

Etude a Haute Température des Systèmes Formés par Les sesquioxydes de Lanthane Avec les Sesquioxydes de Lanthanides

II. Influence de la Trempe sur la Nature des Phases Obtenues à la Température Ambiante

J. COUTURES, F. SIBIEUDE ET M. FOEX

Laboratoire des Ultra-Réfractaires du C.N.R.S., B.P.5, 66120 Odeillo Font-Romeu, France

Received August 7, 1975; in revised form November 25, 1975

Splat cooling from the solar-furnace melt of mixed-oxide solutions of lanthanide oxides in La_2O_3 changes the range of solid solution or produces phases of crystal structure not observed for the individual oxides in the pure state. Significant inertness to hydration has been obtained for type *A* hexagonal solutions enriched in Yb_2O_3 by the effect of quenching.

Le présent travail montre les effets de la trempe à partir de la fusion sur la nature et l'étendue des solutions solides formées par les divers oxydes mixtes $\text{La}_{2x}\text{Ln}_{2(1-x)}\text{O}_3$ (*Ln*, élément des lanthanides et Yttrium) considérées à la température ambiante.

L'obtention à la température ambiante de formes cristallines de plus haute température des sesquioxydes de lanthanides a fait l'objet de divers travaux antérieurs. Dans la majorité des cas seule la forme monoclinique *B* a pu être maintenue à la température ambiante, que ce soit à l'état métastable ou sous la forme stabilisée.

Parmi les méthodes utilisées par différents auteurs, on peut citer:

L'addition d'oxydes étrangers

Plusieurs oxydes de terres yttriques ont été stabilisés sous la forme monoclinique *B* à la température ambiante par addition d'oxydes d'alcalino terreux (1, 2).

De même certains sesquioxydes de terres cériques de structure hexagonale *A* à la température ambiante ont été obtenus sous la

forme *B* par addition d'oxydes de terres yttriques. On peut citer les travaux de P. Caro (3) sur $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, de J. M. Badie (4) sur Sc_2O_3 et de l'un des auteurs sur $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (5), $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, et $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ (6).

L'action de fortes pressions

Hoekstra (7) a obtenu à l'état métastable la forme *B* pour les sesquioxydes cubiques de type *C* de terres yttriques, par action de pressions de 10 à 50 kb à des températures comprises entre 550 et 1000°C.

L'utilisation de la trempe

Une méthode de trempe une phase vapeur a été utilisée par J. P. Coutures et al. (8) pour obtenir les oxydes de terres yttriques sous la forme *B*. La méthode consiste à distiller un oxyde fondu au foyer d'un four solaire et à condenser les vapeurs sur une paroi froide.

Par trempe rapide (9) Chikalla a obtenu, pour l'oxyde de prométhéum la formation d'une phase métastable de structure hexagonale *A* en coexistence avec la phase d'équilibre de structure monoclinique *B*.

Méthodes Expérimentales

A. La Trempe

Les trempes ont été effectuées depuis l'état liquide sur des échantillons fondus au foyer d'un four solaire.

(a) Une trempe modérée (environ 500°/s) a été obtenue en laissant refroidir à l'air ambiant le globule en fusion après obturation du rayonnement solaire.

(b) Un dispositif de trempe rapide par "splat cooling" mis au point au laboratoire (10) a permis d'atteindre des vitesses de refroidissement très élevées de l'ordre de 10⁴ deg/s.

L'échantillon est disposé sur un support réfrigéré au foyer d'un four solaire où il est porté à une température supérieure à la température de fusion. Les globules fondus, ainsi obtenus, sont soumis au choc violent d'une masse métallique de 2 kg. On peut distinguer deux zones sur le produit ainsi traité. L'une se présente sous forme de plaquettes de 250 à 500 μm d'épaisseur maintenues entre la masse métallique et le support réfrigéré, l'autre est constituée de fines lamelles (20–30 μm) projetées très rapidement hors de la zone de choc. Ces deux parties sont refroidies à des vitesses différentes, les plus fines (lamelles projetées) étant les plus violemment trempées en raison de leur faible épaisseur.

B. Etudes des Phases en Présence

La détermination des différentes phases a été effectuée par diffraction X (méthode des poudres).

Les phases de l'équilibre ont été restaurées par recuit oxydant à 1400°C.

Résultats

La Fig. 1 rassemble les principaux résultats obtenus (1a) par hypertrempe, (1b) par trempe à l'air; (1c) après recuit oxydant à 1400°C à partir des produits fondus à l'air.

A. Solutions Cubiques C

L'étendue des solutions solides de La₂O₃ dans Yb₂O₃ et Lu₂O₃ (les deux seuls oxydes de structure cubique C depuis la température

ambiante jusqu'à la fusion) est particulièrement sensible à la trempe. Par exemple, la solubilité de La₂O₃ dans Yb₂O₃ est de 3 mol % environ, lorsque les effets de trempe sont éliminés par recuit à 1400°C et de 25 mol % environ lorsque l'échantillon est soumis à une hypertrempe (parties fines projetées Fig. 1). Les variations du paramètre cubique des solutions solides La₂O₃-Yb₂O₃ et La₂O₃-Lu₂O₃ calculées d'une part à partir de produits fondus puis recuits à 1400°C et d'autre part à partir de produits trempés, sont représentées sur la Fig. 2.

Dans le cas de Tm₂O₃ l'augmentation par trempe de la solubilité de La₂O₃ est plus faible.

Pour Er₂O₃, Y₂O₃, Ho₂O₃, et Tb₂O₃ la trempe provoque une diminution de cette solubilité. On notera pour ces derniers oxydes que la trempe accroît parallèlement le domaine d'homogénéité des solutions monocliniques B dont le domaine d'existence est toujours plus élevé en température.

B. Solutions Monocliniques B

Il convient de noter que la méthode de trempe utilisée ici a permis de favoriser l'apparition de la forme monoclinique B à la température ambiante pour certains sesquioxides purs.

C'est ainsi que après un refroidissement naturel à l'air (trempe modérée) l'examen des échantillons par diffraction X montre la présence de faible quantité d'oxyde sous forme B pour Dy₂O₃ et Tb₂O₃. Par contre, après hypertrempe, on obtient à la température ambiante une phase B homogène pour Dy₂O₃ et Tb₂O₃ et une phase B en coexistence avec la phase cubique C à l'équilibre pour Ho₂O₃. Les paramètres de mailles sont les suivants:

Tb ₂ O ₃	a = 14.04	b = 3.54	c = 8.72	$\beta = 100^\circ 16$
Dy ₂ O ₃	a = 13.95	b = 3.52	c = 8.66	$\beta = 100^\circ 22$
Ho ₂ O ₃	a = 13.89	b = 3.49	c = 8.60	$\beta = 100^\circ 03$

Pour les systèmes La₂O₃-Ln₂O₃, on peut considérer deux catégories de domaines de solutions monocliniques B obtenues par trempe; ceux où les solutions limites sont modifiées en composition par rapport aux solutions existant à l'équilibre et ceux qui correspondent à des solutions n'existant pas dans le diagramme d'équilibre.

1. *Modification des solutions limites.* Des solutions solides monocliniques *B* ont été observées à l'équilibre pour $Ln = Sm, Gd, Tb,$

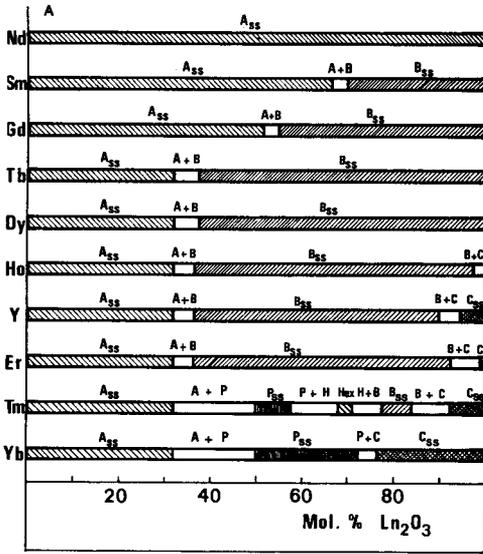


FIG. 1. Représentation schématique de l'étendue à la température ambiante des domaines des phases existant dans les systèmes $La_2O_3-Ln_2O_3$, déterminée à partir de produits obtenus: (A) Par hypertrempe, à 2 mole% près.

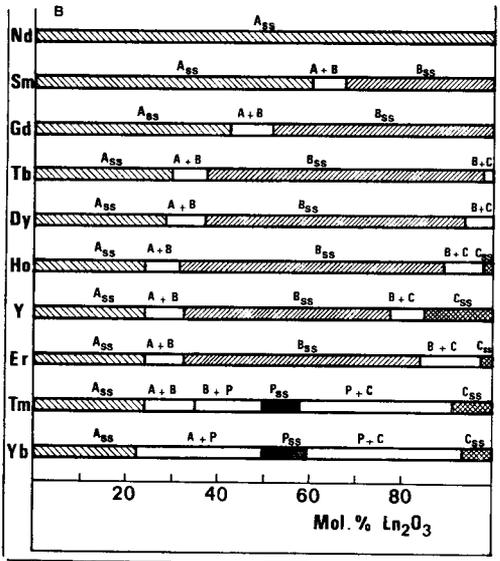


FIG. 1(B). Par fusion et refroidissement à l'air, à 1 mole% près.

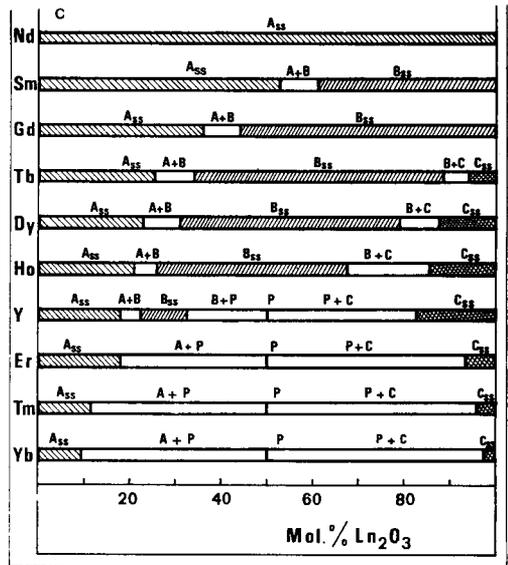


FIG. 1(C). Par fusion et recuit à $1400^\circ C$, à 1 mole% près.

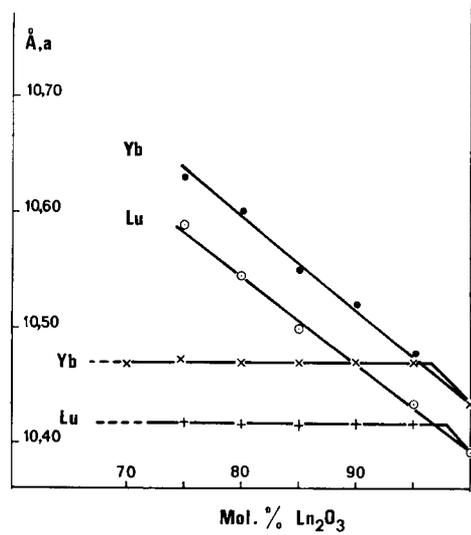


FIG. 2. Evolution du paramètre, en fonction de la composition, des solutions solides cubiques *C*, calculée à la température ambiante, à partir de produits fondus et recuits à $1400^\circ C$ (x, +) et de produits hypertremés (●, ○) des systèmes $La_2O_3-Yb_2O_3$ et $La_2O_3-Ln_2O_3$.

Dy, Ho, Y. Leurs domaines d'homogénéité sont représentés sur la Fig. 1a.

Les modifications de ces domaines provoquées par les différents procédés de trempe

utilisés sont montrées Fig. 1b et 1c. On peut voir que l'étendue des domaines des solutions limites B , riches en La_2O_3 , diminuent au profit des solutions hexagonales A (forme de plus haute température).

Par contre les solutions limites des domaines monocliniques B , les plus riches en Ln_2O_3 , augmentent par trempe au détriment de la solution cubique C (cf. § précédent).

2. *Obtention de solutions monocliniques B n'ayant pas de domaine d'existence dans les conditions d'équilibre.* Aucune solution monoclinique B n'a été observée dans l'étude des systèmes $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ dans lesquels $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$. La trempe provoque la formation de domaines plus ou moins larges de solutions solides monocliniques B , pour $\text{Ln} = \text{Er}$ et Tm , le cas où $\text{Ln} = \text{Er}$ étant particulièrement représentatif, Fig. 1(b et c). L'évolution des paramètres de maille a été calculé dans ce dernier cas en fonction de la teneur en Er_2O_3 à

partir de produits fondus (Fig. 3). Les paramètres a, b, c monocliniques ainsi que le volume de la maille, diminuent linéairement lorsque la teneur en Er_2O_3 augmente. L'évolution des paramètres observée dans la région biphasée $B + C$ est à attribuer au fait que le système est hors équilibre et que la composition de la phase B continue à évoluer dans cette région.

Le cas du système à base de Tm_2O_3 se distingue des précédents par l'influence particulière des conditions de trempe sur le domaine d'existence des solutions B . Par trempe "à l'air" le domaine d'homogénéité des solutions B , très étroit, se situe au voisinage de 35 mol % de Tm_2O_3 , alors qu'une trempe du type splat-cooling entraîne le déplacement de ce domaine vers des teneurs en Tm_2O_3 comprises entre 75 et 80 mol %. Pour des vitesses de refroidissement intermédiaires, c'est-à-dire, pour des trempes moins brutales que la précédente, le domaine de B s'élargit jusqu'à 70 mol % de Tm_2O_3 .

On notera, en outre, que l'apparition de ces solutions monocliniques métastables a lieu au détriment de la teneur en Ln_2O_3 de P (LaLnO_3) pour les systèmes à base de Y_2O_3 et Er_2O_3 .

C. Solutions Hexagonales Type A (La_2O_3)

La trempe étend le domaine d'existence des solutions hexagonales A (La_2O_3) pour l'ensemble des systèmes où Ln est compris entre Sm et Lu .

Notons que l'enrichissement en Ln_2O_3 par trempe de ces solutions hexagonales est d'autant plus important que les oxydes Ln_2O_3 sont proches des oxydes de fin de série (Fig. 1).

Sur la Fig. (4) l'évolution des paramètres de maille des solutions hexagonales A , en fonction de la teneur en Yb_2O_3 , est montrée pour des échantillons trempés par "splat cooling" et pour des échantillons fondus et recuits à 1400°C . On notera l'évolution importante du rapport c/a de la maille hexagonale.

Après hypertrempe, la structure hexagonale A présentée par les échantillons broyés sous forme de poudre ne s'orientent plus préférentiellement suivant les plans 001 comme dans le cas des produits fondus et refroidis plus lentement.

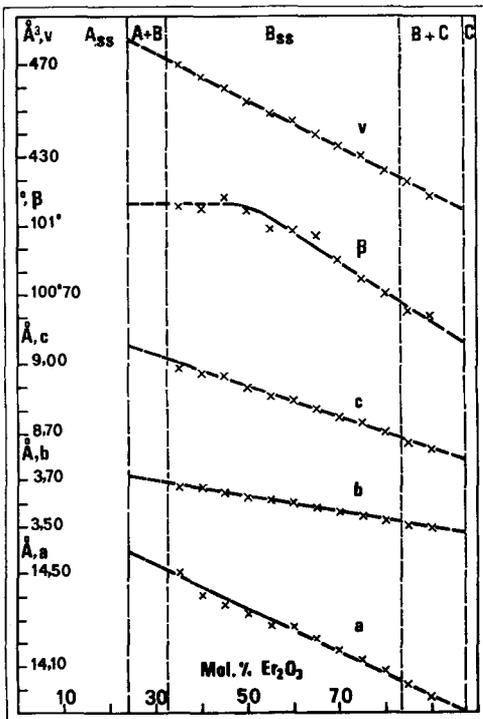


FIG. 3. Evolution des paramètres en fonction de la composition, des solutions solides monocliniques B calculée à la température ambiante, à partir de produits fondus, du système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$.

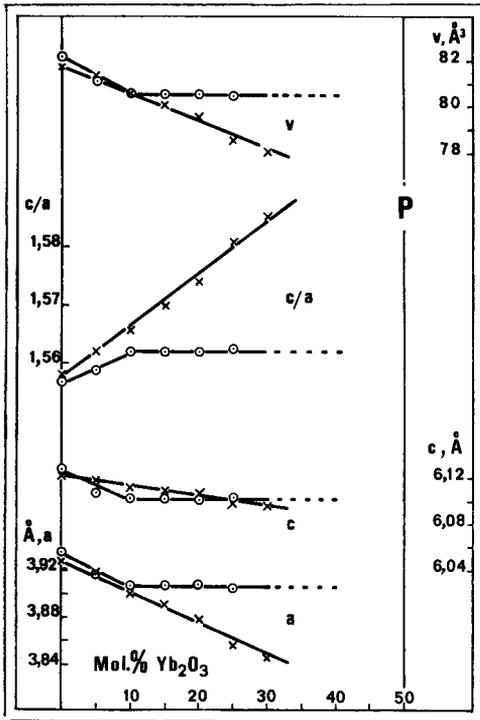


FIG. 4. Evolution des paramètres, en fonction de la composition, des solutions solides hexagonales A, calculée à la température ambiante à partir de produits fondus et recuit à 1400°C (○) et de produits hypertrempés (×) du système La₂O₃-Yb₂O₃.

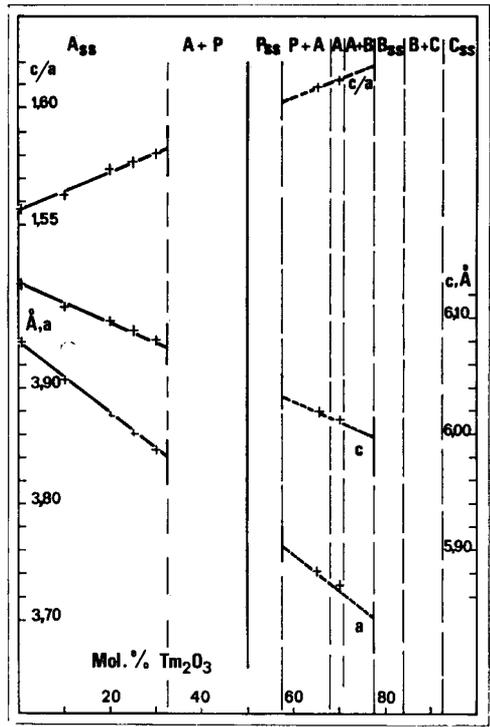


FIG. 5. Evolution des paramètres, en fonction de la composition, des solutions hexagonales A, calculée à la température ambiante, à partir de produits hypertrempés du système La₂O₃-Tm₂O₃.

Pour les systèmes à base de Tm₂O₃ une solution de structure hexagonale type A a pu être obtenue par hypertrempe dans un domaine de composition situé au voisinage de 70 mol% de Tm₂O₃ (Fig. 1a). L'évolution des paramètres de maille en fonction de la composition, de ces solutions métastables, a été calculée. On voit (Fig. 5) que les portions de droites obtenues pour les solutions trempées sont alignées sur les droites définies par l'évolution des paramètres de maille des solutions hexagonales stables existant dans les régions riches en La₂O₃ (le rapport c/a de ces solutions métastables dépasse la valeur 1,6 généralement admise comme limite supérieure dans le cas de la structure A(La₂O₃)).

Hydratation de ces solutions. Une des particularités des sesquioxydes de lanthanides de structure hexagonale type A est leur réactivité vis-à-vis de l'eau. Des travaux récents (11) ont

montré que les solutions solides présentant cette structure conservaient cette propriété d'hydratation qui constitue un inconvénient dans l'utilisation de ces matériaux.

Cependant Touret et Queyroux ont montré que cette hydratation était ralentie par mise en solution d'un oxyde de terre rare où rLn^{3+} était plus petit que rLa^{3+} , l'effet de ralentissement étant d'autant plus fort que le rayon ionique de la terre rare engagée est plus faible.

Au cours des essais d'hypertrempe décrits ici, nous avons montré la possibilité d'obtenir des solutions hexagonales plus riches en oxyde de terre rare d'addition. Il est donc apparu intéressant de déterminer l'évolution de cette propriété d'hydratation :

C'est ainsi que des essais effectués en atmosphère saturée en vapeur d'eau à la température ambiante ont montré qu'un échantillon hypertrempé contenant 25 mol% de Yb₂O₃

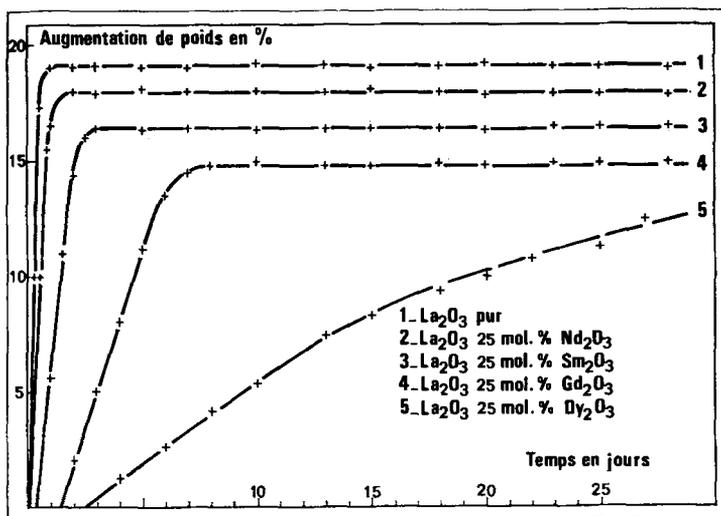


FIG. 6. Hydratation, en fonction du temps, de solutions solides hexagonales A, pour différents systèmes La_2O_3 - Ln_2O_3 .

apparaissait insensible à l'hydratation après 120 jours (aucune reprise de poids décelée).

Dans ce dernier cas il faut remarquer que le rayon ionique $r_{\text{Ln}^{3+}}$ est particulièrement abaissé en raison de la terre rare d'addition (fin de série) et de sa forte teneur dans la solution.

Dans les cas intermédiaires où le rayon ionique de la terre rare d'addition est plus grand que précédemment (Fig. 6) on a mis en évidence une hydratation ralentie mais notable des produits hypertrempés. Il en est de même pour des teneurs en Yb^{3+} (ou Y^{3+}) plus faibles. Par exemple, un échantillon contenant 15 mol% de Yb_2O_3 se comporte vis à vis de l'hydratation d'une façon comparable aux échantillons examinés par Touret et al. Il apparaît ainsi, que la résistance à l'hydrata-

tion observée dans certains cas est particulièrement due à la forte teneur en terre rare de faible rayon ionique des échantillons, cette sursaturation étant rendue possible par l'hypertrempe.

Toute interprétation de ce phénomène par l'intervention d'effets de surface dus à la texture des produits hypertrempés semble exclue, car suivant la composition, il a été possible d'obtenir des produits hypertrempés aisément hydratables.

D. Solutions Cubiques X

Dans aucun des systèmes étudiés ici, une solution solide de structure cubique X n'a pu être obtenue à la température ambiante par trempe ou hypertrempe. Cette forme X n'a

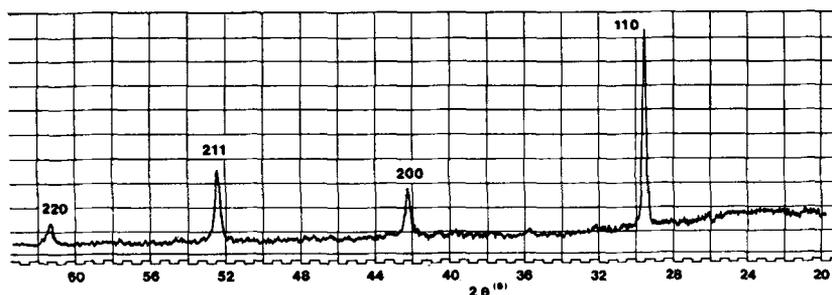


FIG. 7. Diagramme de R.X. obtenu par hypertrempe du produit de composition 75 mol% La_2O_3 , 15 mol% Yb_2O_3 , et 10 mol% de ZrO_2 .

jamais pu être d'ailleurs trempée pour les sesquioxydes purs présentant cette structure de haute température.

En vue d'abaisser la température de transition $X \rightleftharpoons H$ de petites quantités de ZrO_2 ont été ajoutées à certains mélanges $La_2O_3-Ln_2O_3$ où $Ln = Tm, Yb, \text{ et } Lu$. Il devient alors possible d'obtenir à la température ambiante après hypertrempe dans le liquide, une phase homogène dont le diffractogramme peut être indexé suivant une structure cubique centré. C'est par exemple; le cas pour le mélange ternaire suivant: 75 mol% La_2O_3 , 15 mol% Yb_2O_3 , et 10 mol% ZrO_2 dont la transition $H \rightleftharpoons X$ a lieu à 1720°C. Le diffractogramme obtenu représenté sur la Fig. 7. Le paramètre de la maille cubique de cette phase

$$a = 4.26 \text{ \AA}$$

permet de penser que la structure de la phase ainsi obtenue présente de forte analogie avec la forme X des sesquioxydes de lanthanides.

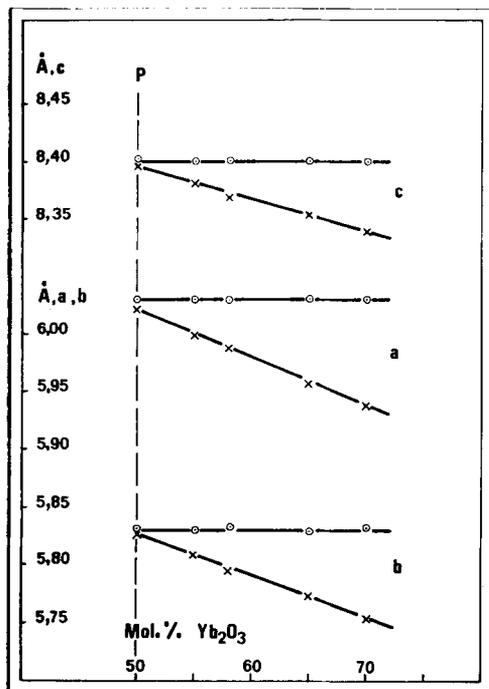


FIG. 8. Evolution des paramètres, en fonction de la composition, des solutions solides orthorhombiques P , calculée à la température ambiante, à partir de produits coprécipités et recuits à 1400°C (○) et de produits hypertrempés (×), du système $La_2O_3-Yb_2O_3$.

E. Solutions Solides Formées avec le Composé P ($LaLnO_3$)

Le composé P est formé dans les conditions d'équilibre pour les systèmes $La_2O_3-Ln_2O_3$ ou Ln est compris entre Ho et Lu et Y .

Ce composé est détruit par trempe pour $Ln = Ho, Y$ et Er au profit de la forme monoclinique B . Par contre pour $Ln = Tm, Yb, \text{ et } Lu$, la trempe, tout en maintenant la pérovskite, augmente la solubilité de Ln_2O_3 dans ce composé et favorise la formation de solutions solides qui dans le cas de Yb_2O_3 ou Lu_2O_3 s'étendent jusqu'à environ 70 mol% de Ln_2O_3 (Fig. 1a).

La Fig. 8 montre l'évolution des paramètres de la maille orthorhombique P en fonction de la teneur en Yb_2O_3 , sur des échantillons hypertrempés.

Discussion et Conclusion

L'ordre d'apparition en températures, lorsqu'elles existent, des différentes formes cristallines C, B, A, H, X , est le même pour les oxydes Ln_2O_3 purs et pour les oxydes mixtes $Ln_{2x}Ln_{2(x-1)}O_3$ (C étant la forme de plus basse température, X étant celle de plus haute température). Au cours du processus de refroidissement et plus particulièrement de la trempe, les transitions de phases sont ainsi les suivantes:

Liquide $\rightarrow X, X \rightarrow H, H \rightarrow A, A \rightarrow B, B \rightarrow C$

Par ailleurs l'existence d'un composé P ($Ln Ln' O_3$) entraîne les transitions $X \rightarrow P, A \rightarrow P$ et $B \rightarrow P$ suivant la stabilité thermique de ce composé, qui évolue en fonction de l'élément Ln considéré.

L'impossibilité de tremper les solutions X et H qui existent dans de larges domaines au voisinage de la fusion est due à la grande vitesse des transitions $H \rightarrow X$ et $H \rightarrow A$. Ce phénomène avait déjà été mis en évidence dans le cas des oxydes purs. On a vu que l'introduction de ZrO_2 permettait de tremper une phase de structure cubique analogue à la forme X .

Par contre, le trempe tend à bloquer les transitions $A \rightarrow B, B \rightarrow C, C \rightarrow P$ et ainsi favorise la formation des solutions solides existant à plus haute température. Par exemple, on a vu que par trempe, le domaine des solu-

tions B diminuait lorsqu'une solution hexagonale A existait à des températures supérieures et que ce domaine s'étendait lorsque la transition impliquée était $X \rightleftharpoons B$ ou $H \rightleftharpoons B$.

Dans certains cas la trempe tend à former une solution solide n'ayant aucun domaine d'existence dans le diagramme d'équilibre, le cas le plus fréquent étant la formation d'une solution monoclinique B . Dans de tels systèmes, il existe au voisinage de la fusion des solutions X et H très étendues. L'effet de

trempe est donc de favoriser dans ce cas, la transition irréversible $X \rightarrow B$ ou $H \rightarrow B$ et $X \rightarrow H$ et $H \rightarrow A$ dans le cas de Tm_2O_3 , transitions que l'on retrouve dans le cas de sesquioxydes purs.

Dans cette étude on a pu comparer l'état des échantillons après plusieurs traitements thermiques différents. On a noté une grande différence entre les échantillons trempés et ceux qui ont été recuits (assimilables à des échantillons qui auraient été soumis à un refroidissement très lent jusqu'à la température de recuit). Par ailleurs la trempe la plus rapide ("splat cooling") accentue l'effet de la trempe plus modérée par refroidissement à l'air. Le cas de l'oxyde de Thullium montre la possibilité d'obtenir par trempe rapide des résultats totalement différents de ceux obtenus par trempe modérée.

La Fig. 9 montre les résultats obtenus au moyen de trois modes de refroidissement différents, pour un échantillon contenant 70 mol% de Tm_2O_3 dans La_2O_3 .

On a de plus, montré que la possibilité d'obtenir des solutions solides sursaturées par trempe, donnait dans le cas de Y_2O_3 et Yb_2O_3 , un matériau de structure hexagonale type A résistant à l'hydratation, donc susceptible de propriétés intéressantes dans le domaine de la corrosion.

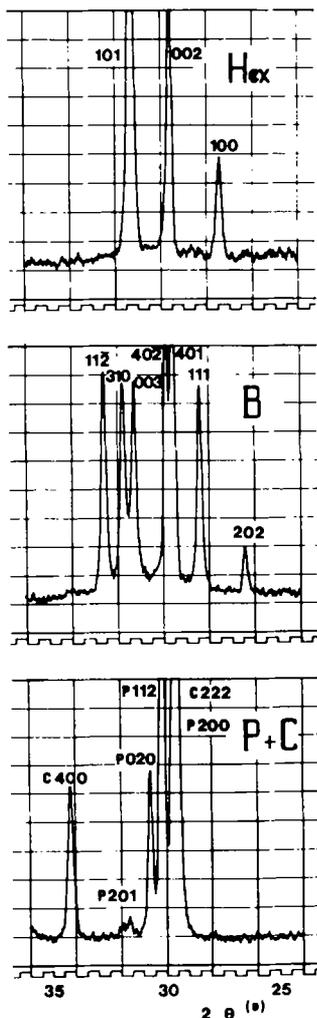


FIG. 9. Diagramme de R.X. du produit de composition 30 mol% La_2O_3 -70 mol% Tm_2O_3 : H_{ex} : forme hexagonale obtenue par hypertrempe; B : forme monoclinique obtenue par trempe modérée; $P+C$: formes orthorhombique et cubique à l'équilibre.

Bibliographie

1. M. FOEX, *Z. Anorg. Chemie* **337**, 313 (1965).
2. F. QUEYROUX, *Rev. Int. Htes Tempér. et Réfract.* **2**, 307 (1965).
3. P. CARO, M. FAUCHER, J. DEROUET, ET M. G. ALVES, *Rev. Chim. Minérale* **10**, 317, (1973).
4. J. M. BADIE, *High Temperatures, High Pressures* **2**, 309 (1970).
5. J. COUTURES ET M. FOEX, *J. Solid State Chem.* **11**, 294 (1974).
6. J. COUTURES, R. VERGES, ET M. FOEX, *Mat. Res. Bull.* **9**, 1603 (1974).
7. H. R. HOEKSTRA, *Inorg. Chem.* **5**, 754 (1966).
8. J. P. COUTURES, J. COUTURES, R. RENARD, ET G. BENEZECH, *C.R. Acad. Sci.* **275**, 1203 (1972).
9. T. D. CHIKALLA, C. E. MCNEILLY, ET F. P. ROBERTS, *J. Am. Ceram. Soc.* **55**, 428 (1972).
10. A. ROUANET, F. SIBIEUDE, ET M. FAURE, *J. Phys. E* **8**, 389 (1975).
11. D. TOURET ET F. QUEYROUX, *Rev. Chim. Minérale* **9**, 883 (1972).