

Determination expérimentale, calcul et prevision de certains diagrammes $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$

J. M. BADIE ET M. FOEX

Laboratoire des Ultra-Réfractaires, C.N.R.S., B.P. n° 5, 66120—Odeillo/Font-Romeu, France

Received January 24, 1978; in revised form April 17, 1978

Un calcul dans l'approximation des solutions régulières, du diagramme de solidification de certains systèmes $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln : Ho, ..., Lu et Y) est présenté. Les résultats expérimentaux et calculés obtenus pour ces systèmes sont comparés.

A calculation, in the regular solution approximation, of the solidification diagram for some $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln : Ho, ..., Lu, and Y) systems is presented. Experimental and calculated results obtained for these systems are compared.

I. Introduction

Diverses techniques expérimentales parmi lesquelles la diffraction des rayons X à haute température (1, 2) et l'analyse thermique directe au four solaire (3) ont été mises en oeuvre pour la détermination des diagrammes de phases des systèmes $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$. Nous avons également éprouvé une nouvelle méthode d'approche des diagrammes de solidification basée sur l'analyse des ségrégations dans les solutions solides résultant de la solidification dans des conditions hors équilibre.

Les diverses informations recueillies au cours de l'étude de ces systèmes (2) ont pu être précisées et recoupées par le calcul des diagrammes pour certains de ces systèmes. Les systèmes concernés par ces calculs sont ceux dont les constituants sont miscibles en toutes proportions, du moins à haute température: $\text{Ln} = \text{Ho, Er, Tm, Yb, Lu et Y}$. Grâce à ces calculs une prévision des diagrammes et de leur évolution en fonction de l'oxyde de terre rare est possible.

II. Détermination expérimentale des diagrammes

2.1. Techniques mises en oeuvre

L'examen *in situ* des phases et transitions de phases est effectué par diffraction des rayons X à haute température.

La chambre de diffraction des rayons X que nous avons réalisée et utilisée ici (1, 2) présente deux perfectionnements principaux par rapport aux dispositifs antérieures de même type (à ruban chauffant):

—l'élément chauffant est un ruban métallique plan, servant en même temps de support de l'échantillon (poudre), dont on peut compenser au chauffage, les effets de la dilatation et contrôler ainsi à toute température la position du matériau analysé.

—la mesure de la température réelle de surface du matériau est effectuée par pyrométrie optique à l'aide d'un rayonnement laser; elle repose sur la détermination du coefficient de réflexion diffuse du matériau dans les conditions mêmes de l'expérience (1).

Une vue schématique de l'appareil apparait

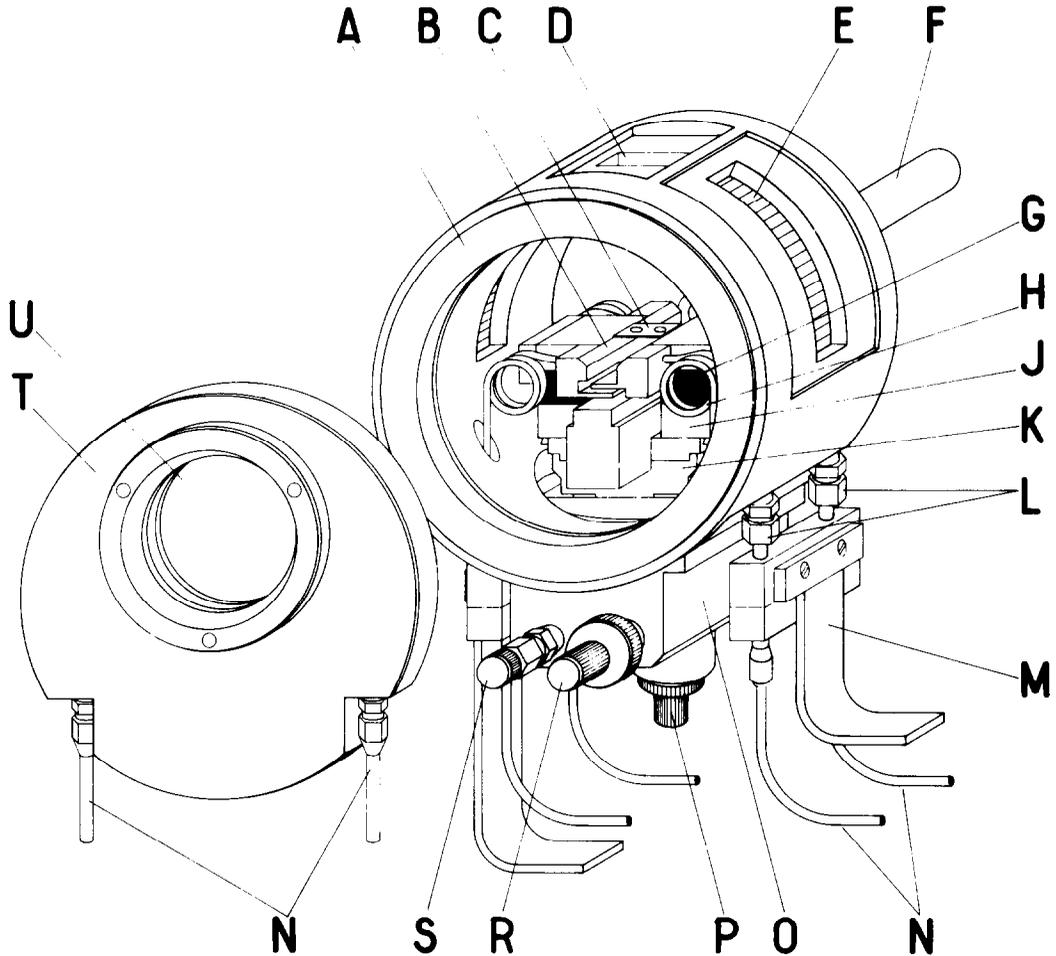


FIG. 1. Vue schématique de la chambre de diffraction des rayons X à haute température: (A) Enceinte; (B) Mors réfrigérés; (C) Ruban métallique; (D) Hublot de passage du faisceau laser; (E) Fenêtres de passage des rayons X ; (F) Axe creux; (G) Isolement électrique; (H) Conduites pour alimentation électrique et réfrigération des mors; (J) Platine de réglage d'écartement des mors; (K) Platine de réglage en hauteur du ruban; (L) Passages étanches et isolés; (M) Bornes d'alimentation électrique; (N) Circuit de réfrigération; (O) Bloc de commande; (P) Réglage d'écartement; (R) Réglage en hauteur; (S) Passage à vide; (T) Couverture; (U) Hublot.

sur la Fig. 1. Cet appareil nous a permis de suivre très précisément l'évolution de la structure cristalline de composés définis, de leur domaine d'existence et des phases en équilibre en fonction de la température. Certaines de ces informations ont été recoupées par des analyses à température ambiante des produits trempés à partir d'équilibres réalisés à diverses températures.

L'analyse thermique simple et rapide au four solaire, à l'aide du dispositif mis au point

par Foex (3), conduit à une détermination directe du liquidus des systèmes. Les températures de début de solidification voisines de 2000°C sont mesurées avec une précision de $\pm 20^{\circ}\text{C}$.

Nous avons montré par ailleurs (2, 4) que des informations très précises sur les diagrammes de solidification (localisation d'eutectiques...) et la nature du système à haute température pouvaient être obtenus par de simples analyses à température ambiante

(diffraction des rayons X et microsonde) de produits fondus. Ces résultats sont déduits de l'analyse et l'interprétation des phénomènes de ségrégation se produisant dans les solutions solides au cours de la solidification hors équilibre contrôlée de tout mélange liquide. L'amplitude des ségrégations varie en fonction de la composition du liquide initial et des conditions de refroidissement. Elle s'annule dans tous les cas aux points invariants du système (eutectique, minimum azeotropique). L'application de cette nouvelle méthode d'approche des diagrammes nous a permis de recouper et préciser les informations obtenues à l'aide des deux techniques d'analyse directe à haute température précédemment citées.

Les échantillons sont préparés par confusion au four solaire de mélanges intimes des oxydes en poudre (pureté 3 N). La fusion des poudres et la solidification du globule liquide formé s'opère sur un support métallique, réfrigéré par circulation d'eau. La solidification est généralement obtenue par simple retrait, rapide, de l'ensemble échantillon-support du foyer du four solaire. Des recuits d'homogénéisation à 1400°C des produits ainsi obtenus sont systématiquement effectués en préalable à tout examen dans des conditions proches de l'équilibre (diffraction H.T.). Des préparations par coprécipitation ont été effectuées sur divers mélanges à titre de comparaison.

Pour tirer le meilleur parti de l'étude des phénomènes de ségrégation, nous avons procédé à la solidification unidirectionnelle progressive de certains échantillons. Le globule liquide est déplacé dans le gradient de température vertical du four solaire. L'interface liquide solide progresse depuis la base des globules (\varnothing 5 mm), au contact du support réfrigéré, jusqu'à leur partie supérieure où la solidification s'achève. Les vitesses de déplacement de l'interface varient de 10 mm/sec à $5 \cdot 10^{-3}$ mm/sec. Ces traitements permettent en effet de jouer sur l'amplitude des ségrégations, les rendant ainsi observables à l'échelle du globule et accessibles à des analyses par diffraction X sur poudres.

2.2. Résultats expérimentaux

Les diagrammes de solidification des systèmes formés par Sc_2O_3 avec les sesquioxydes de lanthanides de fin de série, depuis Ho_2O_3 inclus, présentent tous un minimum azeotropique. Les résultats d'analyse thermique et de l'étude des ségrégations (2, 4) dans les produits fondus s'accordent pour une composition sensiblement constante de ce minimum (45 mole% Sc_2O_3) (Tableau I) indépendamment du système considéré. Pour des rayons ioniques croissants de la terre rare, la température de ce minimum augmente (Tableau I). Elle passe en effet de 2383°K dans le cas de l'holmium à 2563°K pour l'ytterbium.

TABLEAU I

VALEURS DES TEMPÉRATURES T_M ET COMPOSITIONS $(x_A)_M$ DU MINIMUM DE SOLIDIFICATION DANS LES SYSTÈMES $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ET DES PARAMÈTRES D'INTERACTION DANS LE LIQUIDE ET LE SOLIDE^a

Systèmes $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ Ln_2O_3	$T_{B(4)}$ (°K)	a (Å)	T_M (°K)		$(x_A)_M$ mole% Sc_2O_3			$-\lambda^l$ Kcal/mole		λ^s Kcal/mole		T_C (°K)
			Obs	Cal (I)	Obs	Cal (E)	Cal (I)	Cal (E)	Cal (I)	Cal (E)	Cal (I)	
Ho_2O_3	2693	10,606	2383	—	45	47,8	—	4,4		7,8		1963
Y_2O_3	2713	10,604	2403	2393	45	48,5	48,5		4,4		7,8	1963
Er_2O_3	2698	10,547	2453	2447	45	47,4	47,5	3,9	3,8	5,9	6,2	1485
Tm_2O_3	2703	10,487		2508			47		3,2		4,7	1183
Yb_2O_3	2708	10,434	2563		45	46,6	—	2,7		3,3		830
Lu_2O_3	2763	10,390		2633			51		2,3		2,2	553

^a Comparaison des valeurs observées ou calculées à partir de l'expérience (E) et par interpolation (I).

Ces diagrammes présentent par ailleurs un péritectique du côté riche en oxyde de lanthanide, du fait de l'existence des transformations polymorphiques de ces oxydes (5). La dissolution d'oxyde de scandium se traduit en effet par un abaissement très net, observable par analyse thermique et diffraction des rayons X à haute température, de la température de la transformation $C \rightarrow H$ notamment, jusqu'à une valeur inférieure à celle du minimum de solidification (Fig. 2). Ces observations permettent d'écarter l'hypothèse d'un métatectique dans les diagrammes. La température du palier péritectique n'a pu être qu'approximativement évaluée. Elle est comprise entre la température du minimum et celle de la transition $C \rightarrow H$ de l'oxyde lanthanidique concerné. Cette valeur serait voisine de 2423°K (Fig. 2) dans le système formé avec Ho_2O_3 .

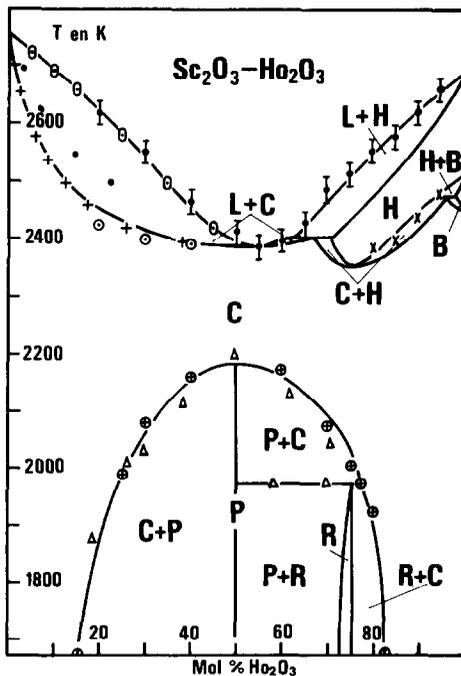


FIG. 2. Diagramme proposé pour le système Sc_2O_3 - Ho_2O_3 au vu de l'ensemble des résultats: \triangle , \circ , analyse thermique— \triangle , diffraction X à H.T.; \times , analyse thermique et diffraction X à H.T.; \oplus , diffraction X sur produits trempés; \bullet , solidus déduit de l'étude des ségrégations; \odot , +, liquidus et solidus calculés.

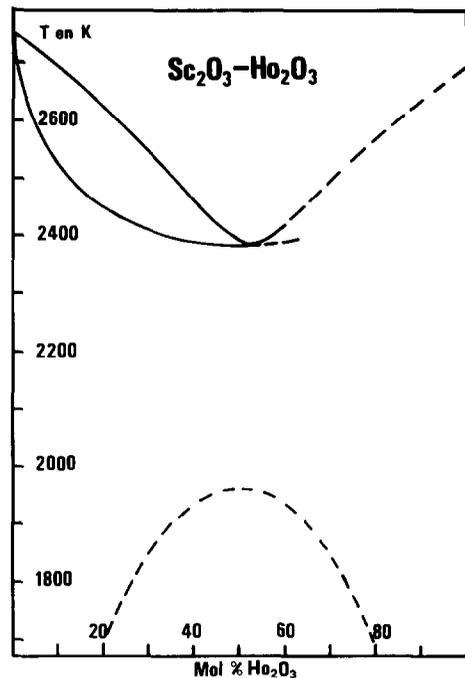


FIG. 3. Diagramme partiel calculé à partir de deux données expérimentales tirées du liquidus (équilibres $C \leftrightarrow L$).

La formation des solutions basées sur les variétés allotropiques hexagonale H et monoclinique B (cas de Ho_2O_3) (Fig. 2) constitue la seule limitation à haute température ($T > 2200^\circ\text{K}$) à une miscibilité totale sous la forme cubique C qui est la structure commune à tous ces oxydes à basse température. Le domaine d'existence de ces solutions (H et B), confirmé à très haute température (Figs. 2 et 4) n'excède pas 25 mol% Sc_2O_3 (solution H). L'ensemble des informations recueillies aussi bien par analyse thermique que par diffraction des rayons X à haute température nous ont conduit à faire la proposition d'un minimum dans les courbes d'équilibres solide C -solide H .

A plus basse température, une limitation de la miscibilité des oxydes concernés n'est observable que dans les deux systèmes formés à partir de Ho_2O_3 et Y_2O_3 (Figs. 2 et 4). Elle est associée à l'existence de deux phases intermédiaires dans chacun de ces systèmes.

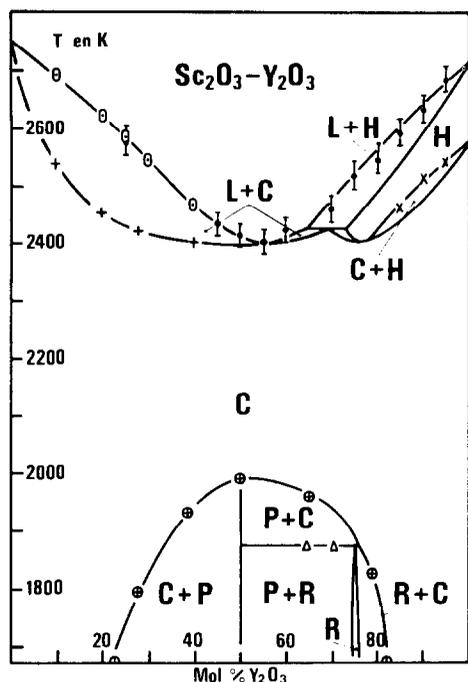


FIG. 4. Diagramme proposé pour le système $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ au vu de l'ensemble des résultats: I, analyse thermique— Δ , diffraction X à H.T.; \times , analyse thermique et diffraction X à H.T.; \oplus , diffraction X sur produits trempés; \circ , +, liquidus et solidus calculés (interpolation).

L'une de ces phases à une structure bien connue, de type pérovskite à déformation orthorhombique, avec pour formule générale LnScO_3 . Ces composés conservent sur tout leur domaine d'existence en température la même structure à déformation orthorhombique. Ils se transforment en une solution solide cubique aux environs de 2153°K pour HoScO_3 et 1973°K pour YScO_3 . Le diffractogramme de poudre enregistré à 2173°K permet d'observer la coexistence des interférences caractéristiques de ce composé et celles de la solution cubique en laquelle il se transforme. A cette température, les volumes moléculaires des deux phases en présence sont respectivement de 65,3 Å³ et 71,3 Å³.

La deuxième phase, de formule générale Ln_3ScO_6 a une structure rhomboédrique, groupe d'espace $R\bar{3}$. Il s'agit d'un composé nouveau dont nous avons étudié la structure

dans le cas de Ho_3ScO_6 par diffraction des rayons X (6) et des neutrons sur poudres. Nous avons ainsi pu montrer que la structure de ce composé dérive de la structure cubique de type Tl_2O_3 des oxydes composants. Les paramètres rhomboédriques déterminés à température ordinaire aussi bien pour Ho_3ScO_6 que Y_3ScO_6 sont: $a_R = 6566 \text{ \AA}$ et $\alpha_R = 92^\circ 16'$. Cette maille unitaire contient 2 groupements Ln_3ScO_6 . La structure rhomboédrique est conservée à température croissante, jusqu'à la température de décomposition de type péritectode qui se situe pour ces deux composés respectivement aux environs de 1973°K (Ho_3ScO_6) et 1873°K (Y_3ScO_6).

Des examens "in situ" à haute température, ainsi que l'analyse à température ambiante des produits trempés à partir d'équilibres réalisés à haute température nous ont permis de suivre précisément l'évolution des solubilités respectives de ces oxydes en fonction de la température. Du fait de l'important écart qui existe entre le paramètre cubique de l'oxyde de scandium (9,848 Å) et des oxydes d'holmium et d'yttrium (10,606 Å et 10,604 Å) une variation de 1 mole% en Sc_2O_3 de la solutions cubique se traduit en effet par une variation du paramètre de l'ordre de 0,010 Å. Cette variation est supérieure à la précision de la mesure sur le paramètre des solutions cubiques qui ne présentent pas d'écart notable à la loi de Végard. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau II.

TABLEAU II

VARIATION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DES MISCIBILITÉS RESPECTIVES ENREGISTRÉES ENTRE Sc_2O_3 ET LES SESQUIOXYDES D'HOLMIUM ET D'YTTRIUM^a

T (°K)	$\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$		$\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	
1673	84	17	78	19
1872	80	19	67	23
2073	70	30	complète	complète
2173	complète	complète	—	—

^a Valeurs exprimées en mole% Sc_2O_3 .

III. Equations d'équilibre et hypotheses de calcul

Les relations traduisant l'équilibre d'un constituant A (Sc_2O_3) ou B (Ln_2O_3) d'un système pseudo binaire $A-B$ entre la phase liquide et la phase solide, s'écrivent:

$$\overline{\Delta H}_{((A))} - T\overline{\Delta S}_{((A))} = \frac{\overline{\Delta H}_{\langle\langle A \rangle\rangle} - T\overline{\Delta S}_{\langle\langle A \rangle\rangle}}{(G_A^F)^T}, \quad (1)$$

$$\overline{\Delta H}_{((B))} - T\overline{\Delta S}_{((B))} = \frac{\overline{\Delta H}_{\langle\langle B \rangle\rangle} - T\overline{\Delta S}_{\langle\langle B \rangle\rangle}}{(\Delta G_B^F)^T}. \quad (2)$$

(()) liquide dans le mélange, ($\langle\langle \rangle\rangle$) solide dans le mélange, $\overline{\Delta H}$ et $\overline{\Delta S}$ enthalpie et entropie partielles de mélange, $(\Delta G_A^F)^T$ enthalpie libre de fusion de A pur, à la température T .

Nous avons admis que le modèle des solutions régulières était applicable aux solutions liquides et solides cubiques formées entre Sc_2O_3 et les oxydes de fin de série depuis Ho_2O_3 jusqu'à Lu_2O_3 et Y_2O_3 inclus. Nous n'avons par ailleurs, pas tenu compte de l'existence de transformations polymorphiques de l'oxyde de terre rare. Dans ces conditions les équations (1) et (2) s'écrivent:

$$\lambda^l [1 - x_{((A))}]^2 + RT \ln x_{((A))} = \frac{\lambda^s [1 - x_{\langle\langle A \rangle\rangle}]^2 + RT \ln x_{\langle\langle A \rangle\rangle}}{L_A/T_A} (T - T_A), \quad (3)$$

$$\lambda^l [x_{((A))}]^2 + RT \ln 1 - x_{((A))} = \frac{\lambda^s [x_{\langle\langle A \rangle\rangle}]^2 + RT \ln 1 - x_{\langle\langle A \rangle\rangle}}{L_B/T_B} (T - T_B). \quad (4)$$

T_A et T_B sont les températures de fusion, connues (7), des constituants purs; L_A et L_B sont les enthalpies de fusion des constituants purs sur lesquelles nous n'avons aucune donnée expérimentale. Nous avons donc été conduits à adopter une même valeur de l'entropie de fusion L_A/T_A ou L_B/T_B de tous ces constituants, hypothèse généralement admise pour des composés de même type structural (8). La valeur commune retenue est de 9 cal/mole $^\circ\text{K}$; c'est la valeur de l'entropie de fusion estimée pour Sc_2O_3 (9).

La résolution du système d'équation suivant déduit de (3) et (4) permet le calcul du

diagramme de solidification de systèmes à miscibilité totale du moins à haute température:

$$T = \frac{\lambda^l [1 - x_{((A))}]^2 - \lambda^s [1 - x_{\langle\langle A \rangle\rangle}]^2 + 9T_A}{9 + R \ln \frac{x_{\langle\langle A \rangle\rangle}}{x_{((A))}}}, \quad (5)$$

$$T = \frac{\lambda^l [x_{((A))}]^2 - \lambda^s [x_{\langle\langle A \rangle\rangle}]^2 + 9T_B}{9 + R \ln \frac{1 - x_{\langle\langle A \rangle\rangle}}{1 - x_{((A))}}}. \quad (6)$$

Les paramètres λ^l et λ^s , enthalpies de dissolution limite dans le mélange liquide et le mélange solide, sont déduits de l'expérience. Ils traduisent l'écart à l'idéalité des solutions.

IV. Résultats du calcul obtenus a partir de donnees experimentales

Compte tenu des approximations faites, les calcul ne peuvent rendre compte que de l'existence de solutions solides de structure

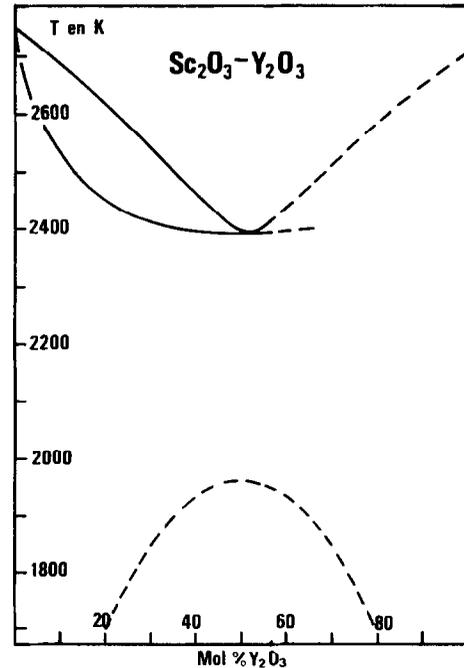


FIG. 5. Diagramme partiel calculé à partir de valeurs interpolées de λ^l et λ^s .

cubique C et des équilibres liquid solide $C\text{-}L$. La structure cubique C est celle de Sc_2O_3 jusqu'à la fusion et des oxydes de terres yttriques jusqu'à très haute température.

Grâce à deux données expérimentales, tirées du liquidus relatif à l'équilibre $C\text{-}L$, nous avons pu calculer par résolution du système d'équation (5) et (6) la valeur des paramètres λ^l et λ^s dans les systèmes à base de Ho_2O_3 , Er_2O_3 et Yb_2O_3 . Les données prises en compte sont les températures de début de solidification de deux mélanges, riches en Sc_2O_3 , de composition $x_{((A))}$ connues.

Les résultats de ces calculs rassemblés au Tableau I, montrent que les écarts à l'idéalité sont faibles, négatifs pour les solutions liquides et positifs pour les solutions solides cubiques. Une valeur négative de la différence $\lambda^l - \lambda^s$ implique un diagramme à deux fuseaux et minimum de solidification. Une valeur positive de λ^s suppose l'existence d'une lacune de miscibilité dans le solide pour des températures inférieures à la température critique donnée par:

$$T_C = \lambda^s / 2R.$$

La miscibilité est nécessairement limitée à basse température, indépendamment de l'existence de phases intermédiaires, et non complète à toute température ainsi que l'indiquaient de précédents travaux (10 et 11).

Les limites de la lacune de miscibilité à toute température T (Figs. 3 et 5) sont déduites des courbes de variation de l'enthalpie libre de la réaction de mélange en fonction de la composition donnée par:

$$\Delta G_M = \lambda^s x (1 - x) + RT [x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)]. \quad (7)$$

Les diagrammes de solidification calculés à l'aide des valeurs λ^l et λ^s rendent compte de manière satisfaisante de l'expérience ainsi que l'on peut en juger par les résultats obtenus pour les systèmes $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ (Figs. 2 et 3) et $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ (Fig. 6). Ces calculs nous permettent de préciser la solidus dont la détermination expérimentale est généralement très imprécise.

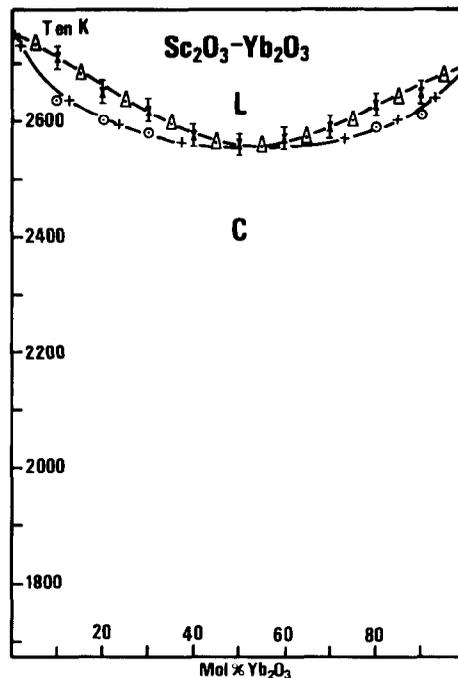


FIG. 6. Diagramme de phases du système $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$. Données de l'expérience I, O et du calcul A, +.

V Prevision des diagrammes

Des valeurs de λ^l et λ^s calculés à partir de l'expérience pour les systèmes à base de Ho_2O_3 , Er_2O_3 et Yb_2O_3 , nous avons déduit, par interpolation, une valeur de ces paramètres pour les systèmes voisins à base de Y_2O_3 , Tm_2O_3 et Lu_2O_3 . Nous avons admis pour cela l'hypothèse d'une variation linéaire des propriétés de mélange dans les solutions en fonction du paramètre cubique de l'oxyde de terre rare. La validité de cette interpolation a été vérifiée entre les systèmes $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ et $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ sur le système $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ (Tableau III). L'excellent accord observé entre les valeurs expérimentales et calculées à partir de l'expérience ainsi que par interpolation nous permet d'avancer une prévision de diagramme pour les systèmes à base de Y_2O_3 (Fig. 5), Tm_2O_3 et Lu_2O_3 (Fig. 7).

Ces prévisions sont confirmées par l'expérience quant à une limitation de la miscibilité dans le solide pour le système $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$

TABLEAU III

CONCENTRATIONS EN Sc_2O_3 DU SOLIDE, $x_{\langle(A)\rangle}$, ET DU LIQUIDE, $x_{(A)}$, EN ÉQUILIBRE À LA TEMPÉRATURE T DANS LE SYSTÈME $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$, CALCULÉES À L'AIDE DES PARAMÈTRES λ^l ET λ^s DÉTERMINÉS À PARTIR DE L'EXPÉRIENCE (E) ET PAR INTERPOLATION (I)

$x_{(A)} \text{Sc}_2\text{O}_3$	T (obs) $\pm 20^\circ\text{K}$	Calculé (E)		Calculé (I)	
		$x_{\langle(A)\rangle} \text{Sc}_2\text{O}_3$	T ($^\circ\text{K}$)	$x_{\langle(A)\rangle} \text{Sc}_2\text{O}_3$	T ($^\circ\text{K}$)
1	2753	1	2753	1	2753
0,95		0,991	2726	0,992	2726
0,90		0,980	2697	0,981	2697
0,85	2653	0,967	2666	0,968	2665
0,80		0,950	2634	0,952	2633
0,75	2593	0,927	2600	0,931	2599
0,70		0,897	2566	0,902	2564
0,65	2528	0,856	2532	0,863	2530
0,60	2493	0,797	2500	0,806	2497
0,55	2488	0,705	2472	0,716	2468
0,50	2463	0,563	2455	0,569	2449
minimum		0,474	2453	0,475	2447
0,45	2453	0,392	2454	0,384	2449
0,40	2458	0,262	2470	0,253	2466
0,30	2483	0,126	2524	0,120	2523
0,20	2558	0,060	2586	0,059	2585
0,10	2633	0,023	2645	0,023	2645
0	2698	0	2698	0	2698

Calculé (E): $\lambda^l = -3,9$ Kcal/mole $\lambda^s = 5,9$ Kcal/mole
 Calculé (I): $\lambda^l = -3,8$ Kcal/mole $\lambda^s = 6,2$ Kcal/mole

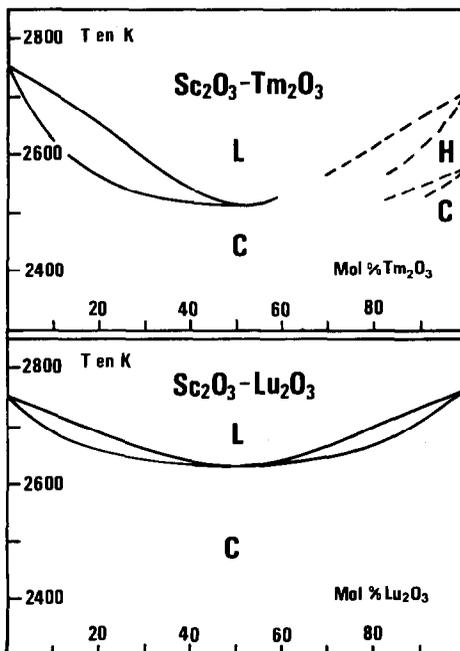


FIG. 7. Prédiction du diagramme de phase des systèmes $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Lu}_2\text{O}_3$ et $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Tm}_2\text{O}_3$.

dans le domaine de température exploré, $T > 1400^\circ\text{C}$ (Fig. 4) ainsi que sur les valeurs de la température et de la composition du minimum de solidification de ce système (Tableau I).

L'évolution en sens inverse de la température du minimum de solidification et de la température critique de la lacune de miscibilité indique une diminution importante du domaine d'existence en température de la solutions solide cubique. Elle permet de prévoir une limitation à toute température de la miscibilité des oxydes de terres rares, à partir de Dy_2O_3 jusqu'à La_2O_3 , dans Sc_2O_3 , indépendamment des considérations basées sur la structure cristalline et le polymorphisme de ces oxydes. L'expérience confirme cette prévision: le système $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ présente un diagramme de solidification à deux eutectiques (2).

Conclusion

Nouse avons montré l'apport très important du calcul, dans l'approximation des solutions

régulières, à l'étude d'une série de diagrammes en l'occurrence celle des système $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$. Ces calculs, basés sur un nombre très limité de données expérimentales, nous ont en effet, permis de préciser les diagrammes de solidification de certains de ces systèmes et dans une certain mesure l'évolution des miscibilités respectives des oxydes composants. Ils montrent que les solutions cubiques et liquides se font avec de faibles chaleurs de mélange et que l'écart à l'idéalité est positif pour le solide et négatif pour le liquide.

Remerciements

Ce travail a bénéficié des moyens de calcul du laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie Métallurgiques de Grenoble (France). Les auteurs remercient Monsieur I. Ansara, Maître de Recherche au C.N.R.S. dans ce laboratoire, pour sa collaboration bénévole à cette étude.

Bibliographie

1. J. M. BADIE ET J. P. TRAVERSE, Colloque International sur les Méthodes analytiques par rayonnement X , CGR, Nice (1974).
2. J. M. BADIE, Thèse CNRS, N° AO 13 222, I.N.P., Toulouse (Oct. 76).
3. M. FOEX, *Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract.* **3**, 309 (1966).
4. J. M. BADIE, Workshop on Application of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics, Nat. Bur. Stand., Gaithersburg, M. (10–12 Jan. 1977).
5. M. FOEX ET J. P. TRAVERSE, *Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract.* **3**, 429 (1966).
6. J. M. BADIE, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **277**, 1365 (1973).
7. J. P. COUTURES, R. VERGES, ET M. FOEX, *Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract.* **12**, 181–185 (1975).
8. O. KUBASCHEWSKI ET E. EVANS, "La Thermochimie en Métallurgie," Gauthier-Villars, Paris (1964).
9. Handbook of Chemistry on Physics, 55° éd. CRS Press (1974–1975).
10. S. J. SCHNEIDER, R. S. ROTH, ET J. L. WARING, *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A* **65**, 345 (1961).
11. W. TRZEBIATOWSKI ET R. HORYN, *Bull. Acad. Pol. Sci.* **13**, 311 (1965).