

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

**II.-Influence du volume massique sur les courbes d'ATD
lors de l'étude du système NdAs-As.**

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

LABORATOIRE DE CHIMIE MINERALE II, FACULTE DE PHARMACIE
RUE J. B. CLEMENT — F92290 CHATENAY-MALABRY, FRANCE

(Reçu le 25 janvier 1985)

A description of the phase diagram of the NdAs-As system is given for an approximately constant value of the specific volume V/m . The influence of this variable on the DTA results is examined and three types are observed: variation of the temperature of the liquidus-like endotherms, variation of the area of the invariant peaks, or other endotherms. It is shown how these effects can be used to give a description of the system in the $T-V-x$ diagram.

Dans la première partie de ce travail [1], nous avons montré de quelle manière pouvait être décrit un système binaire à tension de vapeur non négligeable, dans l'espace $T-V-x$, en étudiant notamment le mode d'application de la règle des phases et de la règle des moments chimiques, dite « du levier », à ce type de description. Dans le présent article, nous décrivons l'influence du volume massique V/m sur les courbes d'ATD lors de l'étude du système NdAs-As et nous montrons de quelle manière les résultats d'ATD peuvent être utilisés pour décrire ce système dans l'espace $T-V-x$.

I. Technique expérimentale

A. Préparation des échantillons

L'arsenic est débarassé au préalable des traces d'oxydes par deux sublimations successives sous une pression n'excédant pas 1 Pa.

L'arséniure de néodyme NdAs est préparé par union directe des éléments, maintenus à 800° pendant 15 jours, en proportions stoechiométriques dans une ampoule en verre de silice vidée d'air et scellée.

Les échantillons soumis à l'ATD sont préparés en mélangeant l'arsenic et l'arséniure de néodyme dans les proportions souhaitées. Les masses de ces mélanges, comprises entre 50 et 200 mg, sont appréciées au dixième de milligramme. Elles sont placées dans des ampoules en verre de silice Heraeus (qualité « Heralux »), de forme cylindrique (diamètre externe : 6 mm, épaisseur de paroi : 1 mm), scellées sous vide secondaire ($P_{\text{air}} < 1 \text{ Pa}$). La hauteur de ces ampoules ne peut excéder 6 cm, hauteur imposée par la géométrie de la tête de mesure de l'analyseur thermique. Elle ne peut être inférieure à 1 cm pour des raisons techniques liées au scellement manuel des ampoules.

Les échantillons ainsi conditionnés sont placés verticalement dans un four puis chauffés très progressivement en trois semaines jusqu'à 800°. Cette température est celle de la base des ampoules où sont rassemblées les phases condensées. On s'assure, en cours d'échauffement, que la température du sommet des ampoules est toujours supérieure à celle de leur base. Ce traitement préalable permet d'éliminer les rares ampoules qui s'avèreraient défectueuses ; il permet également d'obtenir des échantillons homogènes en évitant, au sommet et au long des ampoules, les dépôts d'arsenic qui s'y produiraient si la température y était plus basse qu'à leur base.

B. Mesure du volume massique et précision des résultats

Pour chaque échantillon, le volume interne de l'ampoule est calculé par différence entre le volume total externe, connu avec une erreur absolue de $\pm 0,05 \text{ cm}^3$, et le volume de silice formant l'ampoule (masse volumique du verre de silice utilisé : $\mu = 2,201 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Chaque ampoule est ainsi définie par le rapport entre son volume intérieur et la masse de l'échantillon binaire qu'elle contient.

Le volume intérieur est calculé d'après la relation :

$$V_i = V_e - \frac{m_t - m_e}{\mu_{\text{SiO}_2}}$$

V_i : volume intérieur

V_e : volume externe, déterminé expérimentalement,

m_t : masse totale de l'ampoule contenant l'échantillon

m_e : masse de l'échantillon ($m_e = m_{\text{As}} + m_{\text{NdAs}}$)

μ_{SiO_2} : masse volumique de la silice utilisée.

L'erreur ΔV_i est déterminée par la relation :

$$\Delta V_i = \Delta V_e + \Delta \left(\frac{m_t - m_e}{\mu_{\text{SiO}_2}} \right)$$

transformée en

$$\Delta V_i = \Delta V_e + \frac{\Delta m_t + \Delta m_e}{\mu_{\text{SiO}_2}},$$

dans la mesure où l'erreur sur la masse volumique de SiO_2 peut être tenue pour négligeable. Les erreurs sur les masses étant très petites devant l'erreur sur le volume externe, cette dernière l'emporte très largement et l'erreur relative sur le rapport V/m se limite pratiquement à $\Delta V_e/V_e$, qui est trouvé égal à 3%.

C. Analyseur thermique

Nous avons utilisé exclusivement l'analyseur thermique Netzsch 404 selon une méthode décrite antérieurement [2]. Nous en rappelons brièvement le principe :

Lorsque l'appareil est utilisé dans les conditions préconisées par le constructeur, l'analyse thermique de l'arsenic placé dans des ampoules en verre de silice scellées sous vide secondaire conduit à des résultats non significatifs car la base des ampoules est située à l'endroit du four où la température est la plus élevée. Ceci n'est plus vrai lorsque le porte-échantillon est abaissé d'une hauteur sensiblement égale à celle des ampoules. Un gradient de température persiste mais son sens est inversé, si bien que les phases condensées restent toujours à la base des ampoules (au contact des thermocouples) et que les effets associés aux déplacements d'équilibre sont significativement enregistrés. Autrement dit, ce mode opératoire, localisant le point froid au niveau des phases condensées, évite l'installation de phénomènes de transport d'un point à l'autre des ampoules et permet aux équilibres d'être à tout instant sous leur tension de vapeur saturante puisque celle-ci n'est commandée que par la température de l'extrémité « froide » des ampoules.

II. Description polythermique du système pour une valeur constante du volume massique

A. Données existantes

Les références sur le secteur riche en arsenic du système Nd-As sont de nature essentiellement cristallographique. Aucun diagramme complet n'a été publié. Les espèces décrites sont les suivantes :

— NdAs, cubique type NaCl [3, 4], dont la température de fusion est donnée à $2220 \pm 15^\circ$ [5],

— NdAs₂, monoclinique P2₁/c [6-8], qui se décomposerait à 865° en monoarséniure solide et en arsenic vapeur [5].

B. Etude, par ATD, du système NdAs-As

Une première approche, « classique », obtenue en opérant par ATD sur des échantillons définis par $1,8 < V/m < 2,4 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$, nous a conduits à tracer le diagramme représenté sur la figure 1. Deux horizontales d'invariance ont été ainsi mises en évidence :

— la première, à 1185 K, a été attribuée à la décomposition péritectique de NdAs_2 ,

— la seconde, à 1080 K, à un équilibre eutectique entre NdAs_2 et As solides.

Mais l'organisation classique des différents domaines à partir de ces invariants n'a pu être envisagée pour établir ce diagramme. En effet, les courbes d'ATD utilisées pour le construire présentent des anomalies et des pics qui peuvent paraître excédentaires.

C. Les caractéristiques d'un système à forte tension de vapeur

a) Anomalies : les pics invariants ne disparaissent pas brutalement mais se transforment, vers la région pauvre en arsenic, en accidents monovariants de type « liquidus » dont les sommets forment les courbes BB' et DD' de la figure 1.

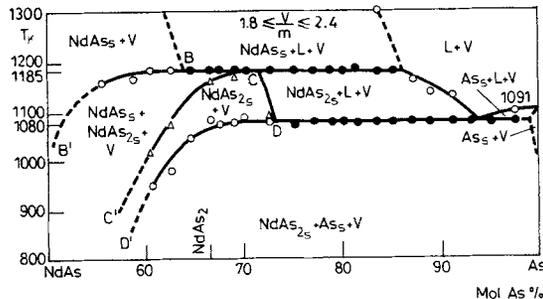


Fig. 1. Diagramme binaire du système NdAs-As tracé à V/m sensiblement constant. ○ Accidents de type « liquidus » ● accidents de type « invariant » △ Début des pics de péritexie et de liquidus

b) Des pics qui peuvent paraître excédentaires dans le cadre de la représentation classique $T-x$ des binaires : il s'agit des pics de type « liquidus » formant la partie courbe de DD' et situés au-delà de NdAs_2 , vers NdAs.

De plus, nous avons noté les températures de départ des pics de péritexie et des accidents qui leur font suite dans la partie riche en NdAs (figure 2.) et nous avons observé qu'elles n'évoluaient pas de manière aléatoire mais qu'elles s'ordonnaient en une courbe CC'. Un accident débutant en un point de CC' et se terminant en un

point de BB' traduit la traversée d'un domaine qui est de plus en plus étroit lorsqu'on se déplace vers l'arsenic.

Enfin, on observe que la composition du point C, intersection de la courbe CC' avec l'horizontale d'invariance à 1185 K, s'écarte sensiblement de celle de NdAs₂.

Nous nous sommes attachés à répondre aux questions posées par ces premiers résultats expérimentaux, inhabituels, qui sembleraient témoigner soit de l'inexistence du domaine NdAs₂ solide, soit de l'existence d'une solution solide étendue au voisinage de sa péritéxie.

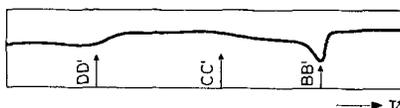


Fig. 2. Aspect général des courbes d'ATD obtenues. DD' : passage d'un domaine triphasé à un domaine biphasé. CC' : début des pics de liquidus. BB' : sommet des pics de liquidus

En premier lieu, nous avons introduit une phase vapeur dans la description des différents domaines : le volume interne des ampoules n'étant pas occupé dans sa totalité par les phases condensées, il existe un volume mort. On peut admettre qu'il s'y établit, dès le début de l'ATD, un état d'équilibre entre les phases condensées et la vapeur qu'elles émettent, laquelle sature le volume mort. Ceci ne peut pas être négligé lors de l'étude de systèmes qui contiennent des substances qui, telles l'arsenic, ont des tensions de vapeur qui deviennent importantes en cours d'ATD.

Les invariants sont alors définis par la coexistence de quatre phases : à l'eutexie, As solide, NdAs₂ solide, un liquide et une vapeur ; à la péritexie, NdAs solide, NdAs₂ solide, un liquide et une vapeur.

En second lieu, l'utilisation de la règle d'association des domaines de phases nous a conduits à proposer la disposition des différents domaines telle qu'elle est présentée sur la figure 1. Ce diagramme doit alors être considéré comme une section isochore d'un diagramme tridimensionnel T—V—x tel que celui qui est présenté dans notre précédent article [1].

III. Influence de V/m sur les accidents endothermiques

Deux types d'endothermes (liquidus et invariant) étant rencontrés, nous avons étudié l'influence de V/m sur chacun d'eux.

A. Influence de V/m sur les endothermes de type « liquidus »

Nous avons rassemblé sur la figure 3 les endothermes relatifs à la composition 58,8 mol As % afin de montrer leur évolution. On constate que les modifications sont de plusieurs types. Lorsque V/m décroît :

- l'endotherme est de plus en plus marqué,
- le type « liquidus » laisse place très progressivement au type « invariant » : la température du sommet de l'endotherme (figure 4.) augmente pour devenir

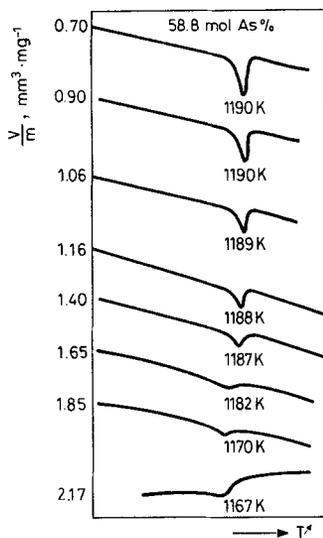


Fig. 3. Exemple de passage d'un endotherme de type « liquidus » à un endotherme de type « invariant » pour un échantillon de composition donnée, en fonction de V/m

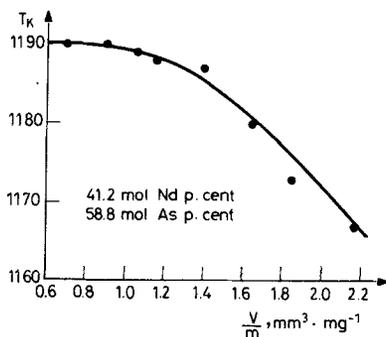


Fig. 4. Variation, pour une composition donnée, de la température du sommet des endothermes en fonction de V/m

constante à partir d'une certaine valeur de V/m ($0,9 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$, dans l'exemple choisi) en deçà de laquelle, la température du début de l'effet thermique devient égale à celle de l'invariant péritectique (1185 K).

B. Influence de V/m sur les endothermes de type « invariant »

La même expérimentation a été réalisée sur un échantillon de composition égale à 68,9 mol As %. On observe (figure 5.) que, pour la plus grande valeur de V/m

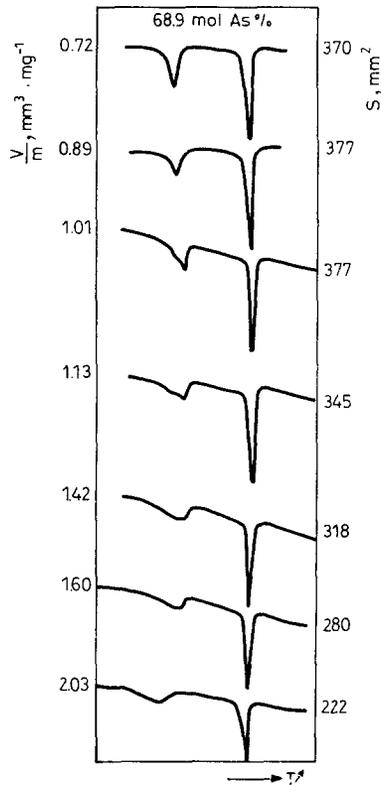


Fig. 5. Evolution d'un pic associé au passage d'un liquidus et de celui correspondant à une transformation invariante (surface mentionnée à droite) en fonction de V/m , à composition constante

(2,03), la courbe d'ATD présente deux endothermes: le premier, de type « liquidus », le second, de type « invariant ». Quand V/m diminue, le premier suit une évolution comparable à celle qui vient d'être décrite. Le second endotherme évolue également, mais d'une autre manière: sa température initiale reste constante

mais sa surface augmente quand V/m diminue : elle passe de 222 mm^2 à 377 mm^2 . La figure 6. montre que cette progression est sensiblement linéaire jusqu'à une limite au delà de laquelle s'amorce une diminution que nous n'avons pu mettre davantage en évidence pour les raisons techniques déjà signalées.

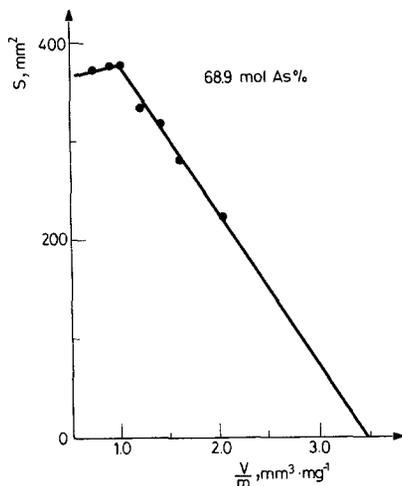


Fig. 6. Représentation de la surface du pic d'invariance en fonction de V/m
L'extrapolation pour $S=0$ donne la limite du plan d'invariance pour cette composition

IV. Interprétation de ces phénomènes dans l'espace T-V-x

A. Représentation des invariants dans l'espace T-V-x

On peut interpréter les phénomènes qui viennent d'être décrits en considérant, dans l'espace $T-V/m-x$, l'existence de deux plans d'invariance : un plan eutectique et un plan péritectique. Sur la figure 7., nous avons schématisé les plans $T-V/m$ des deux diagrammes d'état des corps purs, NdAs et As, à partir desquels est construit le diagramme binaire. L'invariance eutectique est représentée par le triangle NdAs₂(solide)-As(solide)- V_3 , possédant la phase centrale liquide L_3 . L'invariant péritectique est représenté par le quadrilatère NdAs(solide)-NdAs₂(solide)- L_2 - V_2 , où L_2 et V_2 sont respectivement les points figuratifs du liquide et de la vapeur à l'équilibre.

Les points représentant les trois phases solides NdAs, NdAs₂ et As doivent correspondre à des valeurs de V/m égales à leurs volumes massiques aux températures des invariants. Le schéma a été délibérément simplifié en supposant

que ces valeurs étaient égales. En effet, à partir des masses volumiques déterminées à température ambiante, pour NdAs [3, 4], NdAs₂ [8] et As [9, 10], on trouve respectivement 0,1462, 0,1435 et 0,1730 cm³ · g⁻¹ pour chacune de ces trois phases.

B. Représentation des surfaces réglées séparant les différents domaines (figures 7.)

Une vallée de liquide, partant du point L_1 du domaine liquide de NdAs, aboutit d'abord en L_2 , point figuratif de la phase liquide à l'équilibre péritectique, et se prolonge jusqu'en L_3 , point représentatif de la phase liquide à l'équilibre eutectique. En ce point, cette vallée est rejointe par une autre vallée de liquide ($L_4 - L_3$) issue du domaine liquide de l'arsenic.

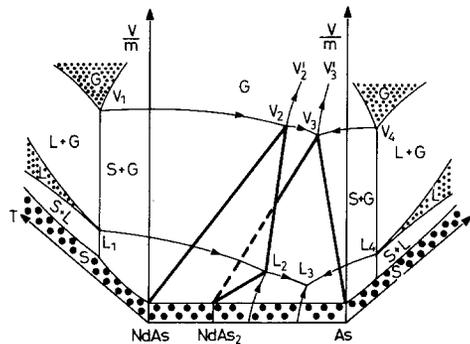


Fig. 7. Représentation de la péritectie et de l'eutectie du système NdAs-As dans l'espace ($T-x-V/m$). Aux deux extrémités sont tracés les diagrammes d'état des corps purs en fonction de T et V/m

A l'autre extrémité du diagramme, les domaines représentatifs des vapeurs des corps purs engendrent deux vallées de gaz qui se terminent sur les deux plans d'invariance en V_2 et V_3 , points figuratifs des phases vapeurs à l'équilibre péritectique et à l'équilibre eutectique.

Enfin, deux vallées supplémentaires de liquide aboutissent aux points L_2 et L_3 , venant des nappes liquidus en équilibre avec les composés solides NdAs, NdAs₂ et As pur; deux vallées de vapeur sont issues des points V_2 et V_3 .

Ces différentes vallées constituent les courbes sur lesquelles se règlent les surfaces enveloppant les domaines triphasés. Sur les figures 8b, 8c, 8d, 8e et 8f, sont représentées des surfaces réglées s'appuyant sur les courbes de vaporus. Les courbes de solidus sont confondues avec l'axe des températures à la composition de chacune des trois phases solides. Deux raisons permettent cette approximation: premièrement, nous n'avons pas mis en évidence de domaine d'homogénéité s'appuyant sur l'arsenic et aucun écart à la stoechiométrie n'est observé pour NdAs

et NdAs_2 [7]. Deuxièmement, on peut admettre que les variations du volume massique en fonction de la température sont très faibles compte tenu de celle qui est mesurée pour l'arsenic solide ($0,1730$ [9, 10] à $0,1790 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ [11] entre 300 et 1091 K).

La figure 8A, section isochore théorique, a été construite à partir des sections des surfaces réglées représentées sur les figures 8B à 8F. Elle est analogue à la section expérimentale de la figure 1. Les « anomalies » et les pics « excédentaires » cités plus haut peuvent donc être rattachés au franchissement des surfaces réglées délimitant les domaines triphasés.

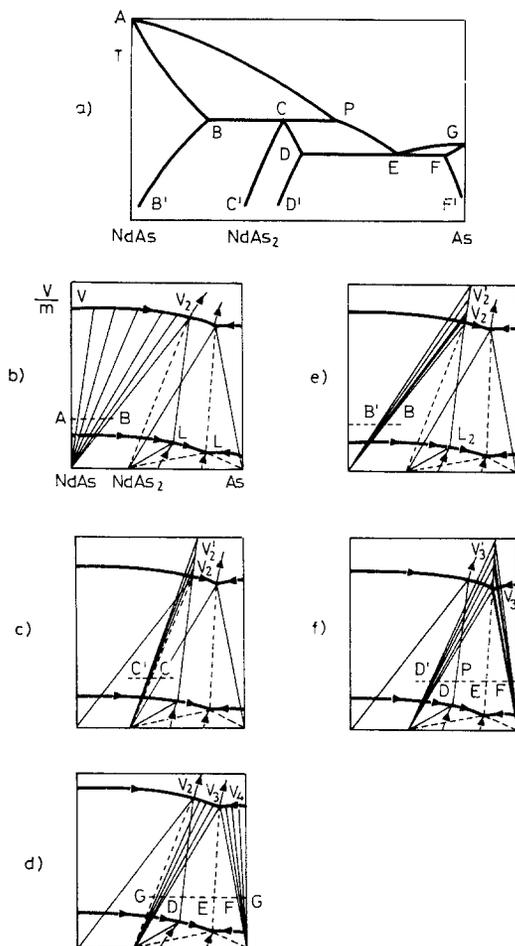


Fig. 8. Section à V/m constant de l'espace $T-x-V/m$ et projection dans le plan $(x-V/m)$ des surfaces réglées interceptées

C. Calorimétrie des invariants (graphiques de Tammann)

Afin d'interpréter la variation des surfaces des endothermes d'invariance (s) en fonction de V/m , nous avons tracé les projections théoriques des graphiques tridimensionnels de Tammann sur le plan $x - V/m$ pour l'équilibre péritectique (figure 9.) et pour l'équilibre eutectique (figure 10.). L'effet thermique nul

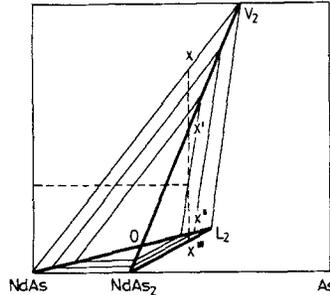


Fig. 9. Interprétation du sens de variation des surfaces d'endothermes associés à l'invariant péritectique. Les segments parallèles aux côtés des polygones d'invariance sont des segments d'iso-intensité des effets thermiques

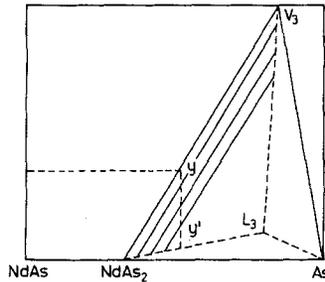


Fig. 10. Interprétation du sens de variation des surfaces d'endothermes associés à l'invariant eutectique correspond aux côtés des polygones d'invariance. Il est maximal au point 0 pour la péritexie et au point L_3 pour l'eutexie. Les segments d'iso-intensité des effets thermiques — certains sont représentés sur les deux figures — sont parallèles aux côtés des polygones d'invariance.

V. Construction expérimentale du diagramme T—V—x

Les observations qui précèdent permettent de dégager quelques règles simples utilisables pour la délimitation des plans d'invariance.

1) Les méthodes classiques, fondées sur le couplage T—x, consistent dans la détermination du point d'intersection du liquidus et de l'horizontale d'invariance

(figure 11.) et dans la construction du graphique de Tammann de l'invariant (figure 12.). Mais ces méthodes ne prennent pas en compte la variable V/m . Elles pourraient être appliquées à V/m constant à condition de pouvoir atteindre, pour cette variable, des valeurs exactes fixées à l'avance, ce qui est peu probable, ou à condition d'interpoler les mesures. Nous n'avons pas suivi cette voie.

2) Nous avons utilisé le couplage $T-V/m$ à composition globale constante, selon les deux possibilités illustrées par les figures 13. et 14.

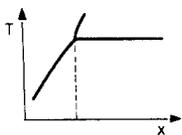


Fig. 11. Limite du plan d'invariance donnée par son intersection avec le liquidus pour V/m constant

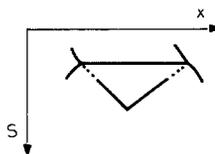


Fig. 12. Utilisation classique d'un diagramme de Tammann permettant de préciser les limites d'un plan d'invariance pour V/m constant

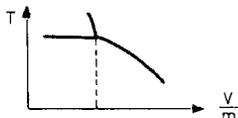


Fig. 13. Détermination des limites d'un plan d'invariance à composition constante (méthode identique à celle de la figure 11.)

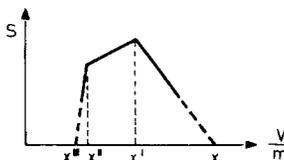


Fig. 14. Exemple d'utilisation d'un diagramme de Tammann à composition constante appliquée à la délimitation du plan d'invariance

Comme nous l'avons montré plus haut (figure 4.), la température des sommets des endothermes de type « liquidus » augmente, lorsque V/m diminue, jusqu'à l'établissement d'un équilibre invariant. Les courbes $T = f(V/m)$ du type de celle qui est représentée sur la figure 13. indiquent, pour une valeur donnée de la fraction molaire, la valeur de V/m pour laquelle le plan d'invariance est atteint. On peut ainsi connaître les coordonnées $(V/m, x)$ d'une série de points dont l'alignement forme un côté du polygone d'invariance.

La seconde méthode que nous avons utilisée est basée sur la variation de la surface S des endothermes d'invariance en fonction de V/m , à fraction molaire constante. Un exemple expérimental en a été donné sur la figure 6. La figure 14. elle-même se rapporte précisément au cas théorique représenté sur la figure 9. : à partir du point X , pour lequel $S=0$, une diminution de V/m entraîne un déplacement le long du segment XX' , ce qui se traduit par une augmentation de la surface de l'endotherme jusqu'en X' sur la diagonale

NdAs₂—V₂. De X' à X'', point situé sur la diagonale NdAs—L₂, la surface de l'endotherme décroît lentement puisque le segment X'X'' est presque parallèle aux lignes d'iso-intensité des effets thermiques. Ensuite, de X'' à X''', la surface de l'endotherme décroît très rapidement pour s'annuler en X'''. Les valeurs de V/m en X et X''' correspondent aux limites du polygone d'invariance, celles en X' et X'' à ses diagonales. La figure 10. permet, en tenant le même raisonnement, d'expliquer un autre cas de figure possible : en Y, l'effet thermique est nul. Il augmente, quand V/m diminue, jusqu'en Y', sur le segment NdAs₂—L₃, puis il diminue ensuite pour s'annuler sur la ligne NdAs₂—As.

Dans la pratique, il n'est pas possible, par rétrécissement des ampoules en verre de silice, d'atteindre les équilibres formés exclusivement entre phases condensées. C'est pourquoi, seuls sont accessibles, soit directement soit par extrapolation, les points tels X, X' et Y des figures 9. et 10.

Conclusion

Nous avons montré de quelle manière se modifiaient le nombre et l'aspect des endothermes lorsque variait le paramètre V/m. Ce résultat constitue une double illustration du rôle particulièrement important de ce paramètre dans l'exploration des systèmes binaires à tension de vapeur non négligeable et dans l'interprétation des résultats de l'ATD.

Les modifications rencontrées trouvent leur explication dans la description T—V—x de ces systèmes et, à partir de ces différentes observations, nous avons pu énoncer quelques règles de construction des diagrammes T—V—x. Elles seront appliquées, dans la troisième partie de ce travail, avec l'aide des résultats de l'analyse des phases par microsonde électronique, à la description complète du système NdAs—As.

Bibliographie

1. J. C. Rouland, C. Souleau et R. Ceolin, J. Thermal Anal., 30 (1985) 429.
2. R. Ceolin et P. Khodadad, C. R. Acad. Sci. Paris, 284 C (1977) 42.
3. A. Iandelli, Atti Reale Accad. Nazl. Lincei, 25 (1937) 638.
4. A. Iandelli, Atti Accad. Nazl. Lincei., Rend-classe Sci. Fis. Mat. Nat., 29 (1960) 62.
5. G. F. Kobzenko, V. B. Chernogorenko, S. N. L'vov, M. J. Lesnaya et K. A. Linchak, Zh. Neorg. Khim., 20 (8) (1975) 2169.
6. G. L. Olcese, Atti Accad. Nazl. Lincei Rend Classe Sci. Fis. Mat. Nat., 40 (4) (1966) 629.
7. S. Ono, J. D. Despault, LT, L. D. Calvert et J. B. Taylor, J. Less Common Met., 22 (1970) 51.
8. Y. O. Wang, R. D. Heyding, E. J. Gabe, L. D. Calvert et J. B. Taylor, Acta Cryst., B 34 (1978) 1959.
9. R. R. Pawar et V. T. Deshpande, J. Mater Sci., 5 (1970) 1061.
10. J. B. Taylor, S. L. Bennett et R. D. Heyding, J. Phys. Chem. Solids., 26 (1975) 69.
11. W. Klemm, H. Spitzer et H. Niermann, Angew. Chem., 24 (1960) 985.

Zusammenfassung — Das Phasendiagramm des Systems NdAs—As wird für einen annähernd konstanten Wert des spezifischen Volumens V/m beschrieben. Der Einfluß dieser Variablen auf die DTA-Daten wird untersucht, wobei drei Typen unterschieden werden: Veränderung der Temperatur der flüssigkeitsartigen Endothermen, Veränderung der Fläche der invarianten Peaks, Beobachtung von anderen Endothermen. Es wird gezeigt, wie diese Effekte zur Beschreibung von Systemen im T—V—x-Diagramm herangezogen werden können.

Резюме — Приведено описание фазовой диаграммы системы NdAs—As при почти постоянном значении удельного объёма V/m . Влияние этой переменной величины на результаты ДТА измерений проявляется в изменении температуры ликвидус-подобных эндотерм, изменении площади инвариантных пиков и появлении других эндотерм. Показано, что эти эффекты могут быть использованы для описания этой системы диаграммой T—V—x.