

## Etude à Haute Température du Diagramme d'Equilibre du Système Formé par le Sesquioxyde de Lanthane avec le Sesquioxyde d'Yttrium

JULIETTE COUTURES ET MARC FOEX

Laboratoire des Ultra-Réfractaires, CNRS, B.P.5, 66120 Odeillo, France

Received October 30, 1973

The study at high temperature up to the melting point of the system formed by lanthanum sesquioxide with yttrium sesquioxide shows the formation of several very extended solid solutions, each corresponding to a form given in these conditions by rare earth sesquioxides.

The phases determined *in situ* at high temperature are very different from those observed with products cooled down to room temperature. The influence of quenching and annealing is demonstrated, particularly with  $\text{LaYO}_3$ .

L'étude à haute température, jusqu'à la fusion, du système formé par le sesquioxyde de lanthane avec le sesquioxyde d'yttrium met en évidence la formation de plusieurs solutions solides très étendues, correspondant chacune à l'une des formes cristallines présentées par les sesquioxydes de terres rares dans ces conditions.

Les phases déterminées *in situ* à haute température, sont très différentes de celles que l'on observe sur les produits refroidis à la température ambiante. L'influence de la trempe et des recuits est mise en évidence, en particulier au niveau du composé  $\text{LaYO}_3$ .

Le système formé par le sesquioxyde de lanthane avec le sesquioxyde d'yttrium a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux antérieurs (1, 2). Aucun d'eux cependant ne comporte d'étude du diagramme de phases jusqu'à la température de fusion.

Les différents échantillons sont préparés par mélange des oxydes en proportions bien déterminées, puis fondus une première fois au moyen d'un four solaire. Les produits ainsi obtenus sont examinés à haute température, dans l'air, à l'aide d'un pyromètre optique associé à un enregistreur; l'analyse thermique ainsi réalisée (3) permet de déterminer la température de solidification et de mettre en évidence différentes anomalies correspondant généralement à des changements de formes cristallines ou de phases.

Parallèlement à l'analyse thermique l'on procède à des études par diffraction de rayons X *in situ* à haute température, en atmosphère neutre (4). D'autres études au moyen des rayons X sont effectuées à la

température ambiante en opérant sur des produits ayant subi des recuits prolongés dans l'air, à des températures pouvant atteindre  $1400^\circ\text{C}$ .

Le diagramme de phases du système  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  est représenté Fig. 1.

### Composé Pérovskite $\text{LaYO}_3$

On note tout d'abord l'existence d'un composé équimoléculaire  $\text{LaYO}_3$  présentant une structure orthorhombique du type pérovskite. La structure orthorhombique pérovskite des composés  $\text{La LnO}_3$  (Ln: élément des terres rares) a déjà été mise en évidence par différents auteurs (5-7). En particulier, J. M. Moreau (5) en étudiant les diagrammes de poudre de ces composés, a trouvé pour  $\text{LaYO}_3$  les paramètres suivants:  $a = 5.877 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.087 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.493 \text{ \AA}$ . Muller-Buschbaum et Graebner (6), à l'aide de monocristaux de  $\text{LaErO}_3$  et  $\text{LaLuO}_3$  préparés au dessus de

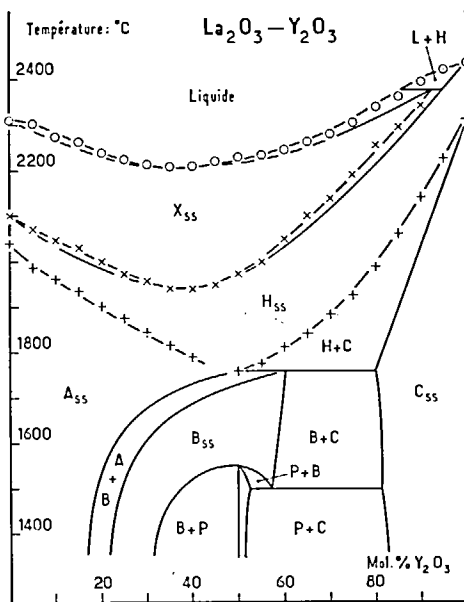


FIG. 1. Diagramme de phases du système  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Ass: Solutions solides hexagonales du type A des sesquioxydes de lanthanides. Bss: Solutions solides monocliniques du type B des sesquioxydes de lanthanides. Css: Solutions solides cubiques C du type  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  des sesquioxydes de lanthanides. Hss: Solutions solides hexagonales de haute température du type H des sesquioxydes de lanthanides. Xss: Solutions solides apparemment cubique centré de haute température du type X des sesquioxydes de lanthanides. P: Composé pérovskite du type P orthorhombique.

2000°C, ont déterminé leur groupe d'espace  $D_{2h}^{16}$  *h-Pnam*. Notons cependant que Padurow et Schusterius (2), travaillant sur des diagrammes de poudre, ont indiqué pour  $\text{LaYO}_3$ , une structure pseudomonoclinique:  $a = c = 8.443 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.483 \text{ \AA}$  et  $\beta = 91^\circ 57'$ , avec un domaine d'homogénéité compris entre 40 et 58 mole %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Les paramètres observés par nous à la température ambiante sur un produit fondu et recuit à 1400°C sont  $a = 6.09 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.88_5 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.50_5 \text{ \AA}$ . Le composé  $\text{LaYO}_3$  qui est stable jusqu'à 1550°C environ ne présente aucune transformation. Dans ce domaine les paramètres orthorhombiques évoluent régulièrement en fonction de la température (Fig. 2).

Au-dessus de 1550°C la structure ordonnée

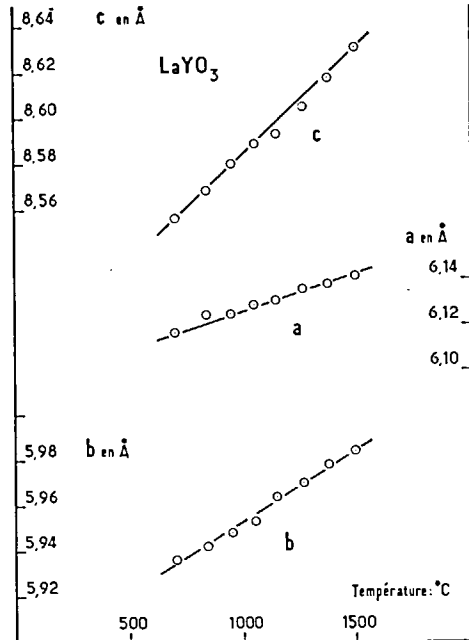


FIG. 2. Variations des paramètres orthorhombiques du composé  $\text{LaYO}_3$  en fonction de la température.

du composé  $\text{LaYO}_3$  disparaît. Les produits obtenus au-dessus de cette température présentent la structure monoclinique B des sesquioxydes de terres rares et se situent au sein d'une vaste solution solide de ce type. Plus haut encore d'autres formes cristallines des sesquioxydes de terres rares apparaissent (Tableau I).

On a représenté, Fig. 3, les spectres de poudre des produits de composition  $\text{La}_2\text{O}_3$  50- $\text{Y}_2\text{O}_3$  50 mole % portés à différentes températures. Ces spectres font apparaître la forme pérovskite orthorhombique de  $\text{LaYO}_3$  ainsi que les formes cristallines B, H, et X des solutions solides équimoléculaires des deux sesquioxydes de terres rares.

Il est à remarquer que le produit équimoléculaire fondu et refroidi sans précaution spéciale (Fig. 3), présente à la température ambiante, la forme monoclinique B des oxydes de terres rares. Schneider et Roth (7) avaient déjà mis en évidence cette forme à la température ambiante après traitement à 1800°C et considéré de ce fait que le composé  $\text{LaYO}_3$  pérovskite P était métastable. Il ne semble pas en être ainsi, car un recuit de

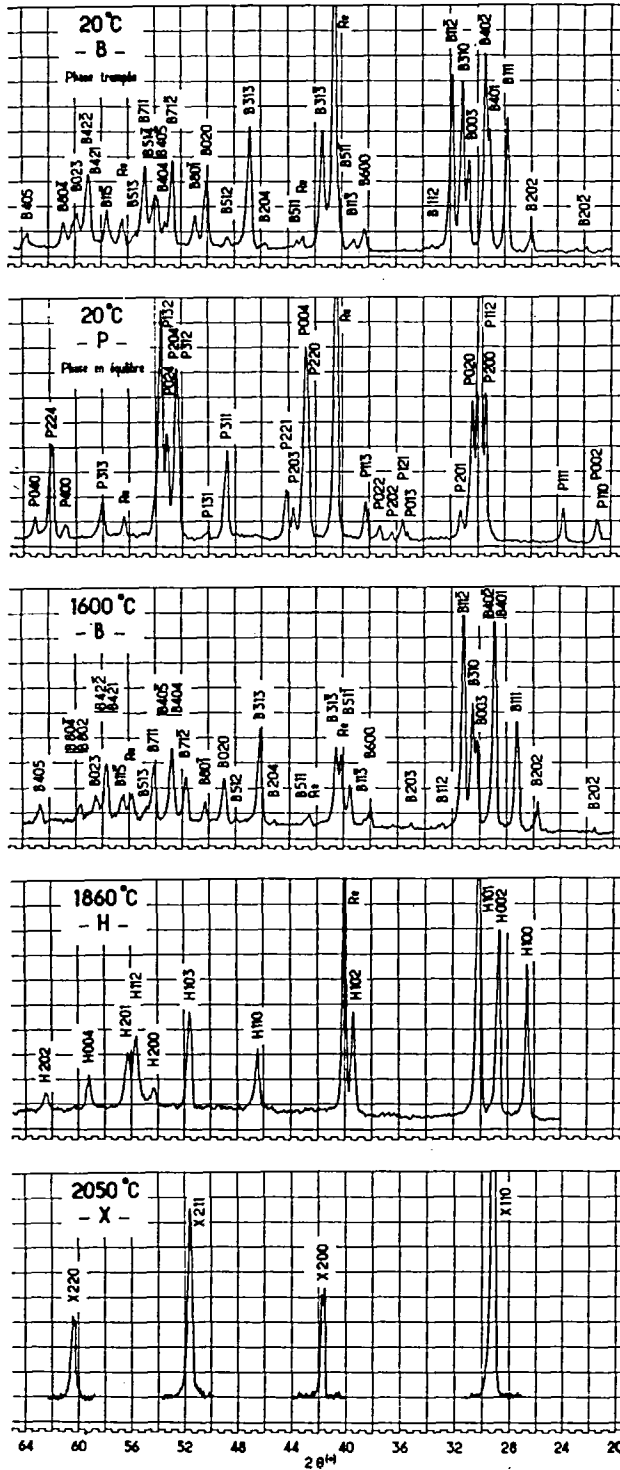


FIG. 3. Spectres de diffraction de rayons X de produits de composition  $\text{La}_2\text{O}_3$  50- $\text{Y}_2\text{O}_3$  50 mole% à différentes températures.

TABLEAU I

Forme cristalline	Température de transformation (°C)	Structure	Paramètre (Å) à la Température considérée	Température (°C)
P ↕	1550	Orthorhombique	$a = 6.09$ $b = 5.88_5$ $c = 8.50_5$	Température ambiante
B ↕	1750	Monoclinique	$a = 14.54$ $b = 3.73$ $c = 9.10$ $\beta = 101^\circ 53'$	1600
H ↕	1975	Hexagonale	$a = 3.91$ $c = 6.24_5$ $c/a = 1.59_7$	1860
X ↕ Liquide	2225	Cubique	$a = 4.31$	2050

24 hr à 1400°C du produit préalablement fondu permet de faire réapparaître le composé.

D'après notre travail le composé  $\text{LaYO}_3$  ne dissout pratiquement pas d'oxyde de lanthane et seulement 2-3 mole % d'oxyde d'yttrium. Des recuits prolongés ont permis de déterminer l'étendue des domaines biphasés P + B et P + C, au-dessus de 1400°C (Fig. 1).

### Solution Solide Cubique C

L'oxyde d'yttrium pur présente une structure cubique faces centrées C, du type  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , stable depuis la température ambiante jusque vers 2310°C. A cette température on note une transformation réversible du type cubique C  $\rightleftharpoons$  hexagonale H, la structure H étant stable apparemment jusqu'à la fusion de l'oxyde d'yttrium, soit jusque vers 2435°C.

La solubilité de l'oxyde de lanthane dans l'oxyde d'yttrium sous sa forme C est de 17 à 18 mole % à 1400°C et de l'ordre de 20 mole % vers 1750°C. Le paramètre de la solution solide cubique C ainsi obtenue, calculé à la température ambiante sur des produits fondus et recuits à 1400°C, varie de  $a = 10.60$  Å pour  $\text{Y}_2\text{O}_3$  pur jusqu'à  $a = 10.72$  Å pour la composition  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  80 mole %. Au delà de  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  82 mole %, lorsque la concentration

en oxyde de lanthane augmente, le composé  $\text{LaYO}_3$  apparaît progressivement. Lorsque la température s'élève, le domaine biphasé P + C se transforme (Fig. 1), vers 1500°C, en un domaine biphasé B + C et vers 1750°C, en un domaine biphasé H + C. Au-dessus apparaît une solution solide homogène hexagonale H.

### Solution Solide Monoclinique B

Si l'on part du composé  $\text{LaYO}_3$  de structure pérovskite, on obtient la forme monoclinique B en augmentant la teneur en oxyde de lanthane ou encore en portant les produits à une température supérieure à 1550°C. Cette phase B présente à 1400°C un domaine homogène d'existence compris entre 22-23 mole % et 32-33 mole % d'oxyde d'yttrium et deux domaines biphasés, l'un B + P s'étendant jusqu'au composé P pur, l'autre B + A allant jusqu'à 17-18 mole % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  environ. Au-dessus de 1550°C la phase homogène s'étend jusqu'à 60 mole % de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  environ avant de se transformer vers 1750°C, par un processus de type péritectique, en une solution solide hexagonale H.

Les variations, en fonction de la composition, des paramètres et du volume de la phase monoclinique B ont été déterminées à la

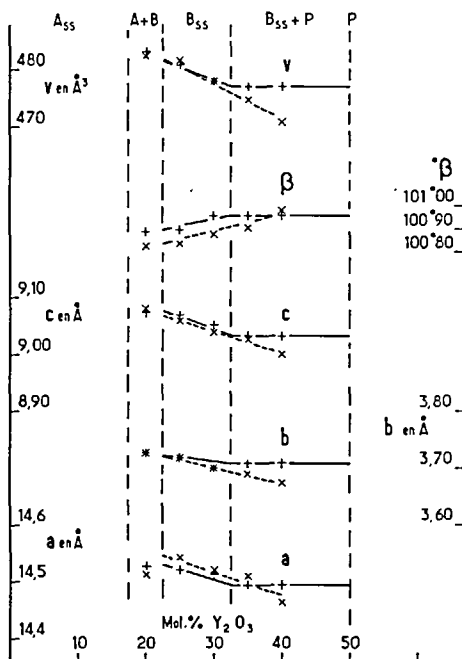


FIG. 4. Variations des paramètres et du volume de la maille de la forme monoclinique B, à la température ambiante, en fonction de la composition. x: Produits fondus et recuits à 1400°C; +: produits coprécipités.

température ambiante, d'une part, à partir des produits fondus et recuits à 1400°C et d'autre part, à partir de produits obtenus par calcination à 1400°C, des coprécipités d'hydroxydes de lanthane et d'yttrium. L'examen des résultats (Fig. 4) fait apparaître que seules les courbes obtenues à partir des produits coprécipités présentent une anomalie à partir de 32 mole % de  $Y_2O_3$ , correspondant à la limite de la solution solide monoclinique B homogène. Par contre lorsque l'on considère les produits fondus, des recuits de plusieurs dizaines d'heures à 1400°C ne sont pas suffisants pour atteindre l'équilibre, et mettre en évidence ce phénomène. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Touret et Queyroux (8) qui ont étudié plus particulièrement l'hydratation des solutions solides B précédentes dans leur domaine d'homogénéité. Par contre ils présentent certaines différences avec ceux de Cassedane et Forestier (1) qui signalent l'existence d'un composé quadratique  $3La_2O_3-Y_2O_3$ .

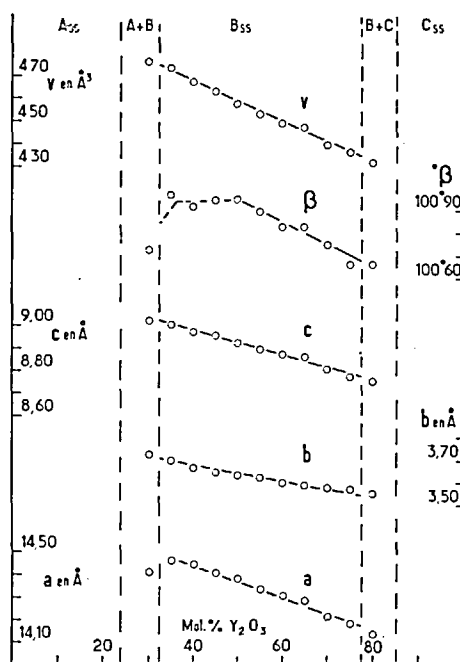


FIG. 5. Evolution des paramètres et du volume de la maille de la forme monoclinique B à la température ambiante, de produits fondus, en fonction de la composition.

La trempe est susceptible de modifier considérablement la structure de beaucoup de produits appartenant au système  $La_2O_3-Y_2O_3$ . En particulier tous les produits trempés de composition comprise entre 32 et 33 et 77-78 mole %  $Y_2O_3$  présentent la forme monoclinique B à la température ambiante. La Fig. 5 montre ainsi l'évolution des paramètres de B et du volume de la maille en fonction de la composition, déterminés à la température ambiante sur des produits fondus. La courbe relative à l'angle  $\beta$  présente une anomalie vers 50 mole %  $Y_2O_3$ . Par recuit à 1400°C on fait apparaître les phases correspondantes à celles indiquées sur le diagramme de phases (Fig. 1).

#### Solutions Solides Hexagonales A et H

L'oxyde de lanthane pur de structure hexagonale A à la température ambiante donne naissance vers 2040°C à une structure hexagonale H (4).

Sous sa forme hexagonale A l'oxyde de lanthane dissout jusqu'à 17-18 mole % d'oxyde d'yttrium vers 1400°C. Les paramètres de la solution solide hexagonale A ainsi obtenue, calculés à la température ambiante sur des produits fondus et recuits à 1400°C, varient depuis  $a = 3.937 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.129 \text{ \AA}$  ( $c/a = 1.557$ ) pour  $\text{La}_2\text{O}_3$  pur, jusqu'à  $a = 3.88 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.07 \text{ \AA}$  ( $c/a = 1.563$ ) pour  $\text{La}_2\text{O}_3$  80- $\text{Y}_2\text{O}_3$  20 mole %. Au delà de la composition  $\text{La}_2\text{O}_3$  82.5- $\text{Y}_2\text{O}_3$  17.5 mole %, la forme monoclinique B commence à apparaître.

Lorsque la température s'élève on note d'une part que de taux de dissolution.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dans la forme A augmente très rapidement et d'autre part que la forme hexagonale A se transforme et donne naissance à la forme hexagonale H.

La forme hexagonale H de l'oxyde de lanthane présente une structure cristalline voisine de celle de la forme hexagonale A. D'après les travaux antérieurs (4), la transition A-H, observée lorsqu'on monte en

température, est marquée par une diminution du rapport  $c/a$  et par une augmentation du volume spécifique. Lors de l'étude du système  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ , on a essayé de mettre en évidence cette transition, non seulement par des variations de température, mais aussi en étudiant à l'aide des rayons X, à une température constante, 1850°C, les variations des paramètres  $a$  et  $c$ , du rapport  $c/a$  et du volume de la maille, en fonction de la composition (Fig. 6). On note essentiellement une différence de pente assez nette, sur la courbe concernant le rapport  $c/a$  pour une composition voisine de  $\text{La}_2\text{O}_3$  70- $\text{Y}_2\text{O}_3$  30 mole %, les observations faites pour les autres valeurs sont moins nettes. Par ailleurs dans la plupart des cas, les courbes d'analyse thermique font apparaître des phénomènes importants, susceptibles de correspondre à cette transition, il en est ainsi du produit  $\text{La}_2\text{O}_3$  70- $\text{Y}_2\text{O}_3$  30 mole % (Fig. 7) qui montre un accident vers 1850°C, attribuable à la transition H-A. Il est cependant difficile de différencier les phases A et H, au moyen des rayons X à haute température, dans la

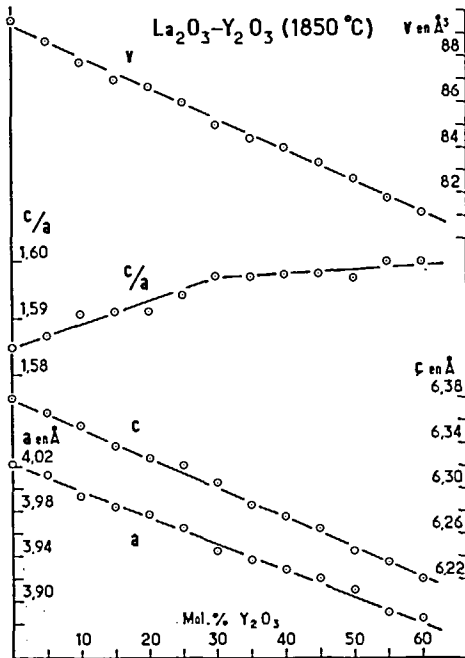


FIG. 6. Evolution des paramètres  $a$  et  $c$ , du rapport  $c/a$  et du volume de la maille, des formes hexagonales A et H, en fonction de la composition, à 1850°C.

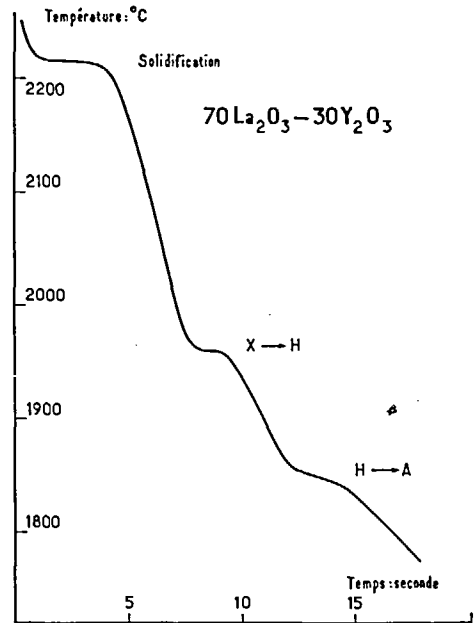


FIG. 7. Courbe d'analyse thermique relative au produit de composition  $\text{La}_2\text{O}_3$  70- $\text{Y}_2\text{O}_3$  30 mole %.

partie centrale du diagramme. Celle-ci n'a pu être ainsi entièrement précisée. En outre, on note (Fig. 7) deux autres anomalies concernant l'une la solidification du produit, l'autre la transition X-H.

Comme nous l'avons indiqué ci-dessus, toutes les solutions solides A, B, C considérées dans leurs domaines d'homogénéité ou dans les domaines biphasés, donnent naissance, à une certaine température à la forme hexagonale H. On note à haute température une solution solide hexagonale H, s'étendant de l'oxyde de lanthane à l'oxyde d'yttrium inclus (Fig. 1). Cependant le domaine de température considéré, plus élevé au niveau de l'oxyde d'yttrium qu'au niveau de l'oxyde de lanthane, passe par un minimum vers le milieu du diagramme.

### Solution Solide X

La forme hexagonale H du sesquioxyde de lanthane pur se transforme au-dessus de 2100°C, en une forme X, apparemment cubique centré, stable jusqu'à la fusion (4). Dans le cas du système  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ , la solution solide hexagonale H obtenue précédemment se transforme également en une solution solide cubique X stable jusqu'à la fusion. Sous sa forme X, l'oxyde de lanthane dissout de très fortes quantités d'oxyde d'yttrium, 92-93 mole % vers 2375°C. Il est très difficile

de déceler les limites de cette importante solubilité à très haute température, au voisinage même de la fusion de l'oxyde d'yttrium.

Le diagramme, Fig. 1, présente une courbe de solidification continue sans accident apparent depuis l'oxyde de lanthane (2310°C environ) jusqu'à l'oxyde d'yttrium (2435°C environ) en passant par un minimum très étalé vers 2200°C, se situant entre 35 et 40 mole %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

La transition X-H (Fig. 1) donne une courbe de même allure que la précédente, avec un minimum de température vers 1930°C pour une composition voisine de celle indiquée ci-dessus.

### Références

1. J. CASSEDANE ET H. FORESTIER, *C. R. Acad. Sci. Paris* **251**, 2953 (1961).
2. N. N. PADUROW ET C. SCHUSTERIUS, *Ber. Deut. Keram. Ges.* **32**, 292 (1955).
3. M. FOEX, *Rev. Int. Hautes Temper. Réfract.* **3**, 309 (1966).
4. M. FOEX ET J. P. TRAVERSE, *Rev. Int. Hautes Temper. Réfract.* **3**, 429 (1966).
5. J. M. MOREAU, *Mater. Res. Bull.* **3**, 427 (1968).
6. Hk. MULLER-BUSCHBAUM ET Ph. GRAEBNER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **386**, 158 (1971).
7. S. J. SCHNEIDER ET R. S. ROTH, *J. Amer. Ceram. Soc.* **43**, 115 (1960).
8. D. TOURET ET F. QUEYROUX, *Rev. Chim. Minérale* **9**, 883 (1972).