

IV. — ALLIAGES FORMANT DES COMPOSÉS DÉFINIS.

Entre les alliages formant des composés définis, ceux de l'aluminium avec le magnésium, l'argent et le cuivre ont été étudiés dans toute leur étendue. Un type de composé défini répondant à la formule Al^2M^3 , où M indique un métal, se retrouve par des méthodes électriques dans tous ces alliages. Étant entourés de solutions solides, ces composés n'ont pas été caractérisés par d'autres méthodes.

Nous ajouterons au même groupe un alliage ternaire formé par deux composés définis $AlCu^3$ et Al^3Ag^3 .

Aluminium-magnésium (1).

Historique. Étude des propriétés électriques. Micrographie.

L'étude de la constitution des alliages aluminium-magnésium a donné lieu à un désaccord assez sensible.

Les essais sur la dissolution de ces alliages ont permis à Wöhler (2) d'affirmer l'existence d'un composé défini dont il n'a pas pu préciser la composition.

M. Boudouard (3) trouva, sur la courbe de solidification commençante, deux maxima correspondant aux composés $AlMg$ et $AlMg^2$. L'étude chimique lui montra ces mêmes composés et un composé nouveau Al^4Mg .

M. Grube (4) ne trouva sur la courbe de fusibilité

(1) BRONIEWSKI, *Comptes rendus*, t. CLII, 1911, p. 85.

(2) WÖHLER, *Lieb. Ann.*, t. CXXXVIII, 1866, p. 253.

(3) BOUDOUARD, *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 1325; t. CXXXIII, 1901, p. 1003.

(4) GRUBE, *Zs. anorg. Chem.*, t. XLV, 1905, p. 225.

qu'un seul maximum pouvant correspondre au composé Al^2Mg^3 ou Al^3Mg^4 qui ne sont distants l'un de l'autre que de 3 pour 100. Il admet que c'est le composé Al^3Mg^4 qui se forme. La courbe de fusibilité obtenue par M. Grube est reproduite sur la figure 41.

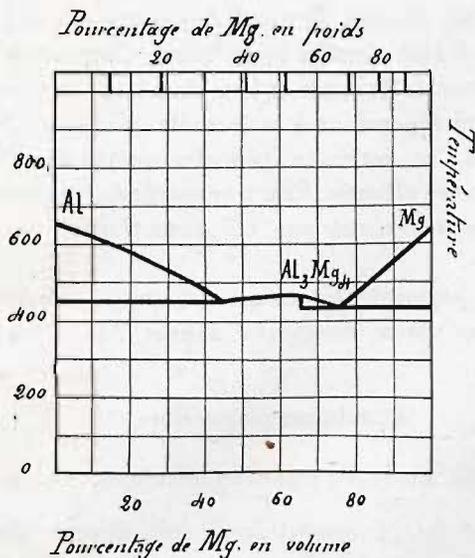


Fig. 41. — Fusibilité de Al Mg suivant M. Grube (1905).

M. Pécheux ⁽¹⁾ étudie la force thermo-électrique de quelques alliages aluminium-magnésium, par rapport au cuivre, entre 17^o,5 et 380^o. Il obtint les nombres suivants pour la force thermo-électrique entre 17^o,5 et 100^o.

Pour 100 de Mg en poids.	Force th.-él. en microvolts.	Pour 100 de Mg en poids.	Force th.-él. en microvolts.
Al.....	162,75	32.....	83,27
15.....	121,12	34.....	128,69
23.....	105,98	Mg.....	136,26
27.....	181,68	Pb.....	211,96

⁽¹⁾ PÉCHEUX, *Comptes rendus*, t. CXXXIX, 1904, p. 1202.

Ces nombres ne concordent pas avec ceux que j'ai obtenus. Je crois que cette différence provient de l'insuffisance des précautions prises par M. Pécheux pour obtenir des alliages purs, ne contenant, par exemple, pas de fer dont il se servait pour maintenir le magnésium sous l'aluminium fondu, malgré la solubilité du fer dans ces conditions.

Le magnésium employé était pur à 99,2 pour 100 et renfermait 0,3 pour 100 de fer et 0,5 pour 100 de silicium. Dans le calcul des pourcentages en volume, sa densité a été admise égale à 1,75.

Les alliages étaient fondus dans des creusets en charbon graphité, car les creusets en terre réfractaire, même brasqués avec de l'alumine, étaient attaqués. A cause de la grande fragilité des portions moyennes des alliages aluminium-magnésium (de 40 à 70 pour 100 de Mg en poids), la lingotière a été chauffée avant la coulée vers 150°-200° pour diminuer la contraction relative de l'alliage pendant le refroidissement. J'ai pu obtenir ainsi des échantillons, même pour des alliages très fragiles, mais leur trempe était inférieure à celle des échantillons coulés dans une lingotière froide.

L'étude des propriétés électriques nous a donné les nombres indiqués dans le Tableau suivant et employés pour la construction des courbes reproduites sur les figures 42, 43, 44 et 45.

Ces nombres nous montrent l'existence probable de deux composés définis Al Mg et Al²Mg³.

La courbe de conductivité (*fig. 42*) et celle du coefficient de température (*fig. 43*) prennent la forme D de notre classification (*voir p. 14*) entre l'Al et Al Mg et entre Al²Mg³ et le Mg, la forme B ou D entre Al Mg et Al²Mg³. Le composé Al²Mg³ est plus fortement marqué que le composé Al Mg, surtout par son coefficient de température qui se rapproche de celui des métaux

Propriétés électriques des alliages aluminium-magnésium.

Composition For- mules.	pour 100 de Mg en volume.	Conductivité. $\times 10^3$.		Coefficient de température.		Pouvoir thermo-électrique.		$\frac{dE}{dt} = A + Bt$.		F. c. m. de dissolution.	
		Recuit.	Trempé.	Recuit.	Trempé.	Recuit.	Trempé.	Recuit.	Trempé.	Max.	Min.
		A.		B.		A.		B.			
Al	0	40,1	38,5	0,00425	0,00410	-0,07	-0,04	-0,0002	-0,0006	1,20	1,10
»	5,68	16,6	15,5	0,00210	0,00192	+0,84	+1,04	-0,0039	-0,0059	1,23	1,14
»	10,28	14,3	14,1	0,00180	0,00180	+1,12	+1,11	-0,0058	-0,0058	1,25	1,16
»	20,7	9,61	9,60	0,00117	0,00134	+0,85	+0,91	-0,0055	-0,0058	1,29	1,19
(Al ¹ Mg).	25,4	8,19	8,09	0,00094	0,00109	+0,72	+0,75	-0,0070	-0,0056	1,35	1,23
»	30,3	6,80	6,68	0,00065	0,00091	+0,21	+0,25	-0,0042	-0,0037	1,35	1,22
»	39,5	3,76	3,52	0,00069	0,00049	-0,40	-0,82	-0,0040	-0,0028	1,36	1,25
»	41,2	3,60	3,21	0,00045	0,00050	-0,42	-0,76	-0,0055	-0,0043	1,35	1,25
»	46,0	2,46	2,69	0,00033	0,00034	-0,56	-1,36	-0,0060	-0,0037	1,37	1,27
»	50,7	2,03	2,20	0,00034	0,00025	-0,95	-2,49	-0,0082	-0,0056	1,37	1,32
AlMg	58,5	2,63	2,68	0,00047	0,00028	-4,19	-4,56	-0,0108	-0,0088	1,42	1,34
»	62,8	2,22	2,30	0,00029	0,00026	+1,68	+1,57	-0,0153	-0,0150	1,44	1,37
»	64,3	2,60	2,75	0,00041	0,00034	+3,51	+3,48	-0,0118	-0,0099	1,43	1,37
(Al ³ Mg ⁴).	65,3	3,07	3,18	0,00144	0,00080	+3,53	+3,43	+0,0086	+0,0060	1,44	1,37
Al ² Mg ³ .	67,8	4,53	4,33	0,00410	0,00375	+1,22	+1,01	+0,0030	+0,0036	1,45	1,38
»	70,1	3,25	3,35	0,00090	0,00103	-0,05	-0,13	+0,0010	+0,0023	1,90	1,45
(AlMg ²).	73,9	4,08	3,65	0,00102	0,00075	-0,33	-0,99	+0,0009	-0,0002	2,05	1,45
»	80,7	5,02	4,38	0,00103	0,00084	-0,78	-1,32	-0,0005	-0,0016	2,30	1,52
»	89,9	6,07	5,78	0,00132	0,00110	-1,64	-1,86	-0,0018	-0,0022	2,33	1,70
»	95,3	7,03	7,14	0,00145	0,00128	-1,64	-1,46	-0,0018	-0,0055	2,35	2,15
Mg	100	24,6	23,5	0,00430	0,00415	+0,18	+0,24	-0,0102	-0,0083	2,35	2,25

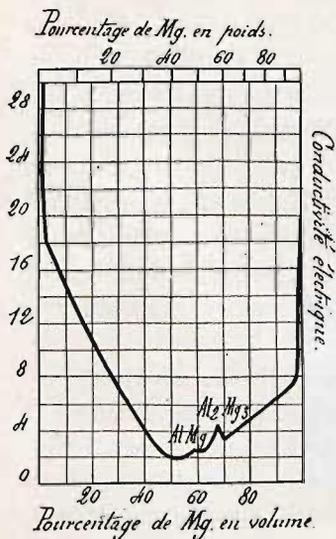


Fig. 42. — Al Mg. Conductivité électrique.

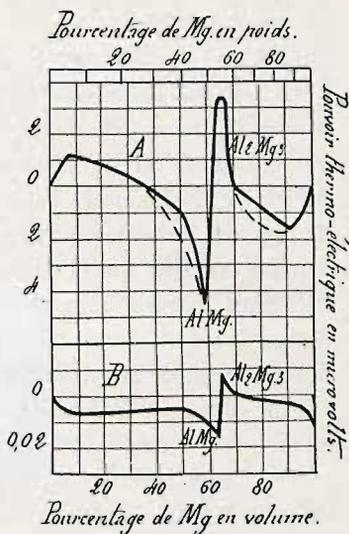


Fig. 44. — Al Mg. Pouvoir thermo-électrique.

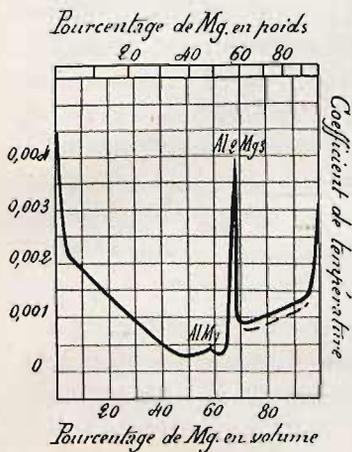


Fig. 43. — Al Mg. Coefficient de température.

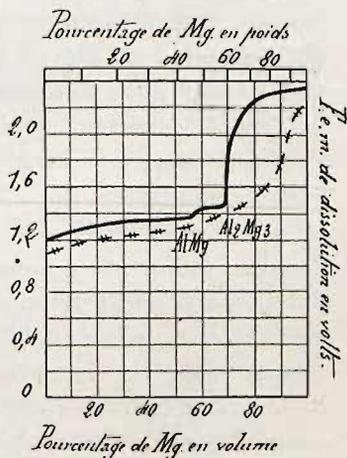


Fig. 45. — Al Mg. F. e. m. de dissolution.

purs. Une restriction des limites des solutions solides se produit par le recuit des alliages entre le composé Al^2Mg^3 et le Mg.

La courbe du pouvoir thermo-électrique (*fig. 44-A*) prend la forme E' de notre classification (*voir p. 30*) entre l'Al et AlMg, la forme B' ou E' entre AlMg et Al^2Mg^3 et la forme E entre Al^2Mg^3 et le Mg. Le composé AlMg est fortement accentué par un maximum de la courbe, tandis que le composé Al^2Mg^3 englobé entre l'élément 1 et l'élément 2, n'est marqué par aucune discontinuité.

La courbe de la variation du pouvoir thermo-électrique (*fig. 44-B*) prend la forme F entre l'Al et AlMg, la forme C ou F entre AlMg et Al^2Mg^3 et la forme F entre Al^2Mg^3 et Mg. Les deux composés définis sont englobés entre l'élément 1 et 2 et ne se manifestent par aucune discontinuité.

La courbe de la force électromotrice de dissolution (*fig. 45*) indique faiblement le composé AlMg, et d'une façon plus accentuée, le composé Al^2Mg^3 . Ceci pouvait être, du reste, prévu, *a priori*, à cause des solutions solides qui entourent AlMg. Il est intéressant de constater qu'en se servant uniquement de la courbe « minima » de la force électromotrice, nous n'aurions pu arriver à aucune conclusion concernant les composés définis.

Pour m'assurer que le deuxième composé défini répondait bien à la composition Al^2Mg^3 , comme me l'avaient indiqué mes premières mesures, et non Al^3Mg^4 , j'ai préparé une série d'alliages de contrôle dans des creusets en graphite chauffés dans le vide, ce qui évitait complètement la formation de siliciures et d'oxydes. Les résultats obtenus sur ces échantillons, surtout ceux du coefficient de température et de la force électromotrice de dissolution, se montrèrent nettement en faveur du composé Al^2Mg^3 .

Il est difficile de conclure si les composés définis AlMg et Al^2Mg^3 forment une solution solide continue ou deux solutions solides limites très rapprochées.

La figure 60 représente une filiation entre l'aluminium et le magnésium obtenue dans un tube en graphite. L'attaque a été faite par la potasse agissant sur les parties riches en aluminium et par l'acide chlorhydrique très dilué qui s'attaque surtout aux parties riches en magnésium. Nous voyons du côté gauche de la filiation les cristaux arborescents d'aluminium pénétrer jusqu'au composé AlMg peu attaqué par les réactifs. Le composé Al^2Mg^3 le suit, séparé par une bande foncée de solutions solides plus attaquables que les composés purs. Entre Al^2Mg^3 et le Mg , nous voyons un eutectique dans lequel pénètrent les cristaux respectifs des deux constituants.

Les figures 63 et 64 reproduisent la structure des composés AlMg et Al^2Mg^3 attaqués par l'acide azotique très dilué. Les figures 62 et 65 montrent la structure des alliages correspondant à la composition Al^1Mg et AlMg^2 . Cette structure est nettement hétérogène et ne peut pas correspondre à des composés définis. L'attaque a été faite par de l'acide azotique dilué qui laisse paraître en blanc les cristaux d'aluminium et ceux du composé Al^2Mg^3 . L'alliage répondant à la composition Al^3Mg^1 a une structure homogène, étant formé par une solution solide du composé AlMg dans le composé Al^2Mg^3 .

En résumé, nous voyons que l'étude des propriétés électriques des alliages aluminium-magnésium nous a permis de confirmer l'existence du composé AlMg et d'établir celle du composé Al^2Mg^3 . Le composé Al^2Mg^3 se trouve près du maximum de la courbe de fusion, le composé AlMg est englobé entre deux solutions solides et ne pourrait être trouvé que difficilement par la méthode de fusibilité.

Les alliages entre l'Al et le composé AlMg se composent

de deux solutions solides limitées et d'un mélange de ces solutions. Les composés Al Mg et Al^2Mg^3 forment une solution solide continue ou presque continue. Entre le composé Al^2Mg^3 et le Mg , les alliages sont formés par deux solutions solides limites et par le mélange de ces solutions.

Aluminium-argent (1).

Historique. Étude des propriétés électriques. Micrographie.

Les alliages aluminium-argent sont durs, peu altérables et ne présentent pas la zone fragile propre à la plupart des alliages contenant des composés définis.

M. Gautier (2), en étudiant la courbe de solidification commençante, y trouve un maximum correspondant à la composition Al Ag^2 .

M. Guillet (3) isola des lingots obtenus par l'aluminothermie un alliage de la composition Al^3Ag^1 .

M. Petrenko (4) a obtenu pour les alliages aluminium-argent la courbe de fusibilité reproduite sur la figure 46, qui correspond aux composés définis Al Ag^2 et Al Ag^3 . Le composé Al Ag^2 et les solutions solides de ce composé subissent, suivant M. Petrenko, une transformation moléculaire manifestée par un phénomène thermique.

M. Puchine (5) trouve que la force électromotrice de dissolution des alliages aluminium-argent varie brusquement après la composition Al Ag , qu'il considère ainsi comme un composé défini.

(1) BRONIEWSKI, *Comptes rendus*, t. CL, 1910, p. 1754.

(2) GAUTIER, *Comptes rendus*, t. CXXIII, 1896, p. 109; *Bull. Soc. Encour.*, 5^e série, t. I, 1896, p. 1312.

(3) GUILLET, *Bull. Soc. Encour.*, 2^e semestre, 1902, p. 264.

(4) PETRENKO, *Zs. anorg. Chem.*, t. XLVI, 1905, p. 49.

(5) PUCHINE, *J. Soc. phys. et chim. russe*, t. XXXIX, 1907, p. 13, 353, 528 et 869.

Enfin MM. Dewar et Fleming ⁽¹⁾ indiquent la variation de la résistance électrique entre 100° et —183° d'un alliage à 6 pour 100 d'argent.

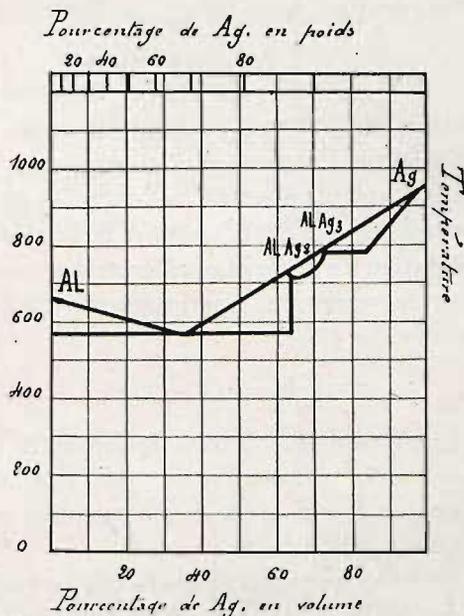


Fig. 46. — Fusibilité de Ag Al suivant M. Petrenko (1905).

L'argent de commerce dit « vierge » contenait environ 1 pour 100 de cuivre et quelques millièmes de plomb. Pour la purification, cet argent était transformé en chlorure, lavé à l'eau chaude, réduit par la fusion avec du carbonate de sodium et raffiné par l'électrolyse. Le raffinage se faisait dans une solution acide d'azotate d'argent; comme anode, servait l'argent réduit par du carbonate de sodium; comme cathode, une plaque de graphite. Le métal se déposait dans ces conditions sous la forme de longs cristaux très fins, peu maniables, mais

(1) DEWAR et FLEMING, *Phil. Mag.*, 5^e série, 1893, p. 271.

qui m'ont fourni de l'argent plus pur qu'un dépôt compact obtenu dans un bain de cyanure.

Cet argent, fondu dans le vide, a donné pour le coefficient de température de la résistance électrique entre 0° et 100°

$$\alpha = 0,00415.$$

MM. Kamerlingh Onnes et Clay ⁽¹⁾ avaient trouvé pour ce coefficient $\alpha = 0,00411$. La valeur que je trouve se rapproche sensiblement de celle ($\alpha = 0,00417$) que fixe la formule établie en admettant la proportionnalité entre la variation de la résistance électrique avec la température et la variation simultanée de l'espace libre entre les molécules ⁽²⁾

$$r_t = (2F + T)T \times \text{const.},$$

où F est la température absolue de fusion, T la température absolue du métal et r_t sa résistance électrique.

Pour calculer le pourcentage en volume la densité de l'argent a été prise égale à 10,50.

Les nombres obtenus dans l'étude des propriétés électriques sont indiqués dans le Tableau suivant et ont servi à la construction des diagrammes représentés sur les figures 47, 48, 49 et 50. Ils nous montrent l'existence probable de deux composés définis Al^2Ag^3 et AlAg^3 .

La courbe de conductivité (*fig. 47*) et celle du coefficient de température (*fig. 48*) prennent la forme D de notre classification (*voir p. 14*), entre l'Al et le composé Al^2Ag^3 ainsi qu'entre le composé AlAg^3 et l'Ag. Ces courbes prennent la forme B entre les deux composés définis, qui forment entre eux une solution solide continue.

⁽¹⁾ KAMERLING ONNES et CLAY, *Comm. Phys. Lab. Leiden*, n° 99, 1907.

⁽²⁾ BRONIEWSKI, *J. Chim. phys.*, t. IV, 1906, p. 285; t. V, 1907, p. 57 et 609.

Propriétés électriques des alliages aluminium-argent.

Composition pour 100 For- mules. envolume.	Conductivité $\times 10^2$.		Coefficient de température.		Pouvoir thermo-électrique.		$\frac{dE}{dt} = A + Bt$.		F. e. m. de dissolution.	
	Recuit.	Trempe.	Recuit.	Trempe.	Recuit.	Trempe.	Recuit.	Trempe.	Max.	Min.
	A.		B.							
Al	40,1	38,5	0,00425	0,00410	-0,07	-0,04	-0,0002	-0,0006	1,20	1,10
»	22,1	19,5	0,00210	0,00152	+0,67	+0,43	-0,0022	-0,0035	1,20	1,18
»	18,3	12,5	0,00203	0,00139	+0,74	+0,70	-0,0016	-0,0019	1,21	1,18
»	14,6	7,40	0,00180	0,00068	+0,93	+1,05	+0,0032	+0,0013	1,20	1,17
»	10,3	5,70	0,00156	0,00079	+1,24	+1,39	+0,0063	+0,0044	1,20	1,17
»	7,20	4,81	0,00117	0,00063	+1,58	+1,84	+0,0068	+0,0053	1,18	1,15
(AlAg) ..	5,40	3,67	0,00106	0,00066	+2,24	+2,75	+0,0081	+0,0095	1,17	1,12
» ..	3,89	3,38	0,00086	0,00076	+2,90	+3,25	+0,0115	+0,0122	1,18	0,80
» ..	3,80	3,41	0,00092	0,00090	+3,01	+3,56	+0,0120	+0,0124	1,10	0,55
(Al ² Ag ⁴) ..	3,85	3,62	0,00135	0,00107	+3,67	+4,03	+0,0213	+0,0154	0,59	0,53
Al ² Ag ³ ..	3,19	3,24	0,00067	0,00074	+2,75	+2,88	-0,0096	-0,0081	0,52	0,48
» ..	2,95	3,09	0,00065	0,00080	+1,74	+1,80	+0,0056	+0,0058	0,53	0,47
(AlAg ²) ..	2,83	3,05	0,00051	0,00071	+1,37	+1,53	+0,0034	+0,0022	0,55	0,47
» ..	2,14	3,03	0,00044	0,00067	+0,95	+1,36	+0,0037	+0,0025	0,57	0,48
» ..	2,75	2,88	0,00069	0,00075	+1,08	+1,23	+0,0040	+0,0029	0,57	0,47
AlAg ³ ..	3,22	3,15	0,00047	0,00027	+2,23	+2,15	+0,0035	+0,0064	0,54	0,46
» ..	5,91	6,06	0,00045	0,00058	+1,83	+1,76	+0,0035	+0,0048	0,45	0,40
» ..	9,05	9,20	0,00057	0,00065	+1,51	+1,46	+0,0047	-0,0040	0,45	0,38
Ag.....	68,0	65,8	0,00415	0,00397	+2,51	+2,44	+0,0076	+0,0072	0,40	0,38

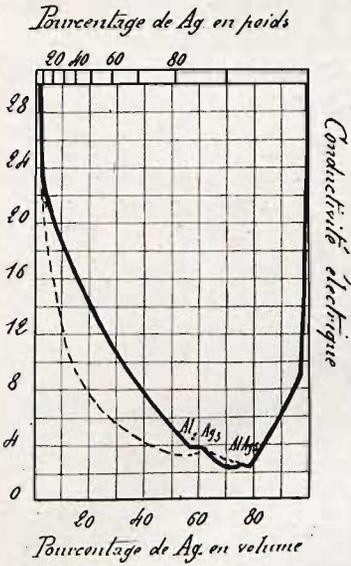


Fig. 47. — Al Ag. Conductivité électrique.

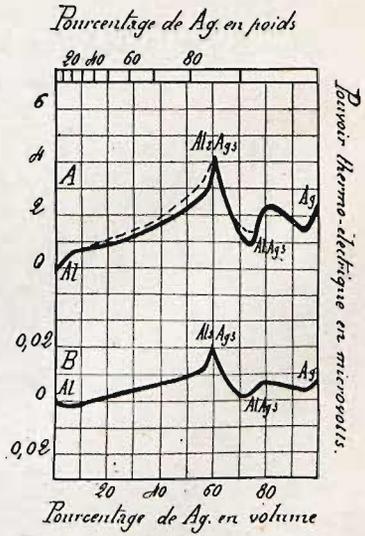


Fig. 49. — Al Ag. Pouvoir thermo-électrique.

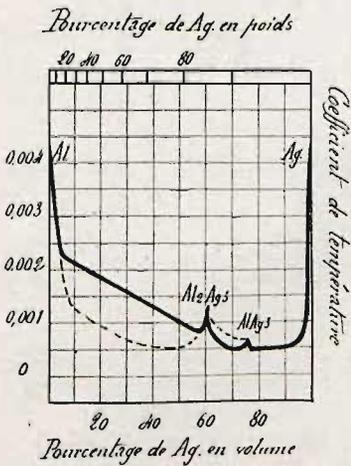


Fig. 48. — Al Ag. Coefficient de température.

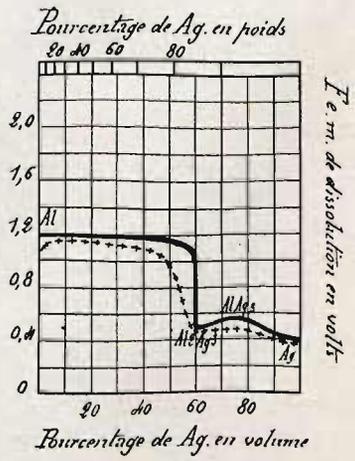


Fig. 50. — Al Ag. F. e. m. de dissolution.

Entre l'aluminium et le composé Al^2Ag^3 , la courbe du pouvoir thermo-électrique (*fig. 49-A*) prend la forme F' , la courbe de la variation du pouvoir thermo-électrique (*fig. 49-B*) la forme E de notre classification (*voir p. 30*). Entre les composés Al^2Ag^3 et AlAg^3 les deux courbes prennent la forme B , alors que, entre le composé AlAg^3 et l'argent, elles ont la forme F' . Le composé Al^2Ag^3 est fortement marqué par un maximum de la courbe, alors que le composé AlAg^3 , réunissant l'élément 1 avec l'élément 2, n'est marqué par aucune discontinuité.

La courbe de la force électromotrice de dissolution (*fig. 50*) indique nettement le composé Al^2Ag^3 . La position du composé AlAg^3 , qui a une force électromotrice supérieure à celle des deux constituants, qui lui sont voisins, est moins bien établie.

La figure 61 reproduit la filiation aluminium-argent traitée successivement par de la potasse, qui attaque les parties riches en aluminium et par du sulfure d'ammonium, qui colore le composé AlAg^3 , en permettant de le différencier ainsi avec le composé Al^2Ag^3 et l'argent. A gauche, nous voyons les cristaux connus de l'aluminium pénétrer dans l'eutectique qui les sépare des cristaux du composé défini Al^2Ag^3 . Entre les composés Al^2Ag^3 et AlAg^3 la ligne de démarcation est nettement tranchée, comme si les solutions solides réciproques des deux constituants se touchaient sans se confondre. Entre le composé AlAg^3 et l'argent, nous voyons les cristaux d'argent pénétrer jusqu'au composé défini qui se confond avec l'eutectique.

La figure 66 montre la structure de l'alliage répondant à la composition AlAg attaqué par de l'acide azotique. Cette structure est nettement hétérogène et ne peut pas correspondre à un constituant. L'erreur de M. Puchine, qui l'a indiqué comme un composé défini, provient de ce qu'il avait observé la force électromotrice de disso-

lution « limite », qui descend avant le composé $\text{Al}^2 \text{Ag}^3$ à cause de l'épuisement de l'électrode.

La figure 67 met en évidence les cellules cristallines du composé $\text{Al}^2 \text{Ag}^3$ traité par de l'acide azotique. La limite de la solution solide de l'aluminium dans ce composé défini correspond approximativement à la composition $\text{Al}^3 \text{Ag}^4$ et a été isolée par des méthodes chimiques à la place du composé.

L'alliage correspondant à la composition $\text{Al} \text{Ag}^2$ montre une structure homogène, faisant partie des solutions solides du composé $\text{Al}^2 \text{Ag}^3$, ce qui rendait difficile leur différenciation par l'analyse thermique.

L'étude des propriétés électriques des alliages aluminium-argent nous a permis de confirmer l'existence du composé $\text{Al} \text{Ag}^3$ et d'indiquer un nouveau composé $\text{Al}^2 \text{Ag}^4$. L'aluminium et le composé $\text{Al}^2 \text{Ag}^3$ forment deux solutions solides limites et un mélange de ces solutions. La même structure se manifeste entre le composé $\text{Al} \text{Ag}^3$ et l'argent. Les deux composés forment entre eux une solution solide continue. L'existence des composés $\text{Al} \text{Ag}$, $\text{Al}^3 \text{Ag}^4$ et $\text{Al} \text{Ag}^2$ n'a pas été confirmée.

Aluminium-cuivre (1).

Historique. Etude des propriétés électriques. Micrographie.

La structure des alliages aluminium-cuivre est de beaucoup plus étudiée que celle des autres alliages d'aluminium, probablement à cause de l'application pratique des bronzes d'aluminium qui en font partie.

Debray (2) croyait que les alliages aluminium-cuivre perdaient la couleur jaune par la formation du composé $\text{Al} \text{Cu}^2$.

(1) BRONIEWSKI, *Comptes rendus*, t. CIXL, 1909, p. 853.

(2) DEBRAY, *Comptes rendus* t. XIII, 1856, p. 925.

M. H. Le Chatelier ⁽¹⁾ trouva par la méthode chimique le composé Al Cu. L'étude de la courbe de fusibilité ⁽²⁾ ne confirma pas nettement l'existence de ce composé, mais indiqua deux nouveaux composés Al² Cu et Al Cu³.

L'existence des composés Al² Cu, Al Cu et Al Cu³ a été confirmée par M. Guillet ⁽³⁾ par une méthode chimique, ainsi que par l'étude de la courbe de fusion.

M. Brunck ⁽⁴⁾ isola par voie chimique un alliage répondant à la composition Al³ Cu¹.

MM. Campbell et Mathews ⁽⁵⁾ indiquent par la méthode de fusion les composés Cu² Al³ et Al Cu³. Par la même méthode, MM. Carpenter et Edwards ⁽⁶⁾ trouvent les composés Al² Cu, Al Cu³ et Al Cu⁴.

M. Curry ⁽⁷⁾ affirme que l'analyse thermique ne peut donner avec certitude que l'emplacement du composé Al² Cu; quant aux autres composés définis, M. Curry ne donne que les limites des solutions solides qui les englobent, sans se prononcer sur leurs formules.

Il résume ses observations dans le Tableau suivant :

Limites des solutions solides en pour 100 de cuivre.

Phase.	A 1000°.	A 700°.	A 500°.
α.....	100-92	100-91	100-91
β.....	90-85	88,5-87	Se décompose au-dessous de 566°
γ.....	84-83	84-80	84-79
δ.....	Fond	75-77	Se décompose au-dessous de 570°
ε.....	»	Fond	76-73,5
Al ² Cu.	»	»	53,7
η.....	»	»	11-0

⁽¹⁾ H. LE CHATELIER, *Comptes rendus*, t. CXX, 1895, p. 835, 1050; *Bull. Soc. Encour.*, 4^e série, t. X, 1895, p. 388.

⁽²⁾ H. LE CHATELIER, *Bull. Soc. Encour.*, 4^e série, t. X, 1895, p. 569.

⁽³⁾ GUILLET, *Bull. Soc. Encour.*, 1902, p. 236 (étude chimique); *Revue de Métallurgie*, t. II, 1905, p. 567 (fusion).

⁽⁴⁾ BRUNCK, *Ber. Chem. Gesell.*, t. XXXIV, 1901, p. 2733.

⁽⁵⁾ CAMPBELL et MATHEWS, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. XXIV, 1902, p. 253.

⁽⁶⁾ CARPENTER et EDWARDS (*Proces. Inst. Mec. Eng.*, 1907); *Revue de Métallurgie*, t. V, 1908, p. 412.

⁽⁷⁾ CURRY, *J. of phys. Chem.*, t. XI, 1907, p. 425.

M. Gwyer ⁽¹⁾, ayant repris par la méthode de fusion l'étude des alliages aluminium-cuivre, retrouve les composés Al^2Cu , AlCu et AlCu^3 dont Al^2Cu se décompose avant la fusion. La courbe de fusion obtenue par M. Gwyer est reproduite sur la figure 51.

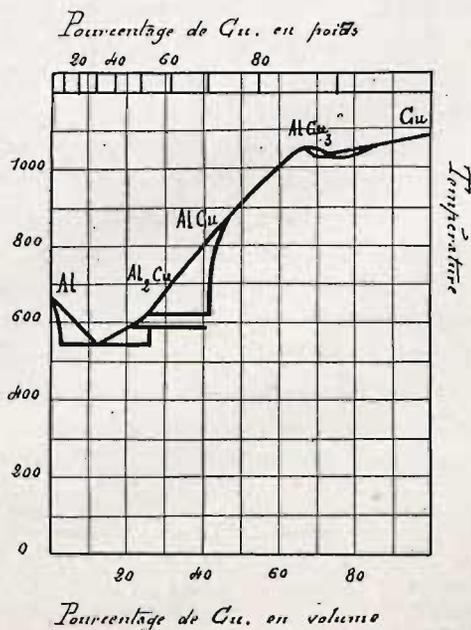


Fig. 51. — Fusibilité de Al Cu suivant M. Gwyer (1908).

L'étude des propriétés électriques de ces alliages est peu avancée. M. H. Le Chatelier ⁽²⁾ détermine la variation de la résistance d'un alliage à 10 pour 100 de cuivre entre 0° et 800° et trouve entre 550° et 650° une zone critique correspondant probablement à un changement de structure.

⁽¹⁾ GWYER, *Zs. anorg. Chem.*, t. LVII, 1908, p. 113.

⁽²⁾ H. LE CHATELIER, *Comptes rendus*, t. III, 1890, p. 454.

MM. Déwar et Fleming ⁽¹⁾ étudient la variation de la résistance de $+100^{\circ}$ à -182° de deux alliages dont un à 6 pour 100 et l'autre à 97 pour 100 de cuivre.

M. Battelli ⁽²⁾ détermina la force thermo-électrique par rapport au plomb de 0° à 100° des alliages à 79, 83 et 91 pour 100 de cuivre.

M. Steinmann ⁽³⁾ détermina dans les mêmes conditions la force thermo-électrique des alliages à 90, 92 et 95 pour 100 de cuivre.

M. Pouchine ⁽⁴⁾ étudie la force électromotrice de dissolution des alliages aluminium-cuivre, en ne marquant que les valeurs limites. Il ne trouve ainsi que le composé AlCu.

M. Pécheux ⁽⁵⁾ étudie la résistance électrique et le pouvoir thermo-électrique par rapport au cuivre de quelques échantillons marchands.

Il obtient les nombres suivants :

Pour 100 de Cu en poids.	Résistance électrique.	Pouvoir thermo-électrique en microvolts.
4,0..	$3,10(1 + 0,0038 t + 0,000003 t^2)$	$-(2,21 + 0,00680 t)$
90,0..	$12,61(1 + 0,00032 t + 0,000002 t^2)$	$-(1,21 + 0,00104 t)$
92,5..	$13,62(1 + 0,00036 t + 0,000001 t^2)$	$-(1,59 + 0,00090 t)$
94,0..	$11,62(1 + 0,00055 t + 0,000002 t^2)$	$-(1,78 + 0,00040 t)$
95,0..	$10,21(1 + 0,00070 t + 0,000002 t^2)$	$-(2,53 + 0,00320 t)$
98,0..	$8,26(1 + 0,00102 t + 0,000003 t^2)$	$-(2,31 + 0,00300 t)$

Les nombres de M. Pécheux pour la conductivité et le coefficient de température sont sensiblement plus

⁽¹⁾ DEWAR et FLEMING, *Phil. Mag.*, 5^e série, t. XXXVI, 1893, p. 271.

⁽²⁾ BATTELLI, *Atti R. Inst. Veneti*, 6^e série, t. V, 1886-87, p. 1148.

⁽³⁾ STEINMANN, *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1300.

⁽⁴⁾ POUCHINE, *Journ. Soc. phys. chim. russe*, t. XXXIX, 1907, p. 528.

⁽⁵⁾ PÉCHEUX, *Comptes rendus*, t. CXVIII, 1909, p. 1041.

petits que ceux que j'ai obtenus; le pouvoir thermo-électrique se rapproche, dans ses expériences, davantage de la ligne du plomb. Ces différences tiennent probablement aux impuretés (Fe, Mn) contenues dans les bronzes d'aluminium industriels.

J'ai employé du cuivre électrolytique qui ne contenait les impuretés qu'à l'état de traces. Pour le calcul du pourcentage en volume, la densité du cuivre a été admise égale à 8,94.

L'étude des propriétés électriques des alliages aluminium-cuivre a donné des nombres indiqués dans les Tableaux suivants et qui ont servi à la construction des diagrammes reproduits sur les figures 52, 53, 54 et 55.

Ces nombres nous conduisent à admettre l'existence de quatre composés définis Al^2Cu , AlCu , Al^2Cu^3 et ACu^3 , dont le composé Al^2Cu^3 n'a pas encore été signalé jusqu'à présent.

La courbe de la conductivité (*fig. 52*) et celle du coefficient de température (*fig. 53*) prennent, dans leurs tranches successives, les formes C, A, C', D et D de notre classification (*voir p. 14*). La trempe produit une déformation très sensible dans la forme de ces courbes. Il est probable que la décomposition du composé Al^2Cu avant la fusion, signalée par M. Gwyer, est la cause principale de la diminution de la conductivité et du coefficient de température par la trempe des alliages entre l'aluminium et le composé AlCu . L'augmentation de l'étendue des solutions solides par la trempe des alliages entre le composé AlCu^3 et le cuivre produit le même effet.

Nous voyons, au contraire, une augmentation de la conductivité par la trempe du composé AlCu^3 et des alliages environnants. Ce changement se produit entre 550° et 650° , où M. H. Le Chatelier a remarqué un point critique. On pourrait expliquer ce phénomène par la polymérisation du composé stable à haute température

Propriétés électriques des alliages aluminium-cuivre.

Composition pour 100 de Cu Formules. en volume.	Conductivité $\times 10^2$.		Coefficient de température.		Pouvoir thermo-électrique.		$\frac{dE}{dt} = A + Bt$.		F. e. m. de dissolution.	
	Recuit.	Trempé.	Recuit.	Trempé.	Recuit.	Trempé.	Recuit.	Trempé.	Max.	Min.
	A.		B.		A.		B.			
Al.....	40,1	38,5	0,00425	0,00410	-0,07	-0,04	-0,0002	-0,0006	1,20	1,10
».....	31,0	23,5	0,00375	0,00293	+0,29	+0,44	+0,0023	+0,0007	1,04	1,00
».....	27,9	22,1	0,00343	0,00206	+0,37	+0,62	+0,0058	+0,0022	1,01	0,99
».....	25,4	18,9	0,00325	0,00210	+0,27	+0,50	+0,0045	+0,0015	1,01	0,99
».....	23,2	18,5	0,00304	0,00190	+0,09	+0,34	+0,0027	+0,0006	1,01	0,99
».....	19,7	16,7	0,00268	0,00196	+0,03	+0,12	+0,0020	+0,0003	1,01	0,99
(Al ¹⁵ Cu ²).	17,4	15,8	0,00245	0,00215	-0,24	+0,06	-0,0024	-0,0047	1,02	0,99
(Al ¹⁰ Cu ³).	16,5	15,0	0,00231	0,00220	-0,20	-0,05	-0,0040	-0,0041	1,01	0,99
Al ² Cu....	15,2	13,9	0,00223	0,00225	-0,28	-0,11	-0,0042	-0,0041	0,99	0,95
».....	14,1	12,4	0,00222	0,00205	+1,44	+1,32	+0,0061	+0,0048	0,98	0,81
».....	13,0	11,5	0,00211	0,00201	+3,65	+3,39	+0,0138	+0,0126	0,92	0,79
AlCu.....	12,1	9,14	0,00208	0,00109	+3,80	+3,96	+0,0155	+0,0146	0,78	0,76
».....	9,80	6,82	0,00147	0,00091	+3,48	+3,30	+0,0132	+0,0114	0,78	0,74

Propriétés électriques des alliages aluminium-cuivre (fin).

W. BRONIEWSKI.

Formules.	Composition pour 100 de Cu.	Conductivité $\times 10^3$.		Coefficient de température.		Pouvoir thermo-électrique.		$\frac{dE}{dt} = A + Bt$.		F. e. m. de dissolution.	
		Recuit.	Trempé.	Recuit.	Trempé.	Recuit.	Trempé.	Recuit.	Trempé.	Max.	Min.
		A.		B.							
AlCu.....	50,1	8,61	6,53	0,00118	0,00099	+ 2,72	+ 2,98	+0,0115	+0,0100	0,78	0,74
Al ² Cu ³ ...	51,7	8,84	6,48	0,00141	0,00102	+ 2,81	+ 2,76	+0,0120	+0,0096	0,73	0,71
" ...	52,6	3,56	3,50	0,00080	0,00080	+ 6,64	+ 5,83	+0,0134	+0,0160	0,73	0,70
" ...	54,4	3,46	3,54	0,00065	0,00062	+11,80	+11,25	+0,0265	+0,0234	0,73	0,68
" ...	58,8	4,72	6,45	0,00070	0,00058	+ 6,07	+ 6,10	+0,0100	+0,0158	0,72	0,64
" ...	64,7	6,33	8,35	0,00091	0,00120	- 2,32	- 1,22	+0,0023	+0,0050	0,71	0,63
AlCu ²	68,3	7,30	13,4	0,00140	0,00166	- 1,36	+ 1,48	+0,0037	+0,0077	0,63	0,62
(AlCu ⁴)..	74,3	8,47	6,85	0,00113	0,00071	+ 1,78	+ 2,33	+0,0074	+0,0079	0,62	0,59
" ..	80,3	9,22	7,52	0,00097	0,00059	+ 2,06	+ 2,27	+0,0071	+0,0073	0,60	0,58
" ..	86,0	10,05	9,62	0,00081	0,00055	+ 2,15	+ 2,17	+0,0068	+0,0069	0,59	0,58
" ..	94,0	17,1	17,5	0,00085	0,00086	+ 2,24	+ 2,24	+0,0066	+0,0066	0,59	0,58
Cu.....	100	65,0	64,0	0,00428	0,00425	+ 2,88	+ 2,88	+0,0098	+0,0098	0,58	0,57

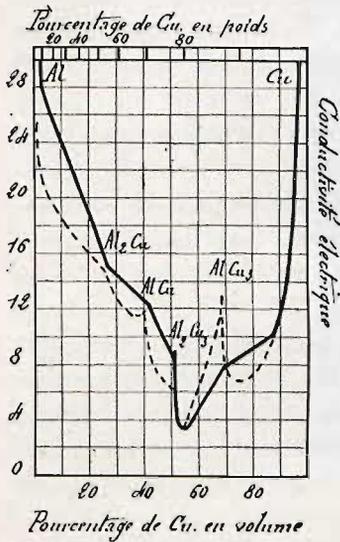


Fig. 52. — Al Cu. Conductivité électrique.

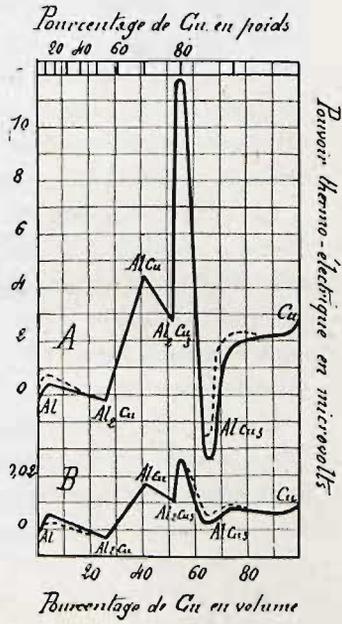


Fig. 54. — Al Cu. Pouvoir thermo-électrique.

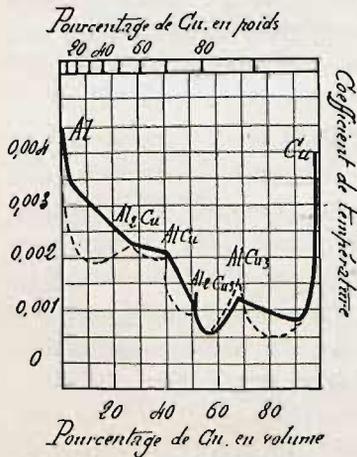


Fig. 53. — Al Cu. Coefficient de température.

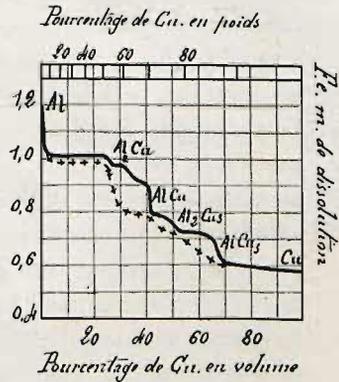


Fig. 55. — Al Cu. F. e. m. de dissolution.

(variété β) en une variété stable à la température ordinaire (variété α) et d'une résistance spécifique supérieure. Suivie au microscope, la transformation de la variété β en variété α se manifeste par la décomposition des grosses cellules cristallines (*fig. 89*) en une série uniforme de cristaux très fins (*fig. 88*).

La courbe du pouvoir thermo-électrique (*fig. 54-A*) et celle de la variation du pouvoir thermo-électrique (*fig. 54-B*) ont une allure semblable pour les alliages aluminium-cuivre. Elles prennent dans leurs tranches successives les formes D', A, D" (ou A), F' et F" de notre classification (*voir p. 30*).

L'étude de la force électromotrice de dissolution (*fig. 55*) a été reprise plusieurs fois, et les nombres indiqués sont constitués par la moyenne des différentes mesures. Les composés définis se manifestent assez nettement pour les valeurs maxima de la force électromotrice de dissolution.

Les deux tranches reproduites sur la figure 68 étant juxtaposées représentent la filiation complète aluminium-cuivre, traitée successivement par un mélange très dilué d'acide chlorhydrique et d'acide chromique, qui attaque les parties riches en aluminium et par du perchlore de fer, qui colore surtout les parties riches en cuivre. Au commencement de la filiation, nous voyons les cristaux arborescents de l'aluminium pénétrer dans l'eutectique, qui les sépare du composé Al^2Cu formé par des gros cristaux. Le composé AlCu se manifeste aussi en cristaux arborescents qui pénètrent jusqu'au composé Al^2Cu . Ensuite, on voit une zone foncée, formée probablement par un mélange de deux constituants, qui sépare le composé AlCu du composé Al^2Cu^3 . Enfin, le dernier composé AlCu^3 est visible sur le fond de ses solutions solides, qui sont plus attaquables que le composé pur. On voit ces solutions solides former des mélanges;

d'un côté, avec le composé Al^2Cu^3 ; de l'autre côté, avec le cuivre.

Les figures 69, 70 et 72 montrent que la structure des alliages, répondant à la composition Al^5Cu^2 , Al^9Cu^4 et AlCu^4 est hétérogène et qu'ils ne peuvent pas, par conséquent, correspondre à des composés définis. L'attaque a été faite par du perchlorure de fer acide.

Sur la figure 71, on voit les cellules cristallines du composé Al^2Cu^3 mises en évidence par une forte attaque avec du perchlorure de fer acide.

L'étude des propriétés électriques des alliages aluminium-cuivre a donc confirmé l'existence des composés Al^2Cu , AlCu et AlCu^3 , elle nous a indiqué un nouveau composé défini Al^2Cu^3 . Le composé Al^2Cu forme dans l'aluminium une faible solution solide qui se mélange avec le composé. Entre Al^2Cu et AlCu , il n'existe qu'un mélange mécanique. Entre les composés AlCu et Al^2Cu^3 , nous voyons une solution solide du côté de Al^2Cu^3 , et un mélange de cette solution avec AlCu . Entre Al^2Cu^3 et AlCu^3 ainsi que entre AlCu^3 et le cuivre, nous avons deux solutions solides limites et un mélange mécanique de ces solutions. L'existence des composés Al^5Cu^2 , Al^9Cu^4 et AlCu^4 n'a pas été confirmée.

Alliages du composé AlCu^3 avec le composé Al^2Ag^3 .

Principes de l'étude. Propriétés électriques et micrographie.

L'étude des alliages ternaires est à peine esquissée, à cause des difficultés théoriques et expérimentales bien supérieures à celles des alliages binaires.

Dans certains cas, cette étude peut être simplifiée et réduite à l'étude d'un alliage binaire, dans lequel on aurait pris comme constituants deux composés définis binaires renfermant un métal commun. La règle des phases nous

indique que, dans ce cas, trois phases peuvent au plus coexister, la composition de ces phases étant dépendante des affinités chimiques possibles dans l'alliage. Si l'affinité chimique est la plus grande dans la formation des composés définis mis en œuvre, ces composés devaient rester stables. Le nombre de phases serait alors réduit à deux ou à une, comme cela a lieu, par exemple, pour deux sels fondus ensemble.

Mon but était de voir si, dans les alliages formés par les composés définis AlCu^3 et Al^2Ag^3 , il n'y aurait pas formation d'une troisième phase constituée par l'alliage cuivre-argent ou par un composé défini de trois métaux.

Les deux composés définis, pris comme constituants, ont dans leur série la moindre force électromotrice de dissolution et, par conséquent, on pouvait leur supposer la moindre énergie libre et la plus grande stabilité.

Les alliages cuivre-argent, dont la formation était possible, ne sont composés que de deux solutions solides limites et d'un mélange de ces solutions.

Les deux composés définis ont été considérés comme des métaux, et leur pourcentage est indiqué en volume, en prenant la densité de AlCu^3 égale à 7,0 et celle de Al^2Ag^3 égale à 7,5.

Les nombres obtenus dans l'étude des propriétés électriques sont indiqués dans le Tableau suivant et ont servi à la construction des diagrammes, reproduits sur les figures 56, 57, 58 et 59.

Ces courbes nous montrent la formation d'une troisième phase.

En effet, si cela n'avait pas eu lieu, les courbes des propriétés électriques auraient pris une des formes simples et typiques pour les alliages binaires, et non pas les formes relativement compliquées que présentent les figures 56, 57 et 58.

La formation de la phase argent-cuivre apparaît

Propriétés électriques des alliages AlCu³-Al²Ag³.

Composition pour 100 de Al ² Ag ³ mules. en volume.	Conductivité × 10 ² .		Coefficient de température.		Pouvoir thermo-électrique.		$\frac{dE}{dt} = A + Bt.$	F. e. m. de dissolution.			
	Recuit.	Trempe.	Recuit.	Trempe.	A.	B.		Max.	Min.		
AlCu ³ ..	0	7,30	13,4	0,00140	0,00166	-1,36	+1,48	+0,0037	+0,0077	0,63	0,62
» ..	11,6	5,38	5,16	0,00068	0,00051	-4,18	-3,79	-0,0091	+0,0011	0,69	0,62
» ..	31,3	5,13	4,33	0,00074	0,00057	+3,71	-2,43	+0,0239	+0,0031	0,69	0,62
» ..	50,2	2,94	2,64	0,00058	0,00046	+6,94	+9,56	+0,0175	+0,0247	0,68	0,62
» ..	69,1	3,25	1,47	0,00071	0,00029	+3,99	+6,27	+0,0130	+0,0182	0,69	0,61
» ..	92,4	3,91	3,73	0,00126	0,00059	+2,78	+3,15	+0,0118	+0,0097	0,69	0,61
Al ² Ag ³ ..	100	3,85	3,62	0,00135	0,00107	+3,67	+4,03	+0,0213	+0,0154	0,59	0,53

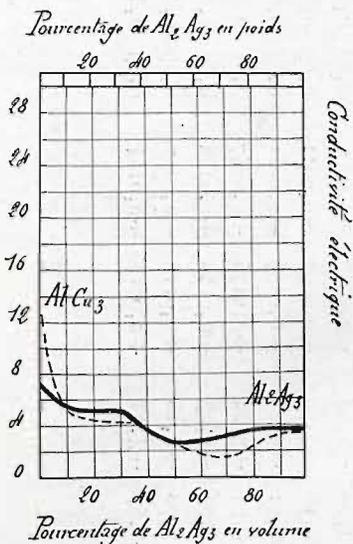


Fig. 56. — $AlCu_3$ - Al_2Ag_3 . Conductivité électrique.

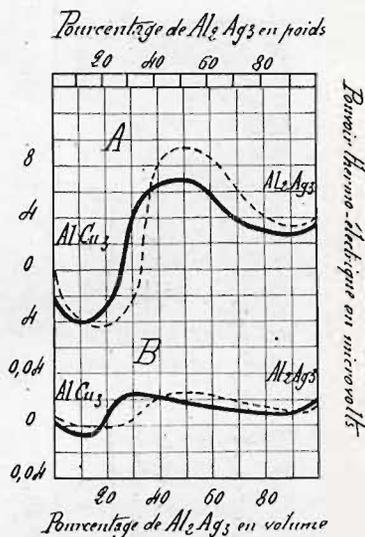


Fig. 58. — $AlCu_3$ - Al_2Ag_3 . Pouvoir thermo-électrique.

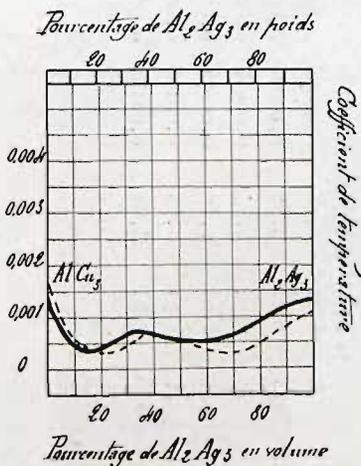


Fig. 57. — $AlCu_3$ - Al_2Ag_3 . Coefficient de température.

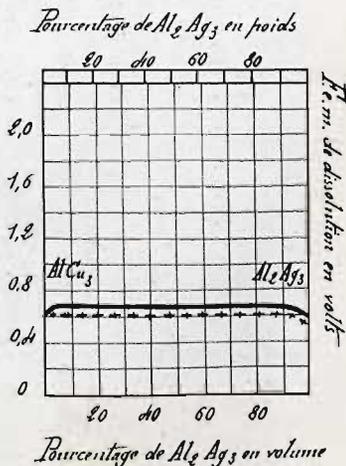


Fig. 59. — $AlCu_3$ - Al_2Ag_3 . F. e. m. de dissolution.

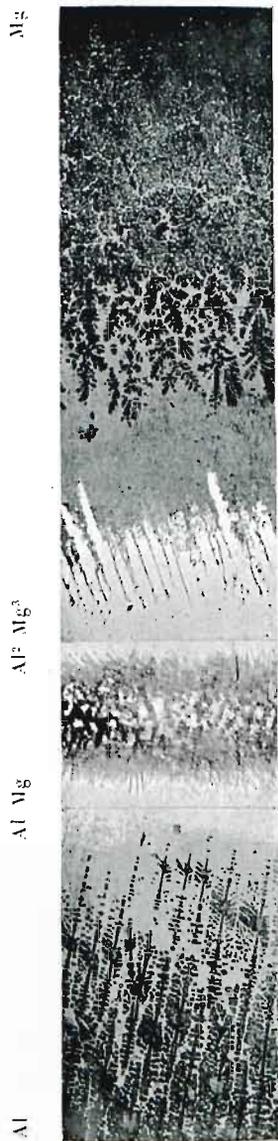


Fig. 60 — Filiation aluminium-magnesium. Gr. 30.



Fig. 61. — Filiation aluminium argent. Gr. 30.



Fig. 62. — Composition Al³Mg.
Gr. 60.



Fig. 63. — Composé Al Mg.
Gr. 60.



Fig. 64. — Composé Al²Mg³.
Gr. 60.



Fig. 65. — Composition Al Mg².
Gr. 60.

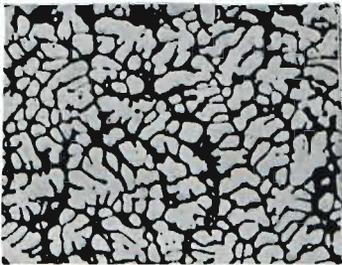


Fig. 66. — Composition Al Ag.
Gr. 60.

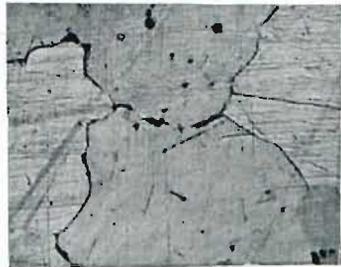


Fig. 67. — Composé Al²Ag³.
Gr. 60.

Al



Al² Cu

Al Cu

Al² Cu³

Al Cu³

Cu



Fig. 68. — Filiation aluminium-cuivre. Gr. 30.



Fig. 69. — Composition $Al^5 Cu^3$.
Gr. 60.



Fig. 70. — Composition $Al^9 Cu^4$.
Gr. 60.



Fig. 71. — Composé $Al^2 Cu^3$.
Gr. 60.



Fig. 72. — Composition $Al Cu^1$.
Gr. 60.



Fig. 73. — $12 Al^2 Ag^1, 88 Al Cu^3$
en volume. Gr. 500.



Fig. 74. — $92 Al^2 Ag^3, 8 Al Cu^3$
en volume. Gr. 40.

comme très probable, du côté du composé Al^2Ag^3 . Ainsi la conductivité de l'alliage à 92 pour 100 est supérieure à celle du composé Al^2Ag^3 , ce qui peut être expliqué par la grande conductivité spécifique des alliages cuivre-argent, supérieure à 50, alors que celle de Al^2Ag^3 est inférieure à 4. Au microscope, on voit, après une attaque par un mélange dilué d'acide azotique et d'acide chromique, l'apparition d'une phase moins attaquable que les deux composés définis et qu'on voit en blanc sur la figure 74.

Du côté de AlCu^3 l'addition de Al^2Ag^3 permet d'obtenir des alliages blancs, durs, malléables et à structure cristalline très fine reproduite sur la figure 73 à un fort grossissement.

L'existence d'un composé défini renfermant les trois métaux n'est pas impossible et expliquerait l'allure des courbes aux environs de 30 pour 100, de Al^2Ag^3 mais elle n'a pas été constatée avec certitude, car s'il y a formation d'un composé nouveau, elle ne se fait pas par la réunion moléculaire des constituants mis en œuvre, et les alliages conservent l'aspect hétérogène dans toutes les proportions.

Nous ne pouvons donc, par les méthodes électriques et la micrographie, que constater l'apparition d'une troisième phase sans pouvoir préciser sa nature.
