

VI. — POINTS CRITIQUES DU COMPOSÉ AlCu^3 .

Historique. Enregistrement automatique. Préparation de l'échantillon. Installation. Résultats expérimentaux. Micrographie.

Les bronzes d'aluminium, qui se rapprochent du composé AlCu^3 , présentent des points critiques analogues à ceux du fer et correspondant probablement à un changement de structure moléculaire. J'ai étudié ces points critiques en enregistrant photographiquement la variation de la résistance électrique et de la force thermo-électrique de cet alliage.

Historique. — M. H. Le Chatelier ⁽¹⁾ avait remarqué que la résistance électrique d'un bronze à 10 pour 100 d'aluminium était irrégulière entre 550° et 650° et qu'au-dessus de cette dernière température une trempe du métal pouvait s'effectuer.

M. P. Breuil ⁽²⁾ étudie l'influence de la trempe sur un bronze d'aluminium fondant entre 1010° et 1030°, dont il n'indique pas la composition et qui présente un point de transformation entre 690° et 730°. La trempe au-dessus du point critique modifie la structure de l'alliage et augmente sa dureté ainsi que sa résistance mécanique.

M. Guillet ⁽³⁾ trouve pour les bronzes de 8 à 15 pour 100 d'aluminium les points thermiques suivants qu'il enregistre à l'aide du galvanomètre double de MM. H. Le Chatelier et Saladin.

⁽¹⁾ H. LE CHATELIER, *Comptes rendus*, t. CXI, 1890, p. 454; *Journ. de Phys.*, 2^e série, t. X, 1891, p. 369.

⁽²⁾ P. BREUIL, *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 587.

⁽³⁾ GUILLET, *Comptes rendus*, t. CXLI, 1905, p. 464; *Revue de Métallurgie*, t. II, 1905, p. 567.

Pour 100 d'Al.	Points de transformation	
	à l'échauffement.	au refroidissement.
8,1...	490°	525°
9,76...	480°	500°
10,33...	$\left\{ \begin{array}{l} 1^{\text{er}} \text{ point très accentué } 400^{\circ}\text{--}475^{\circ} \\ 2^{\text{e}} \text{ point assez net à } 750^{\circ} \end{array} \right\}$	
11,45...	395°-450°	500°-425°
13,39...	380°-440°	450°

M. Guillet trouve que la transformation au refroidissement est plus nette, et qu'elle a généralement lieu à une température plus élevée qu'à l'échauffement.

MM. Carpenter et Edwards ⁽¹⁾ trouvent en étudiant la courbe de fusibilité, des alliages aluminium-cuivre des arrêts thermiques correspondant à la transformation des bronzes d'aluminium, mais à des températures notablement différentes de celles qu'indique M. Guillet. Les points de transformation au refroidissement ont été trouvés à une température plus basse qu'à l'échauffement. Pour les bronzes de 10 à 12 pour 100 d'aluminium, ils signalent en outre un changement thermique entre 300° et 400° n'entraînant aucune modification structurale.

M. Barrée ⁽²⁾ a repris l'étude de la variation de la résistance électrique des bronzes à 9 et 12 pour 100 d'aluminium contenant comme impureté de 0,3 à 1,2 pour 100 de fer. La variation de la résistance électrique était déterminée par la déviation d'un galvanomètre donnant la différence de potentiel aux bornes du barreau traversé par un courant d'intensité connue. Pour éliminer l'influence des forces thermo-électriques, qui étaient du même ordre

⁽¹⁾ CARPENTER et EDWARDS, *Proc. Inst. Mec. Eng.*, janvier 1907; *Revue de Métallurgie*, t. V, 1908, p. 416, 425 (résumé).

⁽²⁾ BARRÉE, *Comptes rendus*, t. CXLIX, 1909, p. 678; *Revue de Métallurgie*, t. VII, 1910, p. 16.

de grandeur que la chute ohmique, une nouvelle lecture était faite après interruption du courant et soustraite de la première. M. Barrée retrouve un point de transformation fortement accentué vers 500° , un autre moins net à 750° et signale en plus une discontinuité dans la variation de la résistance vers 200° . La température de transformation au refroidissement a été trouvée inférieure à celle de l'échauffement.

Nous voyons donc que les résultats expérimentaux diffèrent notablement en ce qui concerne le nombre et la température des points critiques des bronzes d'aluminium.

J'ai entrepris d'enregistrer automatiquement la variation des propriétés électriques du composé Al Cu^3 correspondant au bronze à 12,3 pour 100 d'aluminium. L'enregistrement automatique présente un avantage très sensible sur l'étude par points, en donnant une courbe continue sur laquelle se manifestent nettement les points critiques trop faibles pour être aperçus par l'interpolation d'une courbe construite par points.

Enregistrement. — Depuis assez longtemps des efforts ont été faits pour introduire l'enregistrement automatique dans l'étude des alliages.

M. Swedelius ⁽¹⁾ enregistrait photographiquement la température et la dilatation d'un échantillon d'acier par rapport au temps. Les deux courbes lui permettaient de déduire la dilatation de l'acier en fonction de la température.

M. Roberts Austen ⁽²⁾ enregistre de même, par rapport au temps, la température d'un échantillon d'acier et la différence de température entre cet échantillon et un corps ne présentant pas de phénomène thermique.

⁽¹⁾ SWEDELIUS, *Phil. Mag.*, 5^e série, t. XLVI, 1898, p. 173.

⁽²⁾ ROBERTS AUSTEN, *The Metallographiste*, juillet 1899. — Voir STANSFIELD, *Phil. Mag.*, 5^e série, t. XLVI, 1898, p. 68.

L'enregistrement de la température, par rapport au temps, a été aussi réalisé par M. Kurnakow ⁽¹⁾, M. Wologdine ⁽²⁾ et M. Rengarde ⁽³⁾ dans des appareils servant à l'analyse thermique.

Un grand progrès dans cette voie a été réalisé par M. Saladin ⁽⁴⁾, qui indiqua une méthode d'enregistrement photographique des déviations de deux galvanomètres, dont un traçait les abscisses et l'autre les ordonnées de la courbe.

En utilisant le principe indiqué par M. Saladin, M. H. Le Chatelier ⁽⁵⁾ construisait le galvanomètre double, qui a reçu une large application dans les laboratoires de recherches et dans l'industrie métallurgique. Dans cet enregistreur, le rayon lumineux se reflétait du miroir d'un premier galvanomètre, traversait un prisme incliné à 45°, qui transformait la déviation horizontale en déviation verticale, se reflétait du miroir d'un deuxième galvanomètre et tombait sur la plaque photographique. Lorsque le deuxième galvanomètre marquait en abscisses les températures données par un couple thermo-électrique, le premier galvanomètre pouvait enregistrer une différence de température indiquée par un couple ou une résistance électrique donnée par la chute ohmique.

Je me suis servi, dans mes expériences, d'un enregistreur photographique dérivant du galvanomètre double que j'avais transformé, en collaboration avec M. H. Le Chatelier, de façon que les indications d'un galvanomètre pouvaient être rapportées, non seulement à celles d'un

⁽¹⁾ KURNAKOW, *Zs. anorg. Chem.*, t. XLII, 1904, p. 184.

⁽²⁾ WOLOGDINE, *Revue de Métallurgie*, t. IV, 1907, p. 552.

⁽³⁾ RENGARDE, *Analyse thermique*, Paris, 1910.

⁽⁴⁾ SALADIN, *Association internationale des méthodes d'essais des matériaux*, séance du 28 février 1903.

⁽⁵⁾ H. LE CHATELIER, *Revue de Métallurgie*, t. I, 1904, p. 134.

deuxième galvanomètre, mais aussi au temps ou à une déviation extérieure à l'appareil, ce qui permettait d'étendre l'application de l'enregistrement à l'analyse thermique, à la dilatation et, en général, à tous les phénomènes, qui pouvaient se manifester par un courant électrique ou une déviation mécanique.

La figure 90 donne la reproduction de cet enregistreur.

J'omets la description de ces modifications, qui seront décrites dans un Mémoire ultérieur, car, dans les expériences sur les points critiques des bronzes d'aluminium, le montage du nouvel enregistreur était le même que celui de l'ancien galvanomètre double.

Préparation des échantillons. — J'ai employé l'alliage répondant à la composition Al Cu^3 sous forme de barreaux à cause de la difficulté d'étirer des fils à cette teneur et pour diminuer l'influence de l'oxydation superficielle de l'échantillon.

Ces barreaux devaient avoir une longueur d'au moins 60^{cm} à 70^{cm} , pour permettre l'élimination des phénomènes d'ordre thermo-électrique.

J'ai employé l'installation suivante pour leur coulée. Un tube en silice de 1^{m} de long et de 5^{mm} de diamètre intérieur était fixé verticalement. A sa partie supérieure était rodé un entonnoir en charbon graphité, alors que sa partie inférieure traversait le bouchon d'un flacon en communication avec une trompe à eau. Ce tube était chauffé dans toute sa partie supérieure (environ 80^{cm}) par un four à résistance électrique et par des brûleurs à gaz; la partie inférieure du tube était refroidie à -80° par de la neige carbonique. L'alliage fondu, versé dans l'entonnoir, traversait rapidement la partie chauffée du tube et se solidifiait au contact de la partie froide en formant tampon. La solidification se faisait ainsi régulièrement de bas en haut et les couches supérieures liquides pou-

vaient combler le retrait produit par la solidification des couches inférieures.

Installations. — Le dispositif ordinaire, employé pour l'étude de la variation de la résistance d'un alliage avec la température où était mesurée la chute ohmique dans un échantillon placé entièrement dans un four et traversé par un courant d'intensité constante, ne pouvait pas convenir pour l'enregistrement automatique à cause des perturbations d'ordre thermo-électrique qui défiguraient entièrement l'allure de la courbe ⁽¹⁾.

Ces perturbations dérivent principalement de deux causes :

1^o La première consiste en ce que les deux extrémités de l'échantillon peuvent ne pas être à la même température. Les fils de la dérivation au galvanomètre forment alors avec l'échantillon un couple thermo-électrique qui accuse cette différence de température par une force électromotrice correspondante.

2^o La deuxième cause d'erreur ne se manifeste que pour les alliages subissant une transformation moléculaire. Cette transformation ne se fait pas simultanément sur toute l'étendue de l'échantillon, et lorsqu'un fil de la dérivation au galvanomètre est en contact avec la modification stable à haute température, l'autre fil peut encore être en contact avec la modification stable à basse température ayant une force thermo-électrique différente.

Pour éliminer ces causes d'erreurs, j'ai employé le dispositif représenté schématiquement sur la figure 91.

La barre de l'alliage étudié (B), longue de 70^{cm}, était placée horizontalement dans un four à résistance élec-

⁽¹⁾ BOUDOUARD, *Bull. Soc. Encour.*, 2^e semestre, 1903, p. 449; *Revue de Métallurgie*, t. I, 1904, p. 80. — BARRÉE, *loc. cit.*

trique (F) ayant 30^{cm} de longueur. Un courant électrique produit par les accumulateurs (A) et réglé par le rhéostat R traversait la partie centrale de l'échantillon où des fils de cuivre étaient matés à une distance de 10^{cm}. La chute

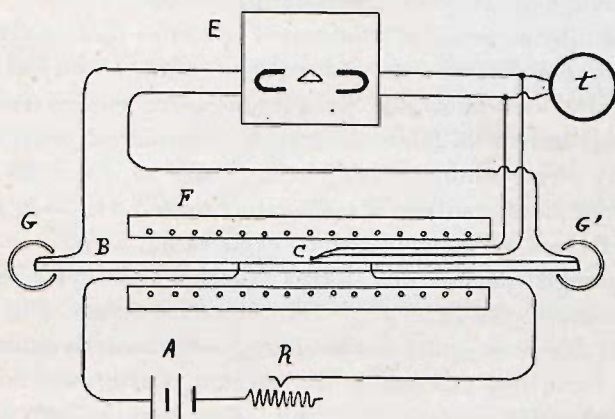


Fig. 91. — Disposition des appareils pour l'enregistrement des résistances.

B, barre de Palliage étudié; F, four électrique; A, accumulateurs; R résistance; G et G', réservoirs avec de la glace fondante; C, couple pour la mesure des températures; t, galvanomètre pour le contrôle des températures; E, enregistreur photographique.

ohmique dans la partie du barreau traversée par le courant était indiquée par un galvanomètre de l'enregistreur photographique (E). Les conduites de ce galvanomètre fixées aux extrémités du barreau étaient refroidies sur le contact par de la glace fondante (G et G'). Un couple Le Chatelier à 10 pour 100 de rhodium (C), relié au deuxième galvanomètre de l'enregistreur, indiquait la température du four, qu'on pouvait suivre sur un galvanomètre (t) mis en dérivation.

Cette disposition supprimait les causes d'erreurs signalées précédemment, car :

1^o Les contacts de la dérivation au galvanomètre

avec l'échantillon étaient maintenus à une température fixe;

2° Ces contacts, étant extérieurs au four, n'étaient pas influencés par la transformation moléculaire qui s'opérait dans la partie centrale du barreau.

Les phénomènes perturbateurs d'ordre thermo-électrique, qui influencent si fortement dans le dispositif ordinaire les indications du galvanomètre enregistreur, en s'ajoutant à la faible différence de potentiel produite par la chute ohmique, s'ajoutent dans ce dispositif à la force électromotrice des accumulateurs, vis-à-vis de laquelle ces phénomènes sont négligeables.

L'enregistrement des forces thermo-électriques est plus simple que l'enregistrement des résistances. Un fil de platine était maté à l'aide d'un fragment de cuivre dans l'une des extrémités du barreau. Cette extrémité était chauffée au four électrique, alors que l'autre était maintenue à une température constante, ainsi que l'extrémité du fil de platine. La force thermo-électrique était enregistrée par l'un des galvanomètres de l'enregistreur, alors que l'autre galvanomètre enregistrait la température du four.

Pour égaliser la température dans le four électrique, un tube en fer long de 20^{cm} fut placé à son intérieur, isolé par une toile d'amiante du barreau qui le traversait.

Les extrémités du four étaient bouchées par de l'amiante, ce qui suffisait pour rendre négligeable l'influence de l'oxydation superficielle du barreau.

L'enregistrement a été fait sur du papier photographique à développement, les courbes enregistrées sont reproduites sans aucune retouche, munies seulement d'une échelle des températures et d'une échelle pour les ordonnées.

L'échelle des températures a été obtenue par le point

d'ébullition du soufre (444°) et le point de fusion du chlorure de sodium (800°).

Comme unité de résistance a été prise la résistance à 0° .

La force thermo-électrique est indiquée en millivolts.

Résultats expérimentaux. — L'étude de la variation de la résistance électrique a montré que la forme de la courbe enregistrée dépend en grande partie de l'état de recuit de l'échantillon.

Lorsque l'échantillon était recuit préalablement avec une vitesse telle, que le passage de la zone critique entre 800° et 300° s'effectuait en une heure, on arrivait à une courbe moyenne représentée sur la figure 92 et

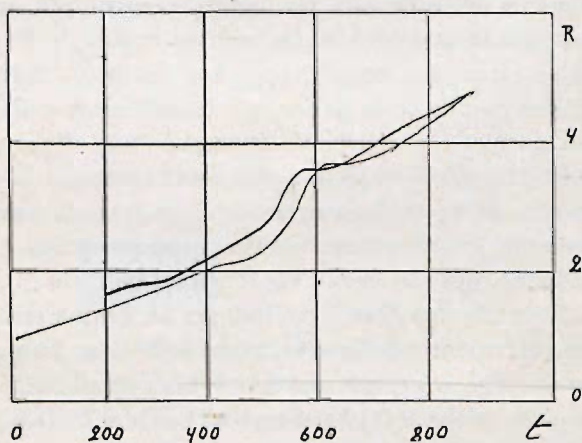


Fig. 92. — Variation de la résistance électrique de Al Cu^3 avec la température.

obtenue en effectuant l'échauffement en 2 heures et le refroidissement dans le même laps de temps.

Sur cette figure, la courbe d'échauffement est irrégulière entre 400° et 700° , où une montée rapide de la résistance entre 500° et 600° est bordée de deux larges

paliers concaves. Dans la courbe de refroidissement, on voit la diminution de la résistance, correspondante à sa montée rapide pendant l'échauffement, s'opérer avec un retard d'une cinquantaine de degrés et d'une façon incomplète, ce qui étend la zone critique au refroidissement de 700° à 250° .

Lorsque l'échantillon est recuit plus complètement, en doublant le temps de son refroidissement, sa résistance spécifique augmente presque de moitié en montrant ainsi une transformation plus complète en une modification stable à basse température, qui a une résistance spécifique supérieure à celle de la modification stable à haute température. L'allure de la courbe de résistance change alors sensiblement au-dessous de 600° , bien qu'elle soit produite dans les mêmes conditions d'échauffement que la précédente. La montée rapide de la résistance se maintient encore entre 500° et 600° , mais elle est moins rapide et le palier qui la précédait a disparu, ce qui permet à la courbe de conserver une allure régulière et presque rectiligne jusqu'aux environs de 500° . Au-dessus de 600° , la courbe de la résistance conserve toujours la même allure, quelles que soient les conditions préalables du recuit de l'échantillon.

La force thermo-électrique indique les points critiques moins nettement que la résistance électrique, comme le montre la figure 93, qui représente la courbe de la force thermo-électrique à l'échauffement. L'allure de la courbe est très régulière jusqu'aux environs de 580° , où se manifeste un palier étroit, mais net, correspondant à un pouvoir thermo-électrique nul. Ensuite, l'allure de la courbe redevient régulière. Au refroidissement, le phénomène perd de sa netteté et ne se manifeste que par un ralentissement de l'allure de la courbe aux environs de 500° .

Ces résultats nous montrent qu'en se basant sur les

propriétés électriques du composé Al Cu^3 , on ne peut affirmer avec certitude que l'existence d'une seule transformation de structure qui pourrait avoir lieu aux

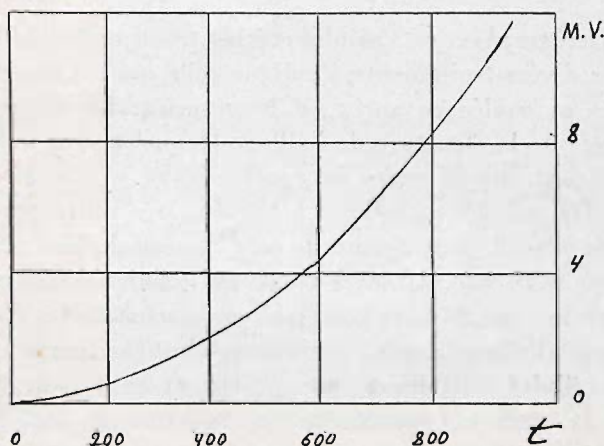


Fig. 93. — Force thermo-électrique de Al Cu^3 par rapport au Pt.

environs de 580° . La grande lenteur de cette transformation au refroidissement peut expliquer les points critiques observés à une température plus basse. Quant au phénomène assez faible observé vers 750° , on pourrait se demander s'il n'est pas dû à la présence du fer qui se trouvait comme impureté dans l'alliage.

L'analogie des bronzes d'aluminium avec les aciers, qui a été indiquée pour les propriétés mécaniques par MM. Carpenter et Edwards ⁽¹⁾, se maintient pour la variation de leurs propriétés électriques.

Ainsi, les courbes de la résistance électrique, que nous obtenons pour le composé Al Cu^3 , présentent des analogies avec les courbes de résistance électrique des aciers au carbone qui ont été étudiés par M. Boudouard ⁽²⁾.

⁽¹⁾ CARPENTER et EDWARDS, *loc. cit.*

⁽²⁾ BOUDOUARD, *loc. cit.*

Aussi les courbes de la force thermo-électrique du composé Al Cu^3 et celles des aciers étudiées par M. Belloc ⁽¹⁾ présentent une allure semblable.

Micrographie. — J'ai observé la structure de l'alliage après divers traitements, j'indique celle qui est observée après sa coulée et après un long recuit. La figure 89 représente la structure de l'alliage trempé par un refroidissement rapide après la coulée. Nous y voyons des grandes cellules cristallines attaquées très différemment par le réactif (perchlorure de fer) à cause de leur orientation différente. L'intérieur de ces cellules paraît être formé par un élément semblable à la martensite. Après le recuit, l'alliage a pris l'aspect reproduit sur la figure 88. Les cellules cristallines ont disparu et tout l'alliage a pris la structure martensitique uniforme et très fine. Les échantillons observés dans d'autres conditions de trempe et de recuit n'ont montré que des formes intermédiaires entre ces deux structures.

⁽¹⁾ BELLOC, *Comptes rendus*, t. CXXXI, 1900, p. 336; Thèse, Paris, 1903.
