % La_2O_3 et 1500°C la solution monoclinique subit la transformation eutectoïde du type $B \rightarrow P + C$.

2.3. Solutions hexagonales A et H. La transformation $A \rightarrow H$ des sesquioxydes de lanthanides appartient au type de transformation de réarrangement par déplacement qui ne nécessite qu'une faible énergie d'activation. Elle conduit à une forme cristalline de plus grand volume spécifique. La transformation $A \rightarrow H$ s'effectue à une température définie (20).

Dans le cas des solutions $x\text{La}_2\text{O}_3 (1-x)\text{Ln}_2\text{O}_3$ on a tenté d'observer cette transformation par analyse thermique et par diffraction X in situ. L'analyse thermique réalisée à température descendante révèle un effet exothermique vraisemblablement lié à ce type de transformation (Fig. 18). Cet effet thermique est observable quelle que soit la composition de la solution hexagonale dans les systèmes $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) où la dissolution interlanthanide est totale. Dans les autres systèmes l'effet thermique lié à cette transformation n'est observable que pour les

solutions à fortes concentrations en La_2O_3 (Fig. 18).

D'un autre côté, les examens par diffraction X ne révèlent en aucun cas l'existence simultanée de deux phases hexagonales distinctes. On doit ce phénomène d'une part à l'isomorphisme des deux variétés allotropiques et, d'autre part au faible écart paramétrique entre les mailles hexagonales A et H. Cet écart est d'autant plus faible que le taux de dissolution de l'oxyde de lanthanide dans l'oxyde de lanthane est plus élevé. C'est ainsi que les variations paramétriques déterminées à 1900°C pour les solutions $x\text{La}_2\text{O}_3 (1-x)\text{Ho}_2\text{O}_3$ ne révèlent aucune discontinuité au niveau de la transition A-H qui a lieu au voisinage de la composition 80 mol % $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}20$ mol % Ho_2O_3 (Fig. 19).

La température de la transformation A-H décroît à partir de l'oxyde de lanthanide pur (La_2O_3 ou Ln_2O_3) dès que s'accroît le désordre de configuration. Le minimum de la température de transition est situé dans tous les cas aux alentours de la composition 60 mol % $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}40$ mol % Ln_2O_3 .

L'autre type de transformation, hexagonal $H \rightarrow$ cubique X, a été défini avec une très

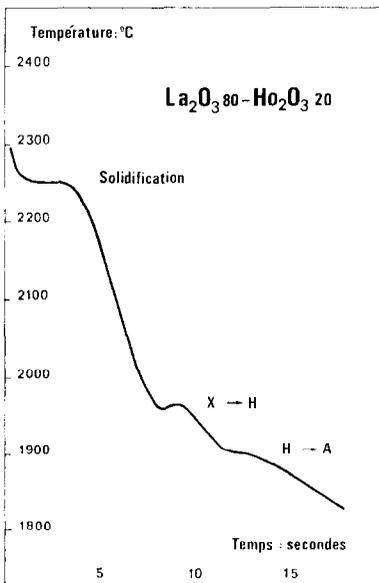


FIG. 18. Courbe d'analyse thermique du produit de composition 80La₂O₃-20Ho₂O₃ (mol %).

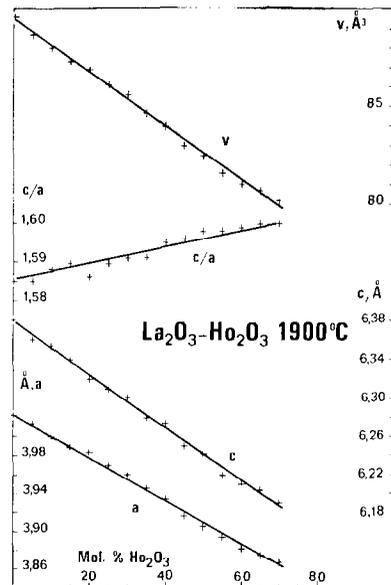


FIG. 19. Evolution en fonction de la composition des paramètres de la maille cristalline des solutions solides hexagonales définies à 1900°C [$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$].

TABLEAU III

DÉCOMPOSITION EUTECTOÏDE DE LA SOLUTION CUBIQUE X

| | | |
|--|---|--|
| La ₂ O ₃ -Tm ₂ O ₃ | $X \rightarrow P + H$ 68 mol% La ₂ O ₃ et 1850°C | $X \rightarrow P + H$ 35 mol% La ₂ O ₃ et 1980°C |
| La ₂ O ₃ -Yb ₂ O ₃ | $X \rightarrow P + A(H)$ 72 mol% La ₂ O ₃ et 1820°C | $X \rightarrow P + C$ 28 mol% La ₂ O ₃ et 1930°C |

bonne approximation par analyse thermique ($\Delta T/T < 1\%$) et par examen radiocristallographique "in situ".

La température de cette transformation H-X décroît d'autant plus rapidement que la concentration en oxyde d'addition est plus élevée jusqu'au minimum de cette décroissance situé au voisinage de la composition 60 mol% La₂O₃-40 mol% Ln₂O₃, comme dans le cas précédent de la transformation A-H. De plus l'effet de cette décroissance est d'autant plus accentué que l'écart dimensionnel $\Delta r = (La^{3+}) - r(Ln^{3+})$ est plus grand.

Lorsque Δr devient important, c'est le cas pour les systèmes La₂O₃-Tm₂O₃ et La₂O₃-Yb₂O₃, la stabilité thermique du composé pérovskite LaLnO₃ devient à l'équilibre, supérieure à celle de la solution cubique X. Dans ces conditions il apparaît de part et d'autre de la composition équimoléculaire La₂O₃-Ln₂O₃ une transformation eutectoïde de la solution cubique X définie dans le Tableau III.

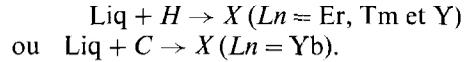
2.4. *Solutions cubiques X.* La solution cubique X est toujours la variété la plus stable à haute température et ne peut donner lieu qu'à la solution liquide. Les diagrammes de solidification des différents systèmes étudiés ont été définis avec une précision suffisante pour noter que le minimum de la température de solidification se situe aux alentours des compositions

60 mol% La₂O₃-40 mol%
Ln₂O₃ (Ln = Nd jusqu'à Er)

50 mol% La₂O₃-50 mol% Ln₂O₃
(Ln = Tm, Yb).

Par contre aucune discontinuité notable n'a été décelée dans le liquidus au niveau des

transformations péritectiques dans le cas des systèmes de la fin de la série (Ln = Er, Tm, Yb et Y) correspondant aux transitions



Bibliographie

1. S. J. SCHNEIDER ET R. S. ROTH, *J. Res. NBS* **64A**, 317 (1960).
2. N. N. PADUROV ET C. SCHUSTERIUS, *Ber. DKG* **32**, 292 (1955).
3. J. CASSEDANE ET H. FORESTIER, *C.R. Acad. Sci.* **251**, 2953 (1961).
4. H. K. VON MULLER-BUSCHBAUM, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **4**, 151 (1968).
5. K. H. VON MULLER-BUSCHBAUM ET CHR. TESKE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **369**, 249 (1969).
6. L. VON WOLF ET H. SCHWAB, *J. Prakt. Chem.* **13**, 337 (1961).
7. P. CARO, M. FAUCHER, J. DE ROUET ET M. G. ALVES, *Rev. Chim. Minér.* **10**, 317 (1973).
8. D. TOURET ET F. QUEYROUX, *Rev. Chim. Minér.* **9**, 883 (1972).
9. J. M. BADIO, *High Temperatures, High Pressures* **2**, 309 (1970).
10. A. ROUANET, J. COUTURES ET M. FOEX, *J. Solid State Chem.* **4**, 219 (1971).
11. J. COUTURES ET M. FOEX, *J. Solid State Chem.* **11**, 294 (1974).
12. V. M. GOLDSCHMIDT, F. ULRICH ET T. BARTH, *Mat. Naturv. Kl.* **5**, (1924).
13. L. PAULING, *Z. Krystallogr.* **69**, 415 (1928).
14. W. C. KOEHLER ET E. D. WOLLAN, *Acta. Crystallog.* **6**, 741 (1953).
15. J. H. DENNING ET S. D. ROSS, *J. Phys. C.* **5**, 1123 (1972).
16. D. T. CROMER, *J. Phys. Chem.* **61**, 753 (1957).
17. R. M. DOUGLAS ET E. STARITZKY, *Anal. Chem.* **28**, 552 (1956).
18. L. PAULING ET M. D. SHAPPEL, *Z. Kristallogr.* **75**, 128 (1930).
19. C. BOULESTEIX, P. E. CARO, M. GASGNIER, CH. H. LA BLANCHETAIS, B. PARDO, ET G. SCHIFFMACHER, *Phys. Stat. Sol. (a)* **23**, 597 (1974).
20. M. FOEX ET J. P. TRAVERSE, *Rev. Int. Hautes Temper. Réfract.* **3**, 429 (1966).
21. S. G. TRESWJATSKIJ, L. M. LOPATO, A. W. SCHWSCHENKO ET A. F. KUSTSCHEWSKIJ, Colloque CNRS "Etudes des Transformations cristallines à haute température" no. 205, 247 (1972).
22. T. D. CHIKALLA, C. E. MCNEILLY ET F. P. ROBERTS, *J. Amer. Ceram. Soc.* **55**, 428 (1972).

23. J. M. BADIE, *C. R. Acad. Sci.* **273**, 932 (1971).
24. J. INTRATER ET S. HURWITT, *Rev. Sci. Inst.* **32**, 905 (1961).
25. M. FOEX, *Rev. Int. Hautes Temper. Réfract.* **3**, 309 (1966).
26. M. FOEX, *Z. Anorg. Chemie* **337**, 313 (1965).
27. F. QUEYROUX, *Rev. Hautes Temper. Réfract.* **2**, 307 (1965).
28. G. R. BLAIR, *J. Amer. Ceram. Soc.* **43**, 197 (1960).
29. J. COUTURES, R. VERGES, ET M. FOEX, *Mat. Res. Bull.* **2**, 1603 (1974).