

SERIE A, N° 676.

N° D'ORDRE :  
1427.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

**M. Witold BRONIEWSKI,**

Ingénieur électricien de l'Université de Nancy,  
Lauréat de l'Académie des Sciences.

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES  
ALLIAGES D'ALUMINIUM.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1911, devant la Commission d'Examen.

MM. E. BOUTY,	<i>Président.</i>
H. LE CHATELIER,	{ <i>Examineurs.</i>
C. CHABRIÉ,	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,  
Quai des Grands-Augustins, 55.

1911

SÉRIE A, N° 676.

N° D'ORDRE :  
1427.

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Witold BRONIEWSKI,

Ingénieur électricien de l'Université de Nancy,  
Lauréat de l'Académie des Sciences.

1<sup>re</sup> THÈSE. — RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES  
ALLIAGES D'ALUMINIUM.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1911, devant la Commission d'Examen.

MM. E. BOUTY,

*Président.*

H. LE CHATELIER, }

C. CHABRIÉ, }

*Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,  
Quai des Grands-Augustins, 55.

1911

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur.	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
Professeurs.....	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	H AUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M <sup>me</sup> P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	ÉMILE BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	N.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
Professeurs adjoints...	MICHEL.....	Minéralogie.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A MON MAITRE

MONSIEUR HENRY LE CHATELIER,

MEMBRE DE L'INSTITUT.





C. 10108



nr 3133

204-106-542



---

---

PREMIÈRE THÈSE.

---

RECHERCHES  
SUR LES  
PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES  
DES  
ALLIAGES D'ALUMINIUM.

---

INTRODUCTION.

Structure des alliages. Nombre de phases. Méthodes d'études directes (micrographie, méthode chimique). Méthodes indirectes (fusibilité, densité, dilatation, dureté). Méthodes électriques. Plan du travail.

L'étude systématique des alliages ne date que d'une vingtaine d'années. Les notions antérieures sur la structure des alliages étaient des plus confuses, tantôt on les comparait à des solutions amorphes, comme les verres, tantôt on leur attribuait sans raison sérieuse un grand nombre de composés définis. Grâce aux travaux nombreux et méthodiques des dernières années, nos connaissances sur les propriétés des alliages, et en particulier des alliages binaires, tendent à former une des branches les plus claires de la Chimie générale. Ce résultat rapide est dû en partie à l'application des lois de la Mécanique chimique à l'étude des alliages, en partie à la diversité des méthodes mises en œuvre pour cette étude.

STRUCTURE. — Tous les alliages, comme tous les métaux, sont des corps cristallisés à l'état solide. Leur structure peut être classée en un petit nombre de catégories. Ainsi lorsque deux métaux fondus ensemble se dissolvent à l'état liquide en toutes proportions, ils peuvent former à l'état solide des composés définis, des solutions solides et des mélanges mécaniques.

*Formation d'un composé défini.* — C'est un nouveau métal qui se forme et ses propriétés physiques et chimiques peuvent être complètement différentes des propriétés des métaux qui le composent.

Le composé défini est un constituant, comme un métal, et les alliages dont la composition est comprise entre celle des deux composés définis doivent être regardés comme des alliages binaires dans lesquels les deux composés définis jouent le rôle de métaux. Comme ceux-ci les composés définis peuvent former entre eux ou avec les métaux des solutions solides ou des mélanges.

Les composés définis peuvent avoir une résistance mécanique supérieure à celle des métaux qui les composent ( $\text{AlCu}^3$ ), mais dans la grande majorité des cas ils sont très fragiles et c'est à leur apparition que les portions moyennes d'un certain nombre d'alliages doivent leur grande fragilité.

*Formation de solutions solides.* — La solution liquide d'un métal ou d'un composé défini dans un autre métal ou composé défini peut se solidifier en cristaux mixtes dont la composition peu différente d'un cristal à l'autre est en moyenne celle du liquide. Ce phénomène diffère de l'isomorphisme des sels en ce que les métaux formant des solutions solides peuvent ne pas appartenir au même système cristallin.

Au point de vue mécanique les solutions solides se manifestent par une augmentation de la dureté du con-

stituant dissolvant, et ils sont le plus souvent malléables à chaud : à cause de ces propriétés certaines solutions solides sont employées comme alliages usuels (laiton, bronze, or-cuivre).

*Formation de mélanges.* — Dans ce cas la solidification de l'alliage se produit comme la solidification d'une solution saline. Un des constituants se dépose le premier de la solution. La composition de la partie liquide variant ainsi, son point de solidification s'abaisse de plus en plus jusqu'à une température minima (eutectique) à laquelle les deux constituants se déposent en même temps, mais en cristaux séparés.

Les propriétés mécaniques des mélanges sont le plus souvent intermédiaires entre celles des constituants, quelquefois l'eutectique est plus dure que les constituants.

Très souvent les alliages compris entre deux constituants (métaux ou composés définis) sont composés jusqu'à une certaine teneur de solutions solides d'un des constituants dans l'autre. Dans les portions comprises entre les limites de ces solutions solides se dépose un mélange de solutions solides comme se déposait un mélange de constituants purs.

*Dissolution incomplète.* — Lorsque deux métaux fondus ensemble ne se dissolvent pas en toutes proportions, il se forme pour les compositions dépassant la limite de solubilité deux couches liquides superposées. Chacune de ces couches, en se solidifiant peut donner les mêmes catégories d'alliages que les métaux solubles à l'état liquide en toutes proportions.

**NOMBRE DE PHASES.** — Les métaux, les composés définis et les solutions solides étant des corps homogènes et distincts constituent des phases. Il est important de savoir combien de phases peuvent coexister dans un alliage



solide à l'état d'équilibre stable. La règle des phases, qui nous donne la réponse est exprimée par la formule

$$\varphi = n - c + p - r,$$

où  $\varphi$  est le nombre de phases,  $n$  le nombre de composants indépendants,  $c$  le nombre de réactions chimiques auxquelles ces composants peuvent donner naissance,  $p$  le nombre de conditions physiques auxquelles les phases peuvent être soumises, et  $r$  la variance du système.

Le nombre de composants indépendants est obtenu en ajoutant au nombre de métaux qui entrent dans l'alliage ( $m$ ), tous les composés définis qui peuvent se former, mais comme la formation de chaque composé défini donne lieu à une réaction chimique, nous avons :

$n - c = m =$  nombre de métaux entrant dans l'alliage.

Les conditions physiques auxquelles les phases d'un alliage peuvent être soumises se réduisent pratiquement à la température et à la pression. Si nous fixons ces conditions en considérant l'alliage à la température ambiante et à la pression atmosphérique nous obtenons :

$$p = 0.$$

Comme la variance d'un système ne peut pas être négative

$$r = 0.$$

Nous voyons qu'au maximum

$$\varphi = m,$$

ou que le nombre de phases dans un alliage solide en équilibre ne peut pas dépasser le nombre de métaux qui le composent.

Dans un alliage binaire peuvent donc être représentés dans le même échantillon au plus deux composés définis

voisins ou les solutions solides auxquelles ces composés définis donnent naissance.

**MÉTHODES D'ÉTUDES.** — Les méthodes qui permettent l'étude de la structure des alliages se divisent en méthodes directes, dont la micrographie et la méthode chimique et en méthodes indirectes basées sur la variation d'une propriété physique quelconque avec la composition de l'alliage et sur l'étude de la relation qui existe entre la forme de la courbe ainsi obtenue et la structure de l'alliage.

*Micrographie.* — La micrographie permet l'étude directe au microscope de la structure d'un alliage poli et traité par un réactif qui attaque inégalement les divers constituants. Indispensable comme méthode auxiliaire pour l'étude des alliages, la micrographie n'est pas suffisante pour déterminer toute seule avec précision leur structure, ne permettent le plus souvent pas de distinguer les composés définis des solutions solides qui les entourent.

*Méthode chimique.* — La méthode chimique est basée sur le principe que les composés définis d'un alliage peuvent avoir des propriétés chimiques différentes, ce qui permettrait de les séparer par des réactifs n'attaquant qu'un des constituants. C'est la plus ancienne des méthodes, qui ont servi à l'étude des alliages; appliquée souvent sans contrôle et sans réserve suffisante, elle a conduit à de nombreux résultats erronés, qui dérivent principalement de deux causes.

L'attaque du composé défini isolé par le réactif est la première. Il est rare, en effet, surtout pour les alliages purement métalliques, que le réactif n'attaque qu'un seul constituant, en laissant l'autre parfaitement intact. Ordinairement les deux constituants sont attaqués en même temps et ce n'est que le degré de leur attaque qui diffère.

L'impossibilité d'isoler par la méthode chimique les

composés définis entourés de solutions solides constitue la deuxième cause d'erreurs. La solution solide limite isolée à la place du composé défini est constituée par une seule phase et ne peut pas être différenciée davantage.

Vu ces inconvénients la méthode chimique a été appliquée dans les derniers temps surtout aux alliages demi-métalliques composés par un métal et un métalloïde (borures, siliciures, phosphures), où les composés définis ont un caractère plus net que dans les alliages purement métalliques et sont plus rarement entourés de solutions solides.

*Fusibilité.* — Entre les méthodes indirectes l'étude de la fusibilité a le plus contribué à établir la structure des alliages. Les mélanges y sont caractérisés par des minima de la courbe de fusibilité et des arrêts eutectiques; les solutions solides par le rapprochement des courbes du commencement et de la fin de la solidification. Les composés définis séparés par des mélanges sont caractérisés par des maxima de la courbe et une solidification à température constante. Les composés définis englobés dans des solutions solides ne se manifestent que par la solidification à température constante difficile à distinguer de la solidification des solutions solides qui se fait souvent dans un intervalle de température très restreint.

Cette difficulté de fixer avec précision la position des composés définis entourés de solutions solides est un des inconvénients de la méthode de fusibilité. Un autre inconvénient consiste en ce que la méthode de fusibilité nous indique la structure des alliages à la température de fusion et non pas à la température ordinaire, qui nous importe surtout. Ces deux structures peuvent différer surtout par la présence à la température ordinaire de composés définis instables à chaud et par l'absence de solutions solides instables à froid.



L'étude de la *densité* et de sa variation avec la température (*coefficient de dilatation*) a une importance moindre que l'étude de la fusibilité, car la relation qui existe entre les courbes représentatives de ces propriétés et la structure des alliages n'a pas encore été nettement établie.

La *dureté* des alliages varie aussi très sensiblement avec la structure, mais les diagrammes concernant cette propriété, si importante en pratique, n'ont jusqu'à présent été établis que pour les alliages à structure relativement très simple.

*Propriétés électriques.* — Nous voyons donc que les trois méthodes principales qui ont jusqu'à présent servi à établir la structure des alliages : la micrographie, la méthode chimique et la fusibilité éprouvent la même difficulté pour indiquer la position des composés définis entourés de solutions solides. Pour préciser la position de ces composés définis nous devons nous adresser aux propriétés électriques des alliages. Elles sont au nombre de cinq : la résistance électrique ou son inverse la conductivité, le coefficient de température de la résistance, le pouvoir thermo-électrique, sa variation avec les températures et la force électromotrice de dissolution. Indirectement on pourrait considérer comme propriétés électriques le magnétisme et la radioactivité, mais ces propriétés ne se manifestent que dans certains alliages et ne peuvent pas servir de base à des méthodes générales.

PLAN DU TRAVAIL. — Dans cette étude j'ai essayé de préciser les conditions dans lesquelles les différentes méthodes électriques peuvent donner des indications concordantes sur la structure des alliages.

Les alliages d'aluminium m'ont paru convenir surtout à cette étude à cause de la grande diversité dans leur structure et de la contradiction fréquente sur la position de



leurs composés définis, entourés le plus souvent de solutions solides.

Ce Mémoire comprend l'étude des propriétés électriques des alliages de l'aluminium avec le zinc, l'étain, le bismuth, le magnésium, l'argent, le cuivre, le fer, le manganèse et le nickel, en fonction de leur composition et du traitement thermique.

Dans la première Partie de ce Mémoire, j'expose en résumé l'histoire des recherches sur les propriétés électriques des alliages, ainsi que les relations trouvées entre la forme des courbes exprimant ces propriétés et la constitution des alliages. La deuxième Partie est consacrée à mon travail expérimental. Dans le supplément, je donne la bibliographie de la question.

Ce travail a été fait au Laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne.

Qu'il me soit permis de remercier ici bien sincèrement mon Maître, M. Henry Le Chatelier, pour la bonne hospitalité que j'ai reçue pendant ces trois années dans son laboratoire, pour l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail et pour ses conseils dont j'ai si souvent profité.

Je tiens aussi à témoigner ma vive gratitude à M. A. Guntz, Directeur de l'Institut chimique de Nancy, qui m'a initié aux recherches expérimentales avec sa haute compétence et sa bienveillance coutumière dont j'ai toujours gardé le meilleur souvenir.

---