

REPRESENTATION $T-V-x$ DU SYSTEME Ag - As

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

LABORATOIRE DE CHIMIE MINÉRALE II FACULTÉ DE PHARMACIE —
UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD 5, RUE J. B. CLEMENT
92296 CHÂTENAY-MALABRY CEDEX, FRANCE

(Reçu le 30 janvier, 1986)

The Ag-As system is studied using a $T-V-x$ diagram. The special form of the liquidus curve is explained by the presence of a tight miscibility gap, observed by scanning electron microscopy on quenched samples. The $T-V-x$ model permits a hypothesis which may explain why a miscibility gap may be observed though the DTA results do not indicate any monotectic equilibrium.

Le diagramme Ag-As donné par Hansen [1] a pu être établi grâce aux travaux de Heike et Leroux [2], Owen et Rowlands [3], Owen et Morris [4]. Il a été complété par Eade et Hume-Rothery [5, 6] dans le domaine compris entre 0 et 20 mol % As. Ce diagramme montre la présence d'un invariant eutectique à 813 K et d'une phase intermédiaire ϵ , stable entre 719 et 855 K, subissant, à cette dernière température, la décomposition péritectique $\epsilon \rightleftharpoons$ liquide + solution solide (Ag). La solubilité maximale de l'arsenic dans l'argent est fixée à 7,8 mol % à 855 K et à 9,5% à 719 K.

Le liquidus, dans la région riche en arsenic, possède une forme particulière présentant une double courbure et un point d'inflexion vers 923 K. La tangente à la courbe de liquidus, au point d'inflexion, est horizontale.

Interprétation de l'aspect de la courbe de liquidus dans l'hypothèse de l'existence d'un équilibre monotectique

C'est cette forme particulière de liquidus qui nous a conduits à entreprendre l'étude de ce système dans l'espace $T-V-x$. Nous avons supposé, en effet, que le diagramme établi par ATD, avec des échantillons placés en tubes scellés sous vide, pouvait correspondre à une section isochore située à l'extrémité d'un plan d'invariance monotectique semblable à ceux que nous avons décrits dans deux articles antérieurs [7, 8]. Une description tridimensionnelle $T-V-x$ de ce type de système est schématisée sur la figure 1. Si l'on trace des sections isochores sur ce diagramme, on voit que, selon les valeurs que prend V/m , plusieurs cas sont

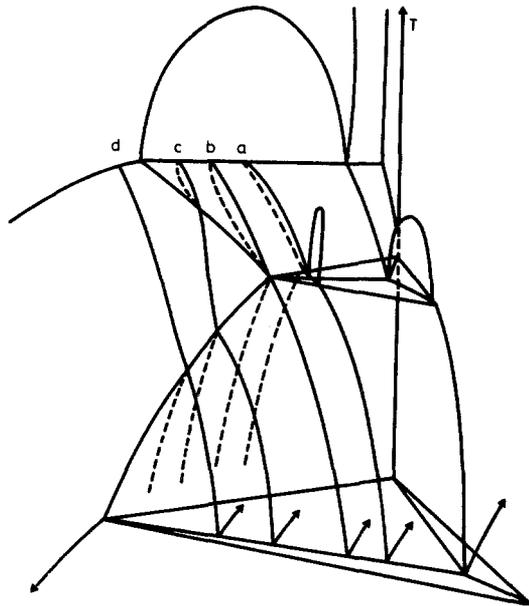


Fig. 1 Représentation $T-V-x$ d'une monotexie binaire

possibles. Nous en envisagerons quatre (a, b, c, d) qui peuvent expliquer l'aspect de la courbe de liquidus du système Ag-As. Ils sont décrits sur la figure 2.

Le premier cas est identique à celui qui a été proposé lors de l'étude du système As_2S_2-As [8]. La figure 2a rappelle l'aspect d'une section isochore de ce diagramme. Elle fait apparaître une zone de démixtion, au-dessus d'un invariant monotectique vers lequel convergent 6 domaines: $(L_1 + L_2 + V)$, $(L_1 + V)$, $(L_2 + V)$, $(S + L_1 + V)$, $(S + V)$ et $(S + L_2 + V)$, l'ensemble de ces 6 domaines étant surmonté d'un domaine gazeux (V).

Dans le second cas de figure (2b) le plan du diagramme passe par la pointe du triangle d'invariance monotectique. Il n'y a donc pas de palier d'invariance et la zone de démixtion n'est plus visible.

A mesure que V/m grandit (figure 2c), la section du domaine $(L_1 + S + V)$ devient plus petite et, là où il a complètement disparu, les domaines $(S + V)$ et (V) sont en contact. Le domaine vapeur sépare alors les deux domaines $(L_1 + V)$ et $(L_2 + V)$ qui viennent fusionner pour les faibles valeurs de V/m .

Enfin, dans le quatrième cas (figure 2d), le domaine $(L_1 + S + V)$ a disparu et les quatre domaines (V) , $(S + V)$, $(S + L_2 + V)$ et $(L_2 + V)$ se succèdent autour du point central C qui figure la trace de la vallée de vapeur issue du plan d'invariance monotectique.

Le but de ce travail a été d'établir si l'un de ces quatre cas pouvait s'appliquer au système Ag-As et rendre compte de l'aspect particulier du liquidus. La zone

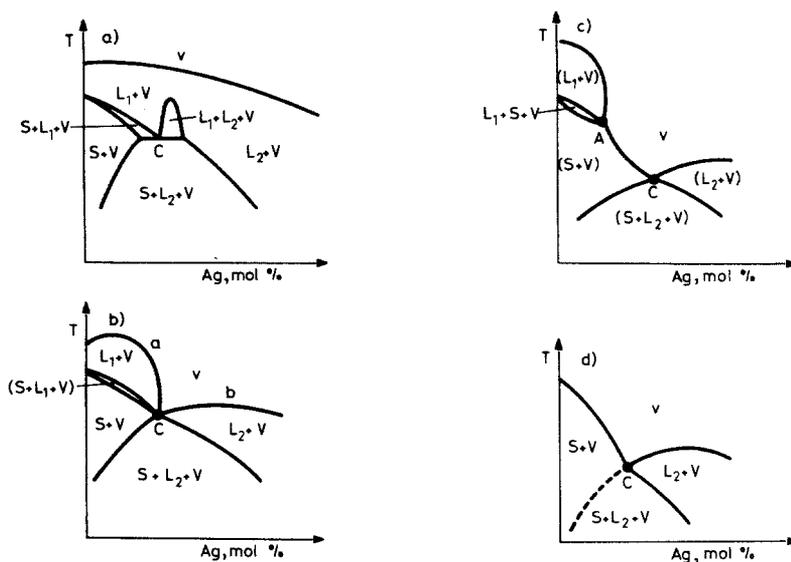


Fig. 2 Sections isochores montrant les quatre cas de figure pouvant être obtenus dans le cas d'une démixion binaire et correspondant aux sections a, b, c et d de la figure 1

d'inflexion de cette courbe de liquidus peut, en effet, correspondre soit à l'intersection avec la vallée de vapeur issue du plan monotectique, soit à l'intersection avec le plan d'invariance monotectique lui-même, dans sa partie la plus étroite (figure 2). Dans l'un ou l'autre de ces deux cas la température du phénomène sera sensiblement la même, car, comme on a pu le constater lors de l'étude du diagramme d'état de l'arsenic [9] et du système NdAs-As [10, 11], les nappes de vaporus sont, au moins au départ, pratiquement horizontales.

De plus, on l'a vu avec le système $As_2S_2 - As$ [8], les effets thermiques associés au passage du domaine (V) au domaine (L + V) sont très faibles, ce qui peut expliquer que l'étude par ATD ne permette pas de les mettre en évidence. C'est pourquoi le choix est, a priori, difficile.

Etude par analyse thermique différentielle

Nous avons tout d'abord entrepris de tracer un diagramme sensiblement isochore (figure 3), établi pour $3,0 < V/m < 3,5 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$. Ce diagramme est très proche de celui de Eade et Hume-Rothery [5]. On observe, cependant, que, au-delà de la composition 60 mol % As, le pic de liquidus change d'aspect (figure 4) : il s'élargit et se dédouble (apparition du pic « i »). Les deux températures correspondant aux maxima de ce double pic ont été portées sur le diagramme de la figure 3. La plus basse de ces deux températures varie peu (de 938 K à 943 K) et on

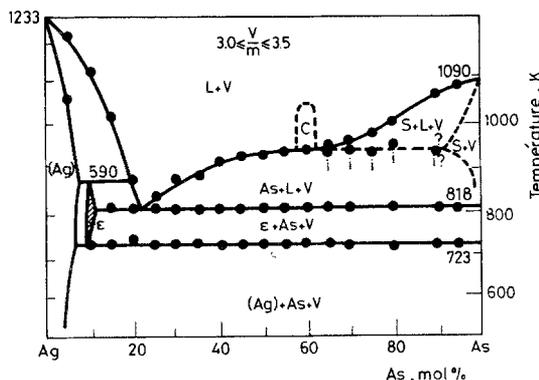


Fig. 3 Diagramme de phases du système Ag-As obtenu pour $V/m = 3,2 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$

constate que le second pic ne s'individualise nettement que pour les deux dernières compositions (90 et 95 mol % As) (figure 4). Ce sont ces observations qui nous ont conduits à tracer, sur le diagramme de la figure 3, une seconde courbe presque horizontale issue du point d'inflexion de la courbe de liquidus. Il semble, en effet, que, de part et d'autre de ce point d'inflexion, les phénomènes thermiques ne soient plus les mêmes.

Le diagramme ainsi obtenu est tout à fait comparable à celui que nous avons schématisé sur la figure 2b; mais on n'y voit pas les courbes a et b qui séparent les domaines (L+V) du domaine (V).

Dans un deuxième temps, nous avons étudié, toujours par ATD, l'effet de la diminution de V/m sur le comportement d'échantillons de compositions comprises entre 25 et 100 mol % As. Aucune variation significative de température n'est observée. L'aire du pic d'invariance eutectique est sensiblement constante. Seul, l'aspect du pic de liquidus se modifie légèrement. Il apparaît de plus en plus nettement, pour les faibles valeurs de V/m , que cet accident très large est, en fait, constitué de la superposition de deux pics (figure 5). Il devient donc nécessaire de lui donner une double signification.

Interprétation

Pour pouvoir retenir l'une des quatre hypothèses que nous avons envisagées et qui sont schématisées sur la figure 1, il importe, avant tout, de savoir si le plan d'invariance monotectique est visible ou non sur les coupes isochores.

Or, à aucun moment, nos résultats d'ATD ne nous permettent de prouver l'existence de ce plan d'invariance. En considérant le sommet du pic « i », nous pouvons seulement tracer une courbe pratiquement horizontale, se situant à la

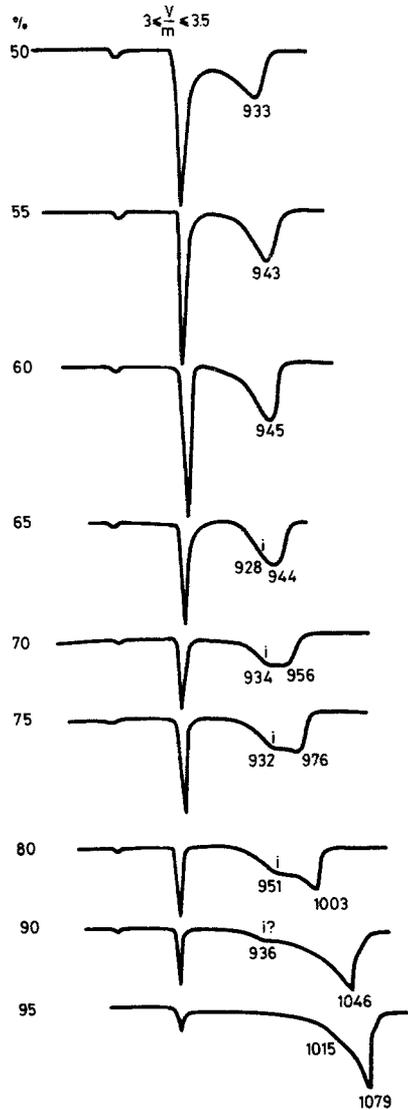


Fig. 4 Courbes d'ATD ayant permis de tracer le diagramme Ag-As pour $V/m = 3,2 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$. On note, à partir de $x = 65 \text{ mol As } \%$, la modification du pic de liquidus

température du point d'inflexion de la courbe de liquidus et qui indiquerait la limite entre un domaine triphasé (S + L + V) et un domaine biphasé (S + V).

Deux cas nous semblent donc possibles. Ils sont schématisés sur la figure 6.

A) Le plan monotectique n'apparaît que pour des valeurs du volume massique V/m assez faibles. La tendance à la démixtion nécessiterait, alors, soit une

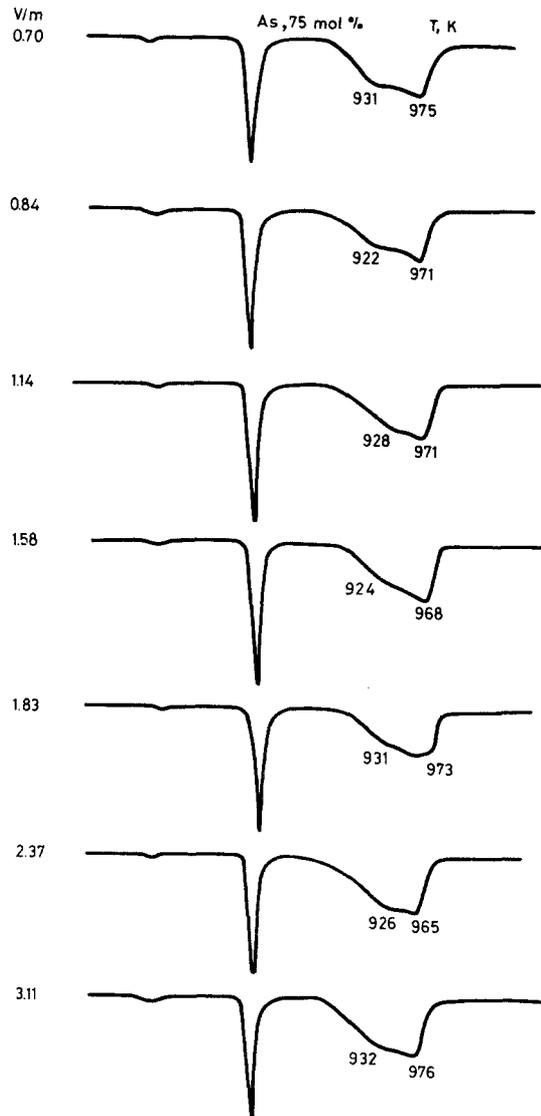


Fig. 5 Evolution des pics d'ATD avec V/m pour une composition donnée

importante tension de vapeur, soit la formation, à l'état vapeur, de molécules de très grande masse molaire.

B) On est en présence d'un plan monotectique trop étroit pour être mis en évidence par ATD. Cette dernière hypothèse a l'avantage de ne pas nécessiter une forte tension de vapeur à l'équilibre monotectique (invariance B de la figure 6), car la valeur du volume massique de la vapeur peut, alors, être très élevée. En revanche,

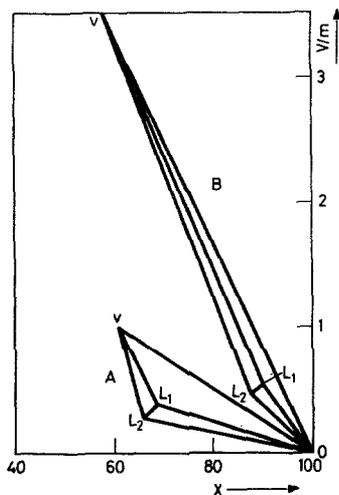


Fig. 6 Représentation schématique des deux cas possibles d'invariance monotectique (A et B)

nous devrions, dans ce cas, observer, en faisant décroître V/m , une modification nette de la courbe de liquidus : un déplacement du point d'inflexion vers la région riche en arsenic. Or, les résultats d'ATD ne montrent qu'un très faible déplacement, de l'ordre de 5 mol % As quand V/m varie de 3,2 à 1 $\text{mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$.

La technique de l'ATD est donc insuffisante pour résoudre ce problème et permettre de choisir le modèle correct. Les observations en microscopie électronique à balayage et l'analyse par spectrométrie de rayons X d'échantillons préalablement trempés nous ont apporté des renseignements complémentaires.

*Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)
et analyse par spectrométrie de rayons X (microsonde électronique)*

La méthode utilisée a été décrite dans un précédent article [11]. Cinq échantillons, trempés à partir des températures indiquées sur la figure 7, ont été analysés par microsonde électronique. Leurs positions dans le plan $(x, V/m)$ sont données sur la figure 8. Le détail des analyses effectuées a été exposé dans un mémoire antérieur [12].

Echantillons N° 1 (95 mol % As). Il est constitué d'une phase vapeur contenant 100% d'arsenic, d'une phase solide de même composition et d'un phase liquide dont la composition globale est comprise entre 75 et 81 mol % As.

Echantillon N° 2 (80 mol % As). Il est composé d'un liquide contenant 24,2 mol % As (composition eutectique) et d'un solide constitué d'arsenic pur. La vapeur n'est pas décelable.

Echantillon N° 3 (75 mol % As). L'analyse montre un mélange homogène de

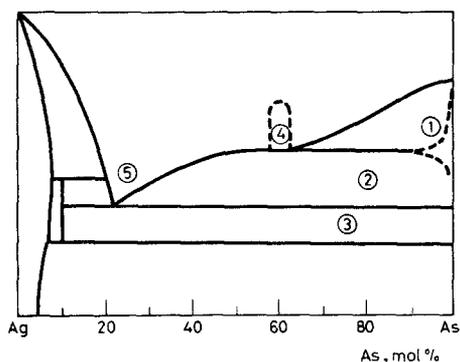


Fig. 7 Représentation dans le plan ($T-x$) des échantillons trempés et analysés par microsonde électronique

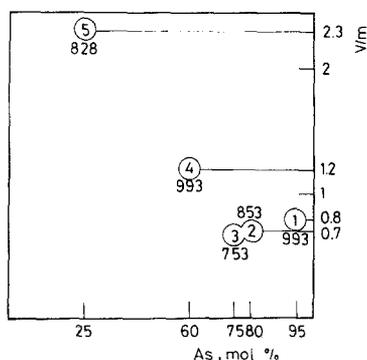


Fig. 8 Répartition, dans le plan $x-V/m$, des échantillons analysés par microsonde électronique. Pour chaque échantillon, la température de trempé est indiquée

deux phases solides. L'une est constituée d'arsenic pur, l'autre d'environ 9 mol % As (phase ϵ). La vapeur n'a pas été décelée.

Echantillon N° 4 (60 mol % As). Sur cet échantillon trempé à partir de 983 K, les observations, en microscopie électronique à balayage et en microscopie métallographique photonique, montrent la présence de deux domaines liquides biphasés (photographies de la figure 9). Il existe donc, pour cette composition, une zone de démixtion. L'un des deux domaines liquides présente une distribution assez ordonnée de deux phases. Une analyse globale de ce domaine a pu être effectuée. Il est composé de 63,4 à 65,6 mol % As. La phase sombre est constituée d'arsenic pur ; la phase claire contient 23 à 26 mol % As. L'autre domaine possède deux phases beaucoup moins divisées, ce qui rend la distribution plus irrégulière. Dans ce cas, aucune analyse globale du domaine n'est possible par spectrométrie de rayons X. En revanche, les deux phases qui le constituent ont pu être analysées séparément : elles ont la même composition que les phases du domaine ordonné.

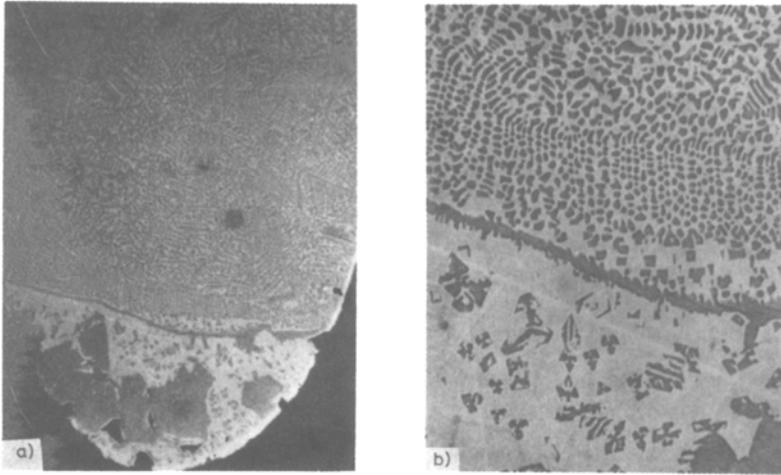


Fig. 9 Démixtion liquide-liquide vue au MEB. a : $\times 100$; B : $\times 400$

Echantillon N° 5 (25 mol % As). Cet échantillon montre que la phase vapeur à l'équilibre eutectique possède la même composition que la phase liquide : 22 à 25 mol % As.

Discussion des résultats

L'analyse de l'échantillon N° 4 permet, pour une valeur de V/m égale à $1,2 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$, d'établir la présence d'une zone de démixtion. L'un des liquides a pu être analysé : il est constitué de 63,4 à 65,6 mol % As. L'observation des photographies de la figure 9 laisse penser que la composition du second liquide ne doit pas en être éloignée.

L'existence de cette démixtion entraîne celle d'un plan d'invariance. Or, ce plan n'a pu être mis en évidence par ATD. On observe seulement les pics « i » de la figure 4. Cependant, l'hypothèse A de la figure 6 est compatible avec les résultats des analyses qui impliquent, pour $x = 60 \text{ mol \% As}$ et $V/m = 1,2 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$, l'existence d'une démixtion où les deux liquides auraient sensiblement la même composition, soit environ 64 mol % As. Mais, même en supposant que le plan d'invariance soit relativement étroit pour cette valeur du volume massique, il est clair, sur ce schéma, qu'il s'élargit rapidement lorsque V/m diminue et qu'il devrait pouvoir être mis en évidence, par ATD, pour $V/m = 0,7 \text{ mm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$, valeur minimale que nous avons pu atteindre.

Il reste une dernière hypothèse, compatible avec les résultats de l'analyse et permettant de définir un plan d'invariance monotectique plus étroit vers les faibles

valeurs de V/m . Elle suppose que, au voisinage de l'invariance monotectique, et dans un faible intervalle de température, la solubilité de l'argent dans l'arsenic devienne importante : les pics « i » ne seraient pas alors le reflet de la traversée du domaine invariant, mais d'un domaine monovariant (solution solide + vapeur) dont l'étendue, en température, serait définie par la largeur du pic « i ». C'est ce que nous avons schématisé sur la figure 10.

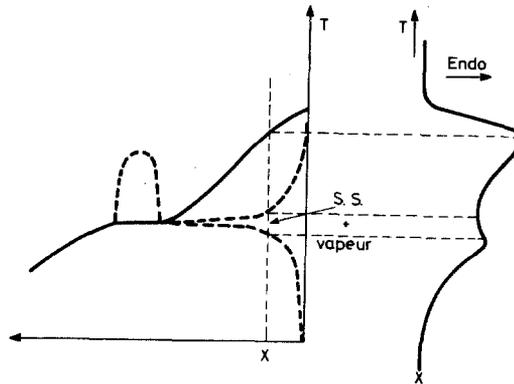


Fig. 10 Hypothèse permettant d'expliquer l'aspect des courbes d'ATD

Conclusion

L'existence d'une zone de démixtion dans un domaine étroit de compositions situé à environ 60 mol % As a été montrée par observation en microscopie électronique à balayage. Elle n'est pas confirmée, cependant, par la mise en évidence d'un plan d'invariance monotectique. Il faut donc en conclure que ce plan d'invariance est lui-même extrêmement étroit et dans ces conditions, la présence d'une solution solide d'argent dans l'arsenic ne doit pas être exclue. Un travail expérimental complémentaire pourra permettre de délimiter avec plus de précision la zone de démixtion et de montrer, d'une manière plus directe, l'invariant monotectique en précisant ses dimensions. Quoiqu'il en soit, on note que la représentation $T-V-x$ de ce système permet d'envisager l'existence de coupes isochores présentant un invariant monotectique très réduit et ne se prolongeant pas nécessairement jusqu'au solide pur, avec ou sans solution solide. Elle permet également d'expliquer l'existence de coupes isochores ne présentant aucune zone de démixtion.

Bibliographie

- 1 M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, 1958, 5.
2. W. Heike et A. Leroux, *Z. Anorg. Chem.*, 92 (1915) 119-26.
3. E. A. Owen et V. W. Rowlands, *J. Inst. Metals*, 66 (1940) 361-378.
4. E. A. Owen et D. P. Morris, *J. Inst. Metals*, 76 (1949-1950) 145-168, 682.
5. R. P. Elliot, *Constitution of Binary Alloys*, first supplement, McGraw-Hill, 1965, p. 2.
6. G. A. Eade et W. Hume-Rothery, *Z. Metallk.*, 50 (1959) 123-6.
7. J. C. Rouland, C. Souleau et R. Ceolin, *J. Thermal Anal.*, 31 (1986) 1343.
8. J. C. Rouland, C. Souleau et R. Ceolin, *J. Thermal Anal.*, 32 (1987) 197.
9. J. C. Rouland, R. Ceolin, C. Souleau et P. Khodadad, *J. Thermal Anal.*, 23 (1982) 143-51.
10. J. C. Rouland, C. Souleau et R. Ceolin, *J. Thermal Anal.*, 30 (1985) 1081-94.
11. J. C. Rouland, C. Souleau et R. Ceolin, *J. Thermal Anal.*, 31 (1986) 305-318.
12. J. C. Rouland, *Thèse Doctorat ès Sciences*, Paris-Sud, Orsay, 1983.

Zusammenfassung — Das Ag-As-System wird unter Benutzung eines T-V-x-Diagramms untersucht. Die spezielle Form der Liquidus-Kurve wird mit dem Vorliegen einer engen Mischungslücke erklärt, die durch Scanning-Elektronenmikroskopie in abgeschreckten Proben beobachtet wurde. Das T-V-x-Modell erlaubt eine Hypothese aufzustellen, die erklären kann, warum eine Mischungslücke auftritt, obwohl die DTA-Ergebnisse keinen Hinweis auf ein monotektisches Gleichgewicht geben.

Резюме — Используя диаграмму T-V-x, изучена система Ag-As. Специфическая форма кривой ликвидуса объяснена наличием узкого провала смешиваемости, наблюдаемого с помощью сканирующей электронной микроскопии на быстро охлажденных образцах. T-V-x модель допускает гипотезу, объясняющую почему провал смешиваемости может наблюдаться, хотя результаты ДТА не показывают какого-либо монотектического равновесия.