

REPRESENTATION $T-V-x$ DES SYSTEMES BINAIRES A TENSION DE VAPEUR NON NEGLIGEABLE

III. — Etude expérimentale par ATD du système NdAs—As

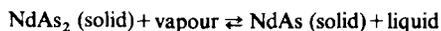
J. C. Rouland, C. Souleau et R. Ceolin

LABORATOIRE DE CHIMIE MINÉRALE II FACULTÉ DE PHARMACIE,
RUE J. B. CLÉMENT-F 92290 CHATENAY-MALABRY, FRANCE

(Reçu le 14 Mai 1985)

The effect of the variable V/m on the appearance of DTA endotherms has been used to obtain quantitative data on the $T-V-x$ representation of the NdAs—As system.

The peritectic reaction is



at 1185 K. At this temperature, the four phases set up a quadrangle in the $V/m-x$ plane. The sides of this quadrangle have been defined by experiment: the vapour phase is composed of 87 mol % As and its V/m value is $12.2 \text{ mm}^3 \text{ mg}^{-1}$. The peritectic liquid is composed of 87 mol % As. The eutectic equilibrium at 1080 K appears to be



It sets up a triangle, inside which the liquid phase is placed. The vapour phase is composed of 100 mol % As, and its V/m value is $10 \text{ mm}^3 \text{ mg}^{-1}$. The eutectic liquid is composed of 90 mol % As.

Three polythermal sections of the NdAs—As binary system are described for a constant volume.

L'influence de la variable V/m (volume massique) sur l'aspect des endothermes d'ATD a été utilisée pour apporter des données quantitatives sur la représentation $T-V-x$ du système NdAs—As.

La décomposition péritectique de NdAs_2 est décrite par la réaction NdAs_2 solide + vapeur \rightleftharpoons NdAs solide + liquide à 1185 K. A cette température, les quatre phases forment, dans le plan $V/m-x$, un quadrilatère dont les côtés sont expérimentalement délimités: la vapeur est définie par $x_{\text{As}} = 0,97$, $V/m = 12,2 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ et le liquide péritectique par $x_{\text{As}} = 0,87$. L'équilibre eutectique observé à 1080 K, NdAs_2 solide + As solide + vapeur \rightleftharpoons liquide, est décrit dans le plan $V/m-x$ par un triangle à l'intérieur duquel est situé le liquide: la vapeur est définie par $x_{\text{As}} = 1$, $V/m = 10 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ et le liquide eutectique par

$x_{As} = 0,90$. Trois sections polythermiques isochores du binaire NdAs–As sont décrites.

La microanalyse par spectrométrie de rayons X complète et confirme les résultats obtenus par ATD.

Dans deux précédents articles [1, 2], nous avons envisagé l'étude théorique des systèmes binaires à tension de vapeur non négligeable dans l'espace $T-V-x$, et nous avons étudié, dans le cas du système NdAs–As, l'influence de la variable V/m (volume massique) sur l'aspect des endothermes obtenus par ATD.

Nous complétons ici cette étude en établissant le diagramme complet du système NdAs–As à partir de l'étude expérimentale par ATD et de microanalyse par spectrométrie de rayons X .

I. Délimitation du plan d'invariance péritectique

A. Côté NdAs– V_2 (Fig. 1)

Comme nous l'avons montré dans la deuxième partie de ce travail [2], la température des sommets des endothermes de type « liquidus » augmente, lorsque V/m diminue, jusqu'à l'établissement d'un équilibre invariant. En conséquence, les courbes $T(\text{liquidus}) = f(V/m)$ peuvent, pour une valeur donnée de la composition de l'échantillon, indiquer la valeur de V/m pour laquelle le plan d'invariance est atteint, donc permettre de connaître les coordonnées $(V/m, x)$ d'une série de points dont l'alignement forme un côté du polygone d'invariance.

Cette méthode a été utilisée sur des échantillons contenant moins de 60 mol % d'arsenic. Au-delà de cette composition, une seconde méthode a été utilisée, basée sur la variation des surfaces des endothermes correspondant aux invariants. La valeur de V/m pour laquelle la surface de l'endotherme s'annule, pour un échantillon de composition donnée, correspond à la limite du plan d'invariance. Plusieurs compositions ont été ainsi étudiées et les résultats obtenus sont portés sur la Fig. 1.

B. Diagonale NdAs₂– V_2 (Fig. 1)

La diagonale NdAs₂– V_2 a été tracée en portant les points correspondant aux maxima observés sur les courbes $S = f(V/m)$, pour des compositions données.

C. Côtés NdAs₂– L_2 et L_2 – V_2 (Fig. 1)

Il était beaucoup plus difficile d'avoir accès aux côtés NdAs₂– L_2 et L_2 – V_2 du polygone car cela nécessitait de travailler avec de faibles valeurs de V/m pour le

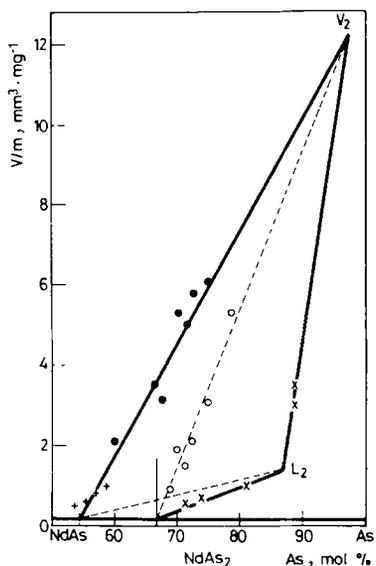


Fig. 1 Plan d'invariance correspondant à la transformation péritectique ($T = 1185 \text{ K}$)

- + Points obtenus à partir des courbes température de liquidus versus volume massique.
- Points obtenus par extrapolation à $S=0$ (pour les grandes valeurs de V/m) des courbes surface d'endotherme vs. volume massique.
- Points correspondant aux maxima des courbes surface d'endotherme vs. volume massique
- × Points obtenus par extrapolation à $S = 0$ (pour les faibles valeurs de V/m) des courbes surface d'endotherme vs. volume massique

premier, et en raison de l'angle fermé entre l'axe V/m et la droite $L_2 - V_2$ pour le second. De même que pour $\text{NdAs} - V_2$, $\text{NdAs}_2 - L_2$ peut être obtenu par extrapolation des courbes $S = f(V/m)$ pour $S = 0$, mais, cette fois-ci, pour des valeurs de V/m très faibles. La délimitation de ces deux côtés du quadrilatère est donc moins précise que celle du côté $\text{NdAs} - V_2$.

D. Analyse des résultats

1) Notons que l'existence d'un changement de pente correspondant à l'intersection avec la diagonale $\text{NdAs}_2 - L_2$ limite la précision de toute extrapolation à $S = 0$, pour les faibles valeurs de V/m , étant donné l'intervalle très restreint des valeurs de V/m accessibles à l'expérience.

2) Les données se rapportant aux droites $\text{NdAs} - V_2$ et $\text{NdAs}_2 - V_2$ nous ont paru suffisamment nombreuses pour tenter la construction de ces droites par une régression linéaire. Pour $\text{NdAs} - V_2$, on obtient une droite de la forme :

$$V/m = 0,282 \cdot x - 15,199 \quad (r = 0,975) \quad [1]$$

et pour $\text{NdAs}_2 - V_2$,

$$V/m = 0,400 \cdot x - 26,669 \quad (r = 0,967) \quad [2]$$

x étant le pourcentage molaire de l'arsenic.

Le volume massique des trois solides As, NdAs_2 et NdAs étant proche de $0,2 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ [2], on peut constater que la droite [1] passe par $x = 54,6 \text{ mol \% As}$ pour $V/m = 0,2$. Ceci peut s'expliquer par l'existence d'une solution solide s'étendant, à la température de l'invariant, entre NdAs et NdAs_{1+x} ($x = 0,08$).

La droite de régression [2] donne pour $V/m = 0,2$, une valeur de x égale à 67%, donc très voisine de celle de la composition NdAs_2 . Cependant, ceci n'exclut pas la possibilité de l'existence d'une solution solide car nous nous situons ici à la température de péritexie de NdAs_2 qui survient, par définition, pour une composition unique de cette phase. Cette solution solide peut exister mais sa présence n'est pas indispensable pour expliquer l'aspect de ce type de diagramme.

Cette construction nous permet également de connaître la composition de la phase vapeur à l'équilibre péritectique puisque le point figuratif de cette phase vapeur se situe à l'intersection des deux droites [1] et [2]. Le point d'intersection est V_2 de coordonnées:

$$x = 97,2 \text{ mol \% As} \quad \text{et} \quad V/m = 12,2 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}.$$

La composition de la vapeur à l'équilibre péritectique est donc d'environ 97 mol % As + 3 mol % Nd, ce qui signifie que la vapeur à l'invariant est presque dégénérée sur l'arsenic.

II. Délimitation du plan d'invariance eutectique (Fig. 2)

Les résultats obtenus grâce aux différentes méthodes sont portés sur la Fig. 2. Ils nous ont permis de tracer la côté $\text{NdAs}_2 - V_3$ du triangle d'invariance. La droite de régression obtenue est de la forme:

$$V/m = 0,198 \cdot x - 12,358 \quad (r = 0,916),$$

ce qui donne, pour $V/m = 0,2$, $x = 63,3 \text{ mol \% As}$, soit une composition plus riche en Nd que NdAs_2 . Nous avons pensé qu'il était plus cohérent de tracer cette droite à partir de NdAs_2 .

Nous n'avons pas pu délimiter le côté $\text{As} - V_3$ du triangle d'invariance. La raison en est probablement que ce côté est l'aboutissement, à la température de l'eutexie, d'une surface réglée sensiblement parallèle au plan $T - V/m$. Dans ces conditions, la

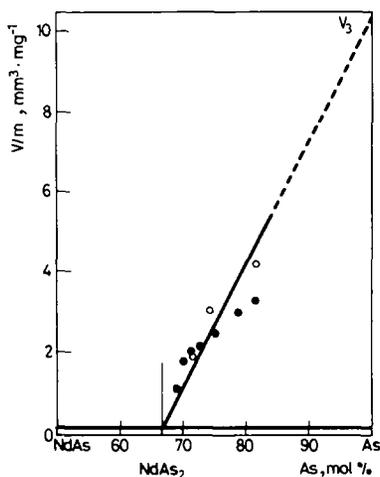


Fig. 2 Côté NdAs_2 -vapeur V_3 du triangle d'invariance correspondant à la transformation eutectique $\text{NdAs}-\text{As}-V_3$ ($T = 1080 \text{ K}$)

- Points obtenus à l'aide des courbes température de liquidus vs. volume massique.
- Points obtenus par extrapolation à surface d'endotherme nulle des courbes surface d'endotherme versus volume massique

phase vapeur à l'équilibre eutectique doit être composée presque uniquement d'arsenic et, d'après la figure 3, posséder un volume massique égal à $10,2 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ (la droite de régression donnerait $V/m = 7,50$).

III. Discussion

A. Evolution des courbes CC' et DD'

Le diagramme de la Fig. 3, établi pour $1,8 < V/m < 2,4$, a déjà été présenté [2]. Afin de connaître l'évolution des invariants et des courbes de liquidus avec V/m , nous avons construit ce même diagramme pour des valeurs de V/m supérieures (Fig. 4) et inférieures (Fig. 5).

La comparaison des Figs 3, 4 et 5 montre bien l'évolution des deux paliers d'invariance et celle des courbes BB' , CC' et DD' .

Si l'on se réfère aux Fig. théoriques 6 et 7 qui montrent l'évolution des surfaces réglées issues de NdAs_2 et s'appuyant sur les vaporus $V_2V'_2$ et $V_3V'_3$, on note que, étant donné la direction (prévisible grâce à nos coupes isochores) prise par les courbes $V_2V'_2$ et $V_3V'_3$, les deux surfaces réglées $\text{NdAs}_2 - V_2V'_2$ et $\text{NdAs}_2 - V_3V'_3$ s'étendent dans la région riche en NdAs aux basses températures. Pour chacune de ces surfaces, il existe une température pour laquelle la ligne de conjugaison NdAs_2 -

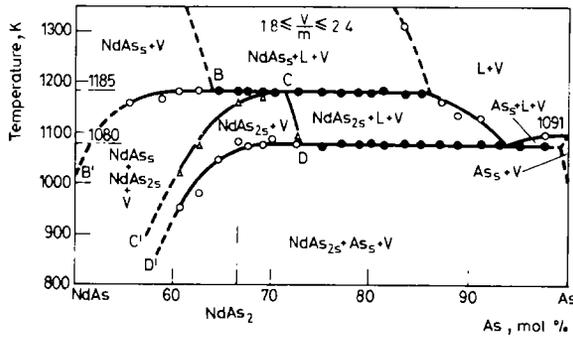


Fig. 3 Section à $V/m \approx 2 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ de la représentation $T-x-V/m$ du diagramme de phases NdAs-As.

- Accidents de type « liquidus ».
- Accidents de type « invariant ».
- △ Début de pic de péritexie ou de liquidus

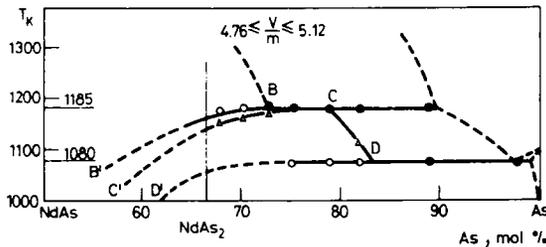


Fig. 4 Section pour $V/m \approx 5 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ de la représentation $T-x-V/m$ du diagramme de phases NdAs-As.

- Accidents de type « liquidus ».
- Accidents de type « invariant ».
- △ Début de pic de péritexie ou de liquidus

vaporus est parallèle à l'axe V/m . En conséquence, toute section isochore, quel que soit V/m , doit couper la surface réglée en un point de cette droite pour la composition NdAs_2 . Pour cette composition (ou une composition voisine s'il y avait solution solide) les courbes CC' et DD' (Figs 3, 4 et 5) sont donc interceptées à une même température quel que soit V/m .

Ceci implique que ces courbes aient une pente très faible à proximité des deux plans d'invariance et montre la difficulté qu'il y a à préciser le début de l'équilibre invariant. C'est ce que nous observons sur les trois diagrammes.

B. Domaine biphasé NdAs_2 -vapeur

Le domaine limité par les courbes CC' , CD et DD' sur les diagrammes isochores est donc un domaine biphasé ($\text{NdAs}_2 + V$) compris, dans l'espace $T-x-V/m$,

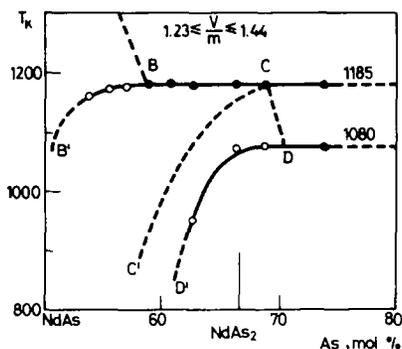


Fig. 5 Section pour $V/m \approx 1,3 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ de la représentation $T-x-V/m$ du diagramme de phases NdAs-As.

- Accidents de type « liquidus ».
- Accidents de type « invariant »

entre les trois surfaces réglées suivantes: $\text{NdAs}_2 - V_2V'_2$, $\text{NdAs}_2 - V_2V_3$ et $\text{NdAs}_2 - V_3V'_3$.

Au vu d'une des sections isochores, on serait tenté d'admettre l'existence d'un domaine d'homogénéité autour de NdAs_2 , puisque le point C est décalé par rapport à la composition NdAs_2 et puisque les courbes CC' et DD' s'éloignent de cette composition. Le domaine ($\text{NdAs}_2 + \text{vapeur}$) décrit sur les Figs 3, 4 et 5 deviendrait alors (solution solide + vapeur) et rien ne serait modifié dans l'aspect du diagramme. Si l'existence d'un domaine d'homogénéité n'est pas exclue, elle n'est

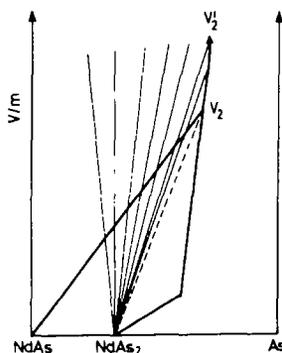


Fig. 6 Explication de l'aspect des courbes CC' des figures 4, 5 et 6. Le début presque horizontal (du côté du plan d'invariance péritectique) des courbes CC' peut s'expliquer si l'on considère que la courbe de vapeurs $V_2 - V'_2$ va dans le sens des faibles concentrations en As. Chaque ligne de conjugaison correspond à une température T . Pour une valeur de la composition correspondant à NdAs_2 , la température atteinte sur CC' sera donc toujours la même quel que soit V/m . La partie quasi-horizontale de la courbe CC' sera d'autant plus importante que le volume massique sera grand

cependant pas indispensable. En effet (Figs 3, 4. et 5), le pont C se déplace vers NdAs_2 à mesure que V/m diminue, puisque son lieu géométrique est précisément la droite $\text{NdAs}_2 - V_2$. D'autre part, au delà de la composition NdAs_2 , dans la région riche en NdAs , il semble que la pente des courbes CC' et DD' soit de plus en plus forte à mesure que V/m diminue. Si ces deux courbes tendent vers la verticale NdAs_2 lorsque le volume massique atteint la valeur de celui du diarséniure, la présence d'une solution solide est alors exclue.

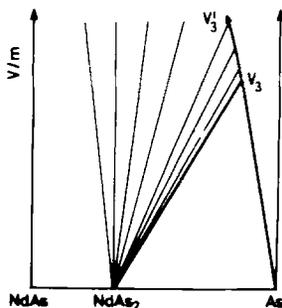


Fig. 7 L'explication de l'aspect horizontal des courbes DD' , dans la région du plan d'invariance eutectique, est identique à celle qui a été donnée sur la Fig. 6 pour la courbe CC' . Pour la composition correspondant à NdAs_2 , il existe une ligne de conjugaison NdAs_2 -vapeur parallèle à l'axe des volumes massiques. Le long de cette ligne, la température reste constante par définition

Ce type d'arrangement des phases solides et vapeurs peut être généralisé à d'autres systèmes et ce sont probablement des domaines biphasés tels que ceux que nous venons de rencontrer dans ce diagramme ($\text{NdAs}_2 + V$ et $\text{NdAs} + V$) qui ont parfois fait croire à l'existence de solutions solides que l'analyse radiocristallographique n'a pu confirmer ou dont elle a réduit sensiblement le domaine d'existence supposé.

C. Calcul des tensions de vapeur à l'équilibre péritectique et à l'équilibre eutectique

À l'occasion d'un précédent travail [3], nous avons déterminé le volume massique de la vapeur de l'arsenic à la température de son point triple (1091 K) et nous avons montré que le résultat s'accordait avec l'hypothèse d'une vapeur assimilée au gaz parfait et formée de molécules tétraatomiques. En conservant cette hypothèse pour une vapeur binaire constituée par de l'arsenic pratiquement pur, la pression de vapeur, calculée à l'équilibre péritectique ($T = 1185$ K), est de l'ordre de $2,7 \cdot 10^6$ Pa (27 atm), sachant que cette vapeur occupe un volume de $12,2 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$. De la même manière, on calcule, pour l'équilibre eutectique ($T = 1081$ K et $(V/m)_{\text{vapeur}} = 10 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$), une pression de vapeur dont la valeur est de l'ordre de $30 \cdot 10^5$ Pa (30 atm).

IV. Analyse par microsonde électronique

Afin d'obtenir des valeurs expérimentales des compositions des différentes phases participant aux équilibres, nous avons trempé les échantillons à partir des températures auxquelles coexistent ces phases. Puis, après avoir séparé, dans la mesure du possible, ces différentes phases, nous les avons analysées par microsonde électronique.

A. Trempe

Lorsque, à température suffisamment élevée, solide, liquide et vapeur sont en équilibre dans une ampoule en verre de silice, il faut, pour connaître leurs compositions, pouvoir, en tout premier lieu, séparer ces phases. Nous avons tenté cette séparation en trempant les échantillons à partir de la température choisie. Nous n'empêchons pas, au cours de la trempe, certaines réactions, telles les réactions eutectiques, d'avoir lieu au sein de chaque phase, mais nous pouvons empêcher ces phases de se mélanger. L'effet de densité peut permettre de séparer solide et liquide à la base de l'ampoule (culot). Mais, si la tension de vapeur dans l'ampoule, au moment de la trempe, est suffisante, nous pouvons surtout séparer la phase vapeur. En effet, celle-ci aura tendance à se condenser en premier lieu sur la paroi froide de l'ampoule.

Cette méthode de séparation peut être améliorée en formant, dans la partie supérieure de l'ampoule, un réservoir séparé du compartiment principal par un fin canal par lequel la vapeur seule peut pénétrer et qui évite toute projection de liquide qui viendrait se mêler à la vapeur au moment de la trempe. Le cas particulier suivant est extrêmement favorable à l'isolement de la phase vapeur.

Afin d'en diminuer le volume interne, les ampoules que nous utilisons sont, dans la majorité des cas, rétrécies. Ce rétrécissement est obtenu par fusion de la partie supérieure de l'ampoule. La paroi se referme donc sur elle-même sous l'action de la pression atmosphérique et l'on obtient une ampoule qui a une forme telle que celle qui est schématisée sur la figure 8. Or, il arrive assez fréquemment qu'un fin canal subsiste et reste en communication avec le compartiment résiduel de l'ampoule. La



Fig. 8 Schéma montrant, en coupe, un fin canal, forme dans la partie scellée (hachurée) de l'ampoule de silice, dans lequel vient se condenser la vapeur au moment de la trempe

vapeur peut donc s'infiltrer dans ce capillaire et s'y condenser, lors de la trempe, sans qu'il puisse y avoir d'interactions avec des projections liquides. Les différentes phases étant séparées, leur analyse, à l'état solide, permet de savoir quelle était leur composition au moment de la trempe. Cette analyse est effectuée à l'aide d'une microsonde électronique (sonde de CASTAING).

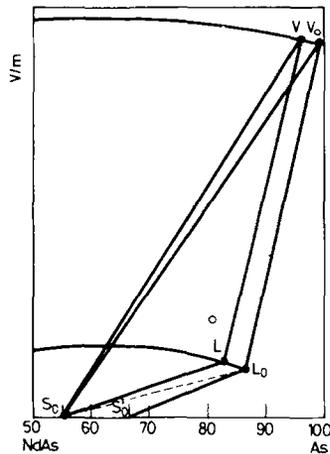


Fig. 9 Composition de l'échantillon trempé à partir de 1203 K. Cet échantillon est situé dans le plan S_0-L-V .

B. Equilibre péritectique

L'échantillon étudié est caractérisé par les paramètres suivants : $V/m = 2,04 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$, composition = 81,5 mol % As, température de trempe = 1203 K (légèrement supérieure à la température de la péritexie).

L'échantillon trempé à 1203 K se trouve donc initialement constitué de NdAs solide, de liquide et de vapeur (Fig. 4.)

Au moment de la trempe, la vapeur se condense sur la paroi froide de l'ampoule de silice. La phase liquide reste au fond de l'ampoule où elle est en contact avec la phase solide. Les compositions des deux phases liquide et vapeur doivent donc être celles des points V et L de la Fig. 9.

Comme la température de la trempe est très proche de celle du plan de péritexie ($L_0V_0S_0$), les compositions de V et L doivent être très voisines de celles de V_0 et L_0 . La composition du solide, en tenant compte de l'existence d'une solution solide, doit être plus proche encore de S_0 .

Résultats de l'analyse

L'analyse des gouttelettes condensées sur la paroi de l'ampoule nous a donné des résultats allant de 99,9 à 100% d'arsenic. La vapeur est donc dégénérée sur l'arsenic (la construction du plan d'invariance à l'aide des résultats d'ATD donnait une vapeur constituée de 97 mol % As).

L'examen du culot, en microscopie électronique à balayage et en microscopie classique, ne nous a pas permis de séparer les deux phases liquide et solide. Son analyse conduit à une composition comprise entre 55 et 60 mol % As. Or, d'après la construction graphique de la figure 1, la composition du solide serait de 54 mol % As. L'écart entre ces deux valeurs, outre l'imprécision, difficile à évaluer, de la construction graphique, peut être attribuée à la présence, dans le fond de l'ampoule, de solide et de liquide mal séparés.

En revanche, la composition du liquide nous a été donnée, indirectement, avec une bonne précision. En effet, à 1203 K, au moment de la trempe, on peut considérer qu'il existe, à l'intérieur de l'ampoule, des projections de gouttelettes liquides qui vont se condenser, avec la vapeur, sur la paroi froide. C'est pour cette raison que nous avons pu observer, au microscope électronique à balayage, des images telles que celle qui est présentée sur la Fig. 10, où l'on voit, au milieu d'une matrice homogène, une gouttelette constituée de dendrites étroites ayant tendance à s'aligner dans une même direction. La photographie 10 c est une image X , montrant la répartition du néodyme dans ce champ et indiquant que la matrice est de l'arsenic pratiquement pur (99,9 à 100 mol % As à l'analyse).

L'analyse de ces gouttelettes a été faite en sonde défocalisée afin de connaître la composition globale de ce domaine hétérogène. Huit analyses, effectuées en différents points, ont donné les résultats suivants: 86,4-85,0-88,8-88,0-83,7-87,4-86,7-88,2, soit une moyenne d'environ 86,8 mol % As. Cette composition est donc celle de la phase liquide sans qu'il y ait d'interférence possible avec la phase solide. Elle corrobore le résultat obtenu en considérant la position du point L_2 du plan d'invariance construit sur la figure 1 grâce aux courbes D'ATD.

C. Equilibre eutectique

En appliquant la même méthode, nous avons analysé un échantillon défini par les paramètres suivants: $V/m = 2,09 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$, composition = 88,75 mol % As, température de trempe = 1100 K.

Cet échantillon se situe donc, au moment de la trempe, dans le domaine (NdAs₂ solide + liquide + vapeur) (Fig. 3).

L'analyse de la phase vapeur condensée sur la paroi de l'ampoule a donné 100 mol % As. L'analyse du liquide déposé au fond de l'ampoule a donné des résultats montrant une certaine hétérogénéité du liquide trempé due probablement

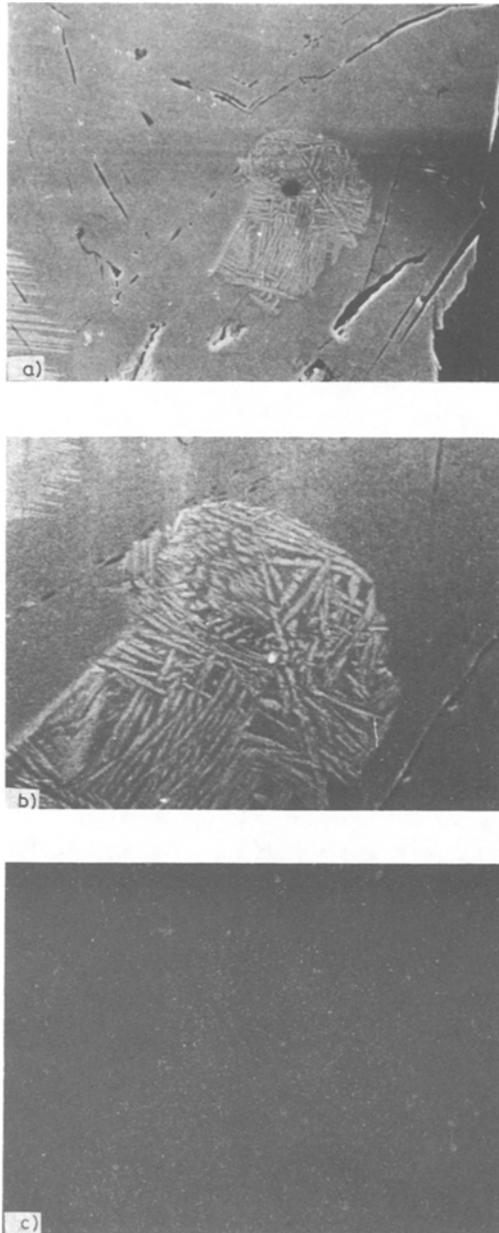


Fig. 10 Images, en microscopie électronique à balayage, d'un échantillon contenant 80 mol% As. Une gouttelette liquide, plus riche en Nd, s'est condensée au milieu de la phase vapeur composée d'As pur. a) $G = 800$, b) $G = 1600$, c) Image X du néodyme

à la présence d'inclusions solides dans le domaine liquide : 87,9-88,9-88,3-89,6-93,0-94,3, soit une moyenne d'environ 90 mol % As, ce qui correspond à une teneur en arsenic plus importante que celle du liquide péritectique.

Conclusion

L'étude du système NdAs – As nous a montré l'importance considérable de la phase vapeur dans l'établissement des équilibres.

La description du système dans l'espace $T-x-V/m$ a permis de mettre son rôle en évidence, et les résultats d'ATD, ininterprétables dans un espace $T-x$ où la phase vapeur serait ignorée, ont ainsi pu prendre toute leur signification.

Il nous est apparu que des domaines qui pouvaient être a priori considérés comme des domaines d'homogénéité étaient en réalité des domaines biphasés (solide + vapeur). D'autre part, nous avons pu observer que, dans de tels systèmes, les composés définis à fusion non congruente n'apparaissaient pas de la manière classique, pour une composition donnée, mais sous la forme d'un domaine biphasé (solide + vapeur) dont les dimensions et la position sur l'axe des compositions dépendaient de la variable V/m .

Cette étude, effectuée essentiellement en s'appuyant sur les résultats d'ATD, a été complétée par des analyses avec la microsonde électronique. Les différentes phases à l'équilibre, séparées lors de la montée en température et solidifiées lors de la trempe, ont ainsi pu être analysées.

Cette dernière méthode d'analyse a été étendue à l'étude d'autres systèmes As – X que nous présenterons ultérieurement.

Bibliographie

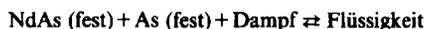
1. J. C. Rouland, C. Souleau and R. Ceolin, J. Thermal Anal., 30 (1985) 429.
2. J. C. Rouland, C. Souleau and R. Ceolin, J. Thermal Anal., 30 (1985) 1081.
3. J. C. Rouland, R. Ceolin, C. Souleau and P. Khodadad, J. Thermal Anal., 23 (1982) 143.

Zusammenfassung — Quantitative Daten über die $T-V-x$ -Darstellung des Systems NdAs – As wurden aus dem Einfluß der Variablen V/m auf das Auftreten von endothermen DTA-Peaks abgeleitet. Die peritektische Reaktion bei 1185 K ist



Bei dieser Temperatur bilden die vier Phasen in der $V/m-x$ -Ebene ein Viereck. Die Seiten dieses Vierecks wurden experimentell definiert: die Dampfphase besteht zu 87 Mol-% aus As und ihr V/m -

Wert ist $12,2 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$. Die peritektische Flüssigkeit enthält 87 Mol-% As. Das eutektische Gleichgewicht bei 1080 K scheint



zu sein. Es bildet ein Dreieck, daß die Flüssigkeit umschließt. Die Dampfphase besteht zu 100% aus As, ihr V/m -Wert ist $10 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$. Die eutektische Flüssigkeit enthält 90 Mol-% As. Drei polythermische Teile des binären Systems NdAs—As werden für konstantes Volumen beschrieben.

Резюме — Влияние переменных значений V/m на вид ДТА-эндотерм обсуждено с целью получения количественных данных для построения диаграмм $T-V-x$ для системы NdAs—As. При 1185 К протекает перитектическая реакция $\text{NdAs}_2(\text{тв.}) + \text{газ.} \rightleftharpoons \text{NdAs}(\text{тв.}) + \text{жидкая фаза}$. При этой температуре четыре фазы составляют четырехугольник в плоскости $V/m-x$. Стороны четырехугольника определяются экспериментально: газовая фаза составляет 87 мольных % мышьяка и ее V/m значение равно $12,2 \text{ мм}^3/\text{мг}$. Перитектическая жидкость составляет 87 мольных % мышьяка. При температуре 1080 К имеется эвтектическое равновесие типа $\text{NdAs}(\text{тв.}) + \text{As}(\text{тв.}) + \text{газ.} \rightleftharpoons \text{жидкая фаза}$, составляющее треугольник, внутри которого расположена жидкая фаза. Газообразная фаза состоит из 100 мольных % мышьяка и ее значение V/m составляет $10 \text{ мм}^3/\text{мг}$. Эвтектическая жидкость состоит из 90 мольных % мышьяка. При постоянном объеме описаны три политермические секции двойной системы NdAs—As.