SUR LA STRUCTURE DES ALLIAGES CUIVRE-ALUMINIUM par MM. W. Broniewski, St. Jelnicki et M. Skwara.

(Presentée à la séance de la Section Technologique de l'Académie des Sciences Techniques à Varsovie, le 11.V.1938).

Historique. Les prémières études sur la structure des alliages cuivre-aluminium étaient faites par voie chimique.

Debray¹) croyait. à juste titre, que ces alliages perdaient leur couleur jaune par la formation du composé $AlCu_2$. H. Le Chatelier trouve, par la méthode chimique²), le composé AlCu. L'étude de la dilatation³) lui fait remarquer des points singuliers correspondants aux compositions $AlCu_3$ et Al_2Cu .

M. L. Guillet sépare, par la méthode chimique ⁴), les composés $AlCu_3$ et Al_2Cu .

L'étude des alliages cuivre-aluminium, par des méthodes électriques, avait été faite par un de nous ⁵). Les resultats obtenus pour les alliages recuits sont reproduits sur la fig. 2.

Cette étude, completée par la micrographie, paraissait mettre en évidence, avec plus ou moins de nettété, les combinaisons $AlCu_3$, Al_2Cu_3 , AlCu et Al_2Cu .

Une série de travaux a été consacrée à l'analyse thermique des alliages cuivre-aluminium, dont les principaux sont reproduits sur la figure 3 dans leur partie riche en cuivre, étant donné que le diagramme de solidification du coté de l'aluminium n'est sujet qu'à de faibles variations, à cause de sa simplicité.

Le liquidus de la courbe de solidification des alliages cuivre-aluminium a été tracé, pour la première fois, par. H. Le Chatelier⁶) qui avait aussi indiqué⁷) que la résistance électrique d'un alliage à 10% d'aluminium était irrégulière entre 480° et 550° et qu'au dessus de cette dernière température une trempe du métal pouvait s'éffectuer.



Pour 100 d'aluminium en poids



1) Debray, C. R. 43, (1856) p. 925.

²) H. L. Chatelier, Bull. Soc. Encour 10, (1895) p. 569.

2) H. Le Chatelier, Contribution à l'étude des alliages, Paris, 1901, p. 387.

4) L. Guillet, Bull. Soc. Encour. 2-me sem. de 1902, p. 259.

5) Broniewski, C. R. 149, (1909), p. 853; Ann. Chim. et Phys. Paris, 25, (1912), p. 1.

⁶) H. Le Chatelier, Bul. Soc. Encour. I N. 10, (1895) p. 569; Contribution à l'étude des alliages Paris, 1901 p. 63, 421 et 441.

7) H. Le Chatelier, C. R. 111, (1890) p. 454; J. de Phys. 2-me ser. 10, (1891) p. 369.

Le diagramme de Le Chatelier a servi de point de depart à MM. Campbell et Mathews⁸) et à M. L. Guillet⁹) (I, fig. 5) qui essayent de le completer par des fragments de solidus et par l'indication de quelques nouveaux points critiques.



Pour 100 atomique d'aluminium

Pour 100 d'aluminium en poids

Fig. 2. C — conductivité électrique à 0°; α — coefficient de température de la résistance électrique entre 0 et 100°; E — force électromotrice de dissolution maxima; p — pouvoir thermoélectrique à 0°, rapporté au plomb; 2q — variation du pouvoir thermoélectrique entre — 78° et + 100°.

Une étude trés laborieuse du diagramme de solidification de ces alliages est faite par M. Carpenter et Edwards¹⁰). On y voit ébauchés l'ensemble du solidus et les transformations à l'état solide avec l'indication des principales phases pouvant être distinguées par la micrographie. Les resultats de ces expériences sont portés sur le diagramme (II, fig. 3) à l'état brut, sans correction au point de vue de la règle des phases, ce qui touche particulièrement les systèmes invariants, réagissant à température constante.

⁸⁾ Campbell et Mathews, J. Amer. Chem. Soc. 26, (1904) p. 1290.

⁹⁾ L. Guillet, Rev. de Métall. 2, (1905) p. 567.

¹⁰) Carpenter et Edwards, Proc. Inst. Mech. Eng. London, 72, (1907) p. 57. Résumè, Rev. de Métall. 5, (1908) p. 415.

Dans le diagramme de M. Gwyer¹¹), on voit les lignes de transition rectifiées (III, fig. 5), mais l'étude des transformations, subies par les alliages à l'état solide, y est omise.

Bien plus complet. sous ce rapport, est le diagramme de M. Curry¹²). La formation des phases \mathfrak{s} , γ , et δ et la dissociation des phases β et \mathfrak{s} y est envisagée de façon qui fut maintenue, dans sa partie essentielle, par les études ultérieures (IV fig. 3). M. Andrew¹³) complète ce diagramme particulièrement par la remarque d'une transformation allotropique de la phase γ .

L'étude, de M. Stock dale¹⁴) indique, en plus des lignes de transition connues jusqu'alors, celle à 1016° qui explique la formation de la phase γ (V, fig. 3) avec laquelle la phase δ apparait confondue.

Sur le diagramme de M. Tazaki¹⁵), on remarque à nouveau (VI, fig. 3) la phase δ séparée de γ par des mélanges, comme dans l'étude de M. Curry.



Pour 100 atomiques d'aluminium

Fig. 3. Courbes d'equilibre des alliages cuivre-aluminium riches en cuivre. I — Courbe de H. Le Chatelier completée par M. Guillet; II — suivant MM. Carpenter et Edwards; III — suivant M. Gwyer; IV — diagramme de M. Curry, completé par M. Andrew; V — suivant M. Stockdale; VI — suivant M. Tazaki,

¹¹) Gwyer, Zs. anorg. Chem. 57, (1908) p. 113.

¹²) Curry, J. Phys. Chem. 11, (1907) p. 425.

18) Andrew, J. Inst. Met. 13, (1915) p. 249.

¹⁴) Stockdale, J. Inst. Met. 28, (1922) p. 273; 31, (1924) p. 275.

¹⁵) Tazaki, Kinzoku no Kenyu, 2, (1925) p. 490. Resumé par M. Hansen, Der Aufbau der Zweistofflegierungen, Berlin, 1936 p. 98. La courbe d'equilibre du coté de l'aluminium est reproduite sur la fig. 4 conformement à l'étude de M. Stockdale¹⁶).

Les diagrammes établis par d'autres auteurs (Carpenter et Edwards, Gwyer, Curry, Tazaki) concordent avec celui-ci en leurs points essentiels et la discussion ne





porte que sur le mode de solidification de la phase ϑ (à température constante ou entre les limites de quelques degrés) et sur les limites de la solution solide du coté de l'aluminium.

Chaque phase homogène, separée de ses voisines par des mélanges, doit correspondre à un composé defini ou aux solutions solides de ce composé.

Déjà II. Le Chatelier a pu identifier. dès le premier abord, la phase β comme Cu_3Al $(12.4^{\circ}/_{\circ} \text{ d}'Al)$, la phase ε comme CuAl (29.8°/₀ d'Al) et la phase ϑ comme $CuAl_2$ (45.9°/₀ d'Al).

La phase γ est identifiée par M. Stockdale comme Cu_2AI (17,5% d'Al). La phase γ' , par le même auteur, comme modification allotropique de la phase γ .

La nature des phases η et δ ne parait pas être nettement établie et même l'existance de cette dernière est parfois mise en doute.

Préparation des échantillons. L'aluminium employé, provenant de l'Usine St. Jean de Maurienne, avait la composition suivante:

> Al Fe Si Cu % 99,997 0,0006 0,0018 0,0004

Le cuivre électrolytique ne contenait que des traces d'impuretés.

L'alliage était fondu dans le vide d'un four à haute fréquence et coulé en coquille sous forme de barres à 5 mm de diamètre et 150 mm de longueur.

Les alliages, titrant de 9 à 30 pour 100 d'aluminium, subissaient ensuite, dans le vide à 500°, pendant 250 heures, une homogénéisation suivie d'un refroidissement en 75 heures jusqu'à la température ordinaire. Les autres alliages subissaient l'homogénéïsation en 50 heures à 500° et un refroidissement en 50 heures jusqu'à la température ordinaire.

Pour l'étude du composé $AlCu_3$, qui se dissocie au recuit. les alliages contenant jusqu'à 15 pour 100 d'aluminium subissaient une étude complémentaire aprés trempe à 950° éffectuée aprés un échauffement de une heure à cette température.

La composition de tous les echantillons a été contrôlée par l'analyse.

Mésures. La résistance électrique était mésurée à la température de la glace fondante et de l'eau bouillante. La mésure était faite par la méthode potentiométrique. Un courant d'intensité constante, voisine de 10 A traversait une résistance de 0.001 ohms et l'échantillon soumis à la mésure. Un potentiomètre indiquait la chute ohmique pour la résistance et pour une longueur determinée de l'échantillon dont la résistance spécifique pouvait ainsi être établie. La température exacte des échantillons, séparés de la glace et de l'eau bouillante par un tube de verre mince, était determinée par des thermomètres de mercure marquant 0.01° et une correction en était deduite.

De cette mésure de la résistance électrique était deduite la conductivité électrique à 0° (C_0), comme inverse de la résistance électrique de 1 cm³ en ohmes et le coefficient de température de la résistance électrique entre 0 et 100° (α).

¹⁶⁾ Stockdale, J. Inst. Met. 52, (1933) p. 111.

Le pouvoir thermoélectrique des alliages était mésuré d'une façon semblable. à l'aide du potentiomètre, pour des intervals de température de 0° à -78° et de 0° à +100°établis par de la glace fondante, la vapeur d'eau bouillante et l'anhydride carbonique dans l'acétone. Une mésure, dans les mêmes conditions, éffectuée sur un échantillon de plomb, permettait de rapporter à lui les résultats acquis dont on déduisait le pouvoir thermoélectrique à 0° (p_0) et sa variation avec la température (2q).

La force électromotrice de dissolution était mésurée à l'aide d'un électromètre à quadrants calibré par un élement Weston. La pile était constituée par l'alliage étudié et une cathode normale au mercure; comme électrolyte fut employée une solution normale de chlorure d'ammonium, additionnée de $1^{\circ}/_{\circ}$ de chlorure de cuivre et de $1^{\circ}/_{\circ}$ de chlorure d'aluminium. On marquait, en volts, les valeurs maxima et minima de la f. e. m. atteintes pendant 24 heures.

La dilatation était mésurée entre la température ordinaire et les températures d'ébullition de la naphtaline et du soufre, corrigées suivant la pression barométrique. La différence entre la dilatation des échantillons et celle du tube en silice fondue, qui les enfermait, amplifiée par un levier optique, était lue sur l'échelle graduée, marquée par le spoth lumineux qui indiquait aussi, par son immobilité, que l'équilibre de température était atteint. Les mésures, ainsi faites, permettaient le calcul des coefficients de dilatation moyens de 18° à 218° (β_1) et de 18° à 444° (β_2). La figure reproduit l'installation utiliséé pour les mésures de la dilatation.

La dureté était mésurée sur des échantillons polis, après inclusion, pour la micrographie. L'empreinte de dureté était faite sous une charge de 12 kg par une bille de 3,2 mm, lorsque la dureté ne depassait pas 150 unités, par une bille de 1,2 mm pour



Fig. 5. Installation pour la mésure de la dilatation. À gauche, fours à resistance électrique soutenant l'ébullition de la napthaline et du soufre. À droite, l'échelle graduée.

les durctés entre 150 et 300 unités et par un cône de diamant taillé a l'angle de 120°, pour les durctés supérieures. La mésure du diamètre de l'empreinte était faite au microscope à oculaire gradué. Dans tous les cas, un coefficient de correction était établi, ramenant les nombres de durcté obtenus à la durcté Brinell normale (pression de 500 kg sur une bille de 10 mm).

Les résultats obtenus sont consignés aux tableaux 1 et 11 et reproduits sur la fig. 6.



Pour 100 atomiques d'aluminium

Fig. 6. Propriétés physiques des alliages cuivre-aluminium. C_0 — conductivité électrique; α — coefficient de température de la résistance électrique; p_0 — pouvoir thermoélectrique et 2q — sa variation avec la température; E — f. e. m. de dissolution; β_1 et β_2 — coefficients de dilatation moyens entre 18° et la température d'ébullition de la naphtaline et du soufre; H — dureté. La ligne continue correspond aux alliages recuits, l'interrompue aux alliages trempés. Les hachures, au bas de la figure, marquent les solutions solides indiquées par la micrographie.

TABLEAU L

Propriétés physiques des alliages recuits. C_0 — conductivité électrique à 0°; α — coefficient de température de la résistance électrique entre 0 et $+100^\circ$; p_0 — pouvoir thermoélectrique à 0°, rapporté au plomb; 2q — variation du pouvoir thermoélectrique entre -78° et $+100^\circ$; E — force électromotrice de dissolution maxima et minima; β_1 et β_2 — coefficients de dilatation moyens entre 48° et la température d'ébullition de la naphtaline et du soufre; II — dureté Brinell.

					1	L	,			
% d'Al en poids	⁰/₀ atom. d'Al	$C_0 . 10^{-1}$	α.104	p_0 . 10^n	$2q$. 10 $^{ m p}$ –	max	min	$\beta_1/10^6$	β ₂ 10 ⁶	П
0,0	0,0	58,2	54,8	+2,85	+ 7,87	0,250	0,208			
1,0	2,3	22,4	17,6	+ 2,25	+ 5,77	0,191	0,168	17,25	17,98	46
1.5	3,5	15.8	15,5	+2.15	+ 4,99	0,191	0,162	17.10	17,77	46
2,1	4,9	15,1	12,1	+2,11	+ 4,60	0.191	0.168	17,15	17,95	48
3,4	6.8	13,0	10.4	+2,12	+ 4,37	0,191	0,172	17,12	17,90	49
5,0	11,2	10,7	9,4	+2.11	+ 4.00	0,192	0,172			50
5,5	12.2	9,8	9,0	+ 2,11	+ 4.65	0,192	0,172	17.10	18,00	50
7,0	15,1	9,7	8,6	+ 1.97	+ 4.80	6,194	0,175	16,95	18.00	51
7,5	15.9	8,8	8,5	+ 2,01	+ 4,20	0,198	0,177	17,15	17,95	52
9,0	18.8	8.2	8,5	+ 0.93	+ 4.10	0,198	0,171	17,20	18.48	52
10,0	20.5	7,8	9,4	+ 0,91	+ 4,01	0,190	0,170	16,92	18.65	63
10.8	22,1	7,4	10.4	+ 0.91	+ 3,57	0,190	0,170	17.03	18.55	92
11,0	22,5	7,2	10.4	+ 0.95	+ 5.07	0.191	0.170	16.98	18,69	105
12,0	24,3	6,9	11,0	- 1.617	- 2,16	0.198	0,170	16.80	18,55	151
12,5	25,0	7,1	12,5	- 1,45	- 5.7	0,228	0,180	17.04	18.64	230
13,1	26,1	7,0	12.2	- 2,60	- 5,78	$0,\!248$	0,181	16,85	18,25	275
14,0	27.6	6,8	15.0	- 4,52	-11.58	0,242	0,208	16.70	17.69	512
14.5	28,5	6,4	15.5	-5.32	-10.00	0,241	0,197	16.55	17.45	321
15,5	30,1	6,0	14,2	- 6.82	-13,98	0,248	0,205			351
16.0	51.0	5.8	15,0	- 8,20	-10,70	0.256	0,217	16.44	47,37	358
17.6	53,4	7.6	19,5	- 5,24	- 7,70	0.370	0,304	16,39	17,00	412
17.8	33,7	7.5	18,9	- 5.15	- 5.00	0.369	0,321	16,40	16.90	406
18.0	34.0	7.0	18,1	- 2,48	+51.72	0,380	0.310	16,27	17.01	408
18.7	35,0	4,9	15,1	+ 20,0	+51.50	0.369	0,338	16,70	17,55	472
19,3	36,1	4,7	14,5	+ 20.2	+48,52	0.389	0,324	16,77	17.34	486
20.9	58.5	3,9	11,3	+ 9.61	+21.30	0.375	0,327			485
21.3	59,1	3,8	11.0	+ 9.48	+14.20	0,574	0,330	16.85	17.45	476
22.1	40,0	3.8	10.8	+ 8.60	+11.90	0,370	0,325			430
22,3	40,7	5,5	9.6	+ 8.36	+11,92	0,569	0.521			468
22,5	40,9	3.6	10.0	+ 7.65	+10.00	0.400	0,330	16,47	17,43	480
23.0	44.3	3,7	10,2	+ 6.61	+ 9,20	0.394	0,320	16.40	17.17	505
23.3	41.8	4,1	10.5	+ 6.05	+ 9.20	0,391	0,522	16.30	17.09	525
23,7	42.2	6.1	16.2	+ 5,92	+ 8.20	0,462	0,325	16.18	17,07	514
24.6	43,5	10.0	21.8	+ 2.58	+ 7.60	0,491	0,343	16.06	17,23	504
25.0	43.8	10.9	21,3	+ 2,56	+ 5.85	0,489	0.355			502
25,5	44,4	10,4	21,6	+ 3.08	+ 6,97	0,522	0.348	16.20	17.15	500
26.0	45,2	10.9	24,6	+ 5,25	+ 7,44	0,577	0.427	16.13	17.20	502

TABLEAU I (suite).

<u></u>										
% d'Al en poids	0/0 atom. d'Al	$C_0 . 10^{-4}$	α.104	$p_0 \cdot 10^6$	2q . 10º	max	E min	$\beta_1 . 10^6$	$\beta_2 . 10^6$	H
26,5	45,7	11,5	24,8	+ 5,80	+10,81	0,540	0,355	16,17	17,17	495
27,2	46,7	11,6	26,2	+ 4,24	+10,64	0,544	0,374			490
28,8	48,4	12,5	27,5	+ 4,94	+17,79	0,568	0,416			482
29,7	49,6	14,9	31,6	+ 6,15	+15,72	0,552	0,356	16,15	17,05	486
30,4	50,5	17,2	38,2	+ 6,02	+15,82	0,558	0,434	15,64	16,30	490
31,5	51,7	17,7	38,2	+ 5,37	+17,64	0,574	0,553	15.59	16,43	500
34,0	54,9	17,4	38,9	+ 4,52	+13,32	0,607	0,563	15,58	16,58	482
37,0	58,0	16,6	38,5	+ 3,43	+ 6,21	0,648	0,578	15,81	16,67	440
40,0	61,1	16,4	38,7	+ 1,68	+ 2,00	0,680	0,590	15,82	16,70	395
40,8	61,9	15,7	38,5	+ 1,63	+ 0.23	0,687	0,591			380
44,2	65,2	12,7	38,2	+ 0,36	- 3,60	0,679	0,609	15,93	16,63	295
45,6	66,4	12,3	39,7	+ 0,32	- 5,00	0,676	0,650	15,87	16,87	300
46,0	66,7	9,1	41,0	+ 0,14	- 5,70	0,688	0,657	15.74	16,85	262
46,5	67,0	9,7	36,0	+ 0,10	5,58	0,691	0,660	16,07	16,81	268
47,4	67,8	11,0	35,8	+ 0,20	- 4,96	0,713	0,685	16.41	17,22	272
48,5	69,0	15,8	34,2	— 0,07	- 5,28	0,756	0,678	16,63	17,42	260
50,0	70,3	16,6	33,9	- 0,02	- 4,88	0,754	0,689	17,11	18,13	251
53,3	72,8	17,9	54,2	— 0,17	- 2,26	0,772	0.712	18,07	18,97	222
53,4	72,9	17,7	34,4	- 0,17	- 2,48	0,770	0,722	17.90	19,21	225
56.0	75,0	19,2	34,9	- 0,17	- 2,49	0,772	0,732	18.60	19,90	183
59,0	77,2	21,9	36,0	- 0,21	- 2,28	0,777	0,754	19,35	21.00	153
62,5	79,6	24,2	36,8	- 0,26	- 2,54	0,772	0,754	20,35	22,25	129
65,0	81,5	24,9	37,9	- 0,35	- 2,78	0.771	0,750	21.03	23.00	115
67,0	82,7	25,1	37,7	- 0,34	- 2,60	0,777	0,757	21,52	23,65	100
69,0	83,9	27,0	38,5	- 0,34	- 2,54	0,780	0,761	21.75	24.10	81
72,0	85,0	27,4	38,6	- 0,26	- 2,50	0,780	0,764	22,10	24,55	77
72,7	86,3	28,6	39,0	- 0,26	- 2,49	0,780	0,757	22,45	24,75	61
75,0	87,6	28,4	39,2	- 0,26	- 2,51	0,785	0,764	22,40	24,65	58
78,5	89,6	29,6	38,8	- 0,21	- 2,30	0,781	0.764	22,80	24,95	53
81,0	91,0	31,5	39,3	- 0,15	- 1,88	0,788	0.760	23.15	25,20	50
84,0	92,6	32,2	38,8	- 0,11	- 2,28	0,775	0,760			40
87,0	94,8	35,2	38,8	+ 0,00	- 2,18	0,778	0,750	23,82	25,65	37
90,0	95,4	34,8	38,6	+ 0,03	- 2,08	0,797	0,754	23,90	25,95	32
93,0	96,9	34,8	38,8	+ 0.11	- 2,03	0,792	0,748	24.22	26,10	31
94,1	97,4	35,6	38,8	+ 0.08	- 2,00	0,778	0,748			31
95,2	97,9	36,1	39,0	+ 0,07	- 0,10	0,788	0,740	24,05	26,20	30
97,2	98,9	36,5	39,0	+ 0.05	+ 0,50	0,795	0,750	24,35	26,40	30
100	100	40,0	38,8	- 2,84	+ 3,02	0,810	0,750	24,62	26,55	

º/ ₀ d'Al en poids	⁰ / ₀ atom d'Al	C ₀ . 10—1	α.101	p . 106	$2q.10^{9}$	⁰/₀ d'Al en poids	⁰ / ₀ atom d'Al	<i>C</i> ₀ . 10→	α.104	p.106	2 q . 10 ⁹
1,0	2,3	21,3	17,9	2.21	5,0	10,8	22,1	7,6	8,4	2,83	6,0
2,1	4,9	15,5	11,3	2,16	5,1	12,0	24,3	11,2	19,1	1,66	6,8
3,4	6.8	13,6	9,5	2,16	3,1	12,5	25,0	12,2	20,1	1,80	6,3
5,5	12.2	9,8	8,7	2,09	3,5	13,1	26,1	13,0	17,3	1,25	6,3
7.0	15,1	9,6	5.0	2.04	3.5	14,0	27,6	7,8	13,6	-1.54	- 1,0
9,0	18,8	7,2	5,3	2,07	7.0	14,5	28,5	6,7	13,7	- 3,00	- 3,7
10.0	20,3	8,7	9,1	2,17	5,2	16	31.0	5,0	11.6	- 6,43	-25,0

TABLEAU II.

Propriétés physiques des alliages trempés à 950°. Mêmes indications que pour le tableau I.

Résultats des mésures. Nos courbes (fig. 6) confirment, par leur allure générale, celles qui étaient obtenues auparavant pour la dilatation (fig. 1) et pour les propriétés électriques (fig. 2). Les différences paraissent être dues surtout au nombre d'échantillons, sensiblement plus élevé, soumis actuellement à l'étude et à leur traitement thermique différent.

Les diagrammes obtenus mettent en évidence cinq composés definis, soit $AlCu_3$, $AlCu_2$, Al_2Cu_3 , AlCu et Al_2Cu . Parmi ces combinaisons, seule $AlCu_2$ n'avait pas encore été manifestée par l'étude des propriétés physiques, mais avait été déjà indiquée par l'analyse thermique (V, fig. 5).

Le composé $AlCu_3$ ne se manifeste que pour les alliages trempés sur les courbes *C*, α et 2q (fig. 6), ce qui tend à confirmer l'opinion de M. Hanemann¹⁷) généralement admise, sur la dissociation de ce composé au dessous d'une température indiquée par différents auteurs entre 580° et 535°. Pourtant, un maximum à cette composition sur le diagramme β_2 ne se manifestant pas sur la courbe β_1 , tend à faire admettre qu'une réaction complémentaire de revenu se passe pour la composition $AlCu_3$ entre 218° et 444°, alors qu'une chute sur la courbe *E* parait indiquer que la dissociation du composé $AlCu_3$ par le recuit adopté n'est pas complète. Une impression semblable peut donner aussi le diagramme de dureté (*H*).

Le composé $AlCu_2$ se manifeste par des maxima sur les courbes C et α (lig. 6) et une variation brusque sur les diagrammes β_1 , β_2 et E. Les courbes du pouvoir thermoélectrique (p et 2q) placent ce composé sur une branche en forme de S ce qui n'est pas contredit par la theorie (Broniewski³), étant donné les solutions solides qui entourent cette combinaison.

Le composé Al_2Cu_3 apparait sur les courbes C et α (fig. 6) au voisinage de leur minimum, d'une façon analogue ¹⁸) au composé Cu_4Sn .

Sur les courbes p_0 , 2q, β_1 , β_2 et E le composé Al_2Cu_3 est marqué par des points d'infléxion, alors qu'un minimum le met en évidence sur la courbe de dureté (H, fig. 6).

Le composé AlCu, qui ne parait presque pas former de solutions solides du coté de l'aluminium, est marqué par un point d'infléxion sur les courbes C et α (fig. 6), par un maximum sur les courbes du pouvoir thermoélectrique (p et 2q) une variation brusque de la valeur de β_1 , β_2 , E et apparait voisin d'un minimum sur la courbe de dureté.

¹⁷) Hanemann, Intern. Zs. f. Metallogr. 4, (1913) p. 209.

¹⁸) Broniewski et Hackiewicz, C. R. 187, (1928) p. 651; Revue de Métall. 26, (1929) p. 671;
27 (1930) p. 20. Sur la structure des alliages cuivre-étain.

Le composé Al_2Cu se trouve marqué par un minimum de la courbe C et un maximum de α (fig. 6), des points d'inflexion sur les courbes p_0 , β_1 , β_2 et E, alors qu'un minimum lui correspond sur les courbes de 2q et H.

Analyse thermique. Les échantillons destinés à l'analyse thermique avaient la même composition que ceux destinés à l'étude des propriétés physiques. étant le produit de la même coulée. L'homogénéisation et le recuit étaient encore les mêmes dans les deux cas.

L'étude à l'échauffement était considerée comme principale, étant donné l'état d'equilibre satisfaisant obtenu par le recuit et un retablissement d'équilibre bien plus facile à l'échauffement qu'au refroidissement.

Les courbes de fusion et de solidification étaient obtenus par enregistrement photographique. à l'aide de l'appareil R en g a d e ¹⁰) où le spoth lumineux, devié par un galvanomètre, en fonction de la température, était projeté sur le papier sensible enroulé autour d'un tambour en rotation. La soudure froide du couple était placée dans un thermostat Sierzputowski — Wolniewicz maintenant la température de 20° à 0,1° prés.

L'enrégistrement des courbes, pour les alliages du coté de l'aluminium, était limité par la température d'ébullition du soufre (444°), c'est à dire que le point lumineux n'apparaissait sur le papier sensible qu'à cette température. qui servait de repère. Pour les alliages du coté du cuivre, le même role était tenu par la température d'ébullition du zinc (918°).

Les points singuliers, produits par la dissociation de $AlCu_3$ et la transformation de $AlCu_2$ étaient étudiés à l'aide de l'appareil Le Chatelier-Broniewski²⁰) monté en galvanomètre double pour enregistrer, en fonction de la température, la différence de température entre l'échantillon étudié et un échantillon neutre (méthode de Roberts-Austen).

Les résultats de cette étude sont indiqués au tableau III sur la figure 7.

Le diagramme d'équilibre indique les mêmes composés définis que l'étude des propriétés physiques, soit $AlCu_3$, $AlCu_2$, Al_2Cu_3 , AlCu et Al_2Cu .

Le composé $AlCu_2$ fond à la température constante de 1025°. Tous les autres composés paraissent se former à la solidification par le même procédé général, décrit par un de nous ²¹) pour les composés des alliages cuivre-zinc. Le composé, ainsi que ses solutions solides, sont alors stables au dessous d'une température marquée par une ligne de transition. Au péritéctique de cette ligne de transition se forme non pas le composé, mais la solution solide du métal le moins fisible, donc du cuivre, dans le composé. Si l'échantillon est un composé, il est formé par une réaction sécondaire du liquide, resté en surplus après la formation du péritéctique, sur les cristaux de celui-ci.

Ainsi, le composé $AlCu_3$ parait se former au dessous de 1054° à partir de sa solution solide à $9.5^{\circ}/_{\circ}$ d'aluminium. Le composé Al_2Cu_3 se forme au dessous de 952°, en partant de sa solution solide à $21^{\circ}/_{\circ}$ d'aluminium. Le composé AlCu prend naissance au dessous de 849° à partir de sa solution solide à $24^{\circ}/_{\circ}$ d'aluminium; enfin, la combinaison Al_2Cu parait se former au dessous de 589° à partir de sa solution solide à $44^{\circ}/_{\circ}$ d'aluminium.

Le composé $AlCu_3$ subit une dissociation vers 569°. Il apparait probable que la cause de cette dissociation est la transformation allotropique subie par le composé $AlCu_2$ vers 870°. Comme cette transformation allotropique, donnant naissance à la phase 7' s'effectue avec dégagement de chaleur, il est possible que le composé $AlCu_3$, éxothérmique, par rapport aux phases α et γ , devient endothérmique par rapport aux phases α et γ' , c'est-à-dire, que la décomposition de $AlCu_3$ en α et γ absorberait de la chaleur,

¹⁹) Broniewski, Introduction à l'étude des alliages, Paris, 1918, p. 84. Delagrave édit.

²⁰) H. Le Chatelier et W. Broniewski, Sur un enrégistreur photographique. Revue de Métall. 9, (1912) p. 133.

²¹) Broniewski, Revue de Métall. 33, (1936) p. 222.

III.	mique.
ΑŪ	her
3 L E	50 1
TAL	aly
	11

		4			77	605	600																		-				1		
ion	s 1 1	2			590	624	609	573	582	574	270	563	270										1			1					
icat	arre	0			681	661	616	592	599	592	590	588		591											1	1					
idif		-				848	643	630	628	621	617						556	537	545		548	295	550	550				7			
S 0 1		liquidus -	927		912		844	802		724	681	634	627	601		588	584	225	553	547	574	588	596	602				631			660
	:	Inquidus	922	606	904	863	845			727	680	638	626	596	590	588	285	295	557	548	572	591	598	604	613	628	526	651	642	662	660
s i o n		٢Û			848	642	635	632	623	617	619						550	547	549		539	552	547	547	549	548	552	566	581	613	
F u S	rèts	5	692	6£2	718	602		594	593	588	582	588	582	590														539	533	544	
	91	1	599	602	615	584	579	575	925	575	566	572		925																	
•.u	016 016	ο 0/α	45,2	45,7	46.7	48,4	49.6	50,5	51.7	54.9	58,0	61.1	61,9	65,2	66,4	2,00	72,9	77,2	79,6	82,7	86,3	9,78	89,68	91,0	92,6	94,8	95,4	97,4	6'26	98,9	00
sp IV	oq 'P	uə ^{0/} 0	26,0	26.5	27.2	28,8	29,7	30.4	51.5	34.0	57.0	40,0	40,8	44.2	45,6	46,0	53,4	59,0	62,5	0,70	72.7	75,0	5'82	81,0	84,0	0'28	90,0	94,1	95,2	97,2	00 1
		4																4						1							
tion	ėts	10												595					-			-				225			591	595	222
fica	a r r	01												no			1016						864	861		860				222	606
lidi		-			1072	1063	1046			1039		853					1023	1019				952	953	953			954				852
0. 0	-	supub			1084	1080	1074							1045	1040		1034		1027			1009	992	826		972	973		955	959	922
			083	082	620	220	074	063	064	065	051			044	043		034		023	018	016	010	992	982	982	978	620	52	148	56	
n		Бп	-	.6	F E	1 1	1	0 1	0 1	5 1	3 1		-	1 1	4 1		5	6	Ξ	8	6 1(5 1(1	5	5	5	5	6 8	6	6	
s i o	x	3	_	101	107	105	104	103	103	103	5 103			104	103		102	101		100	26	950	65	95	956	95:	956	848	181	852	
К u	r r è l	2									1026			1029	1027		1016						866	860		860	860	794	585	782	
	æ	-								581,951	571	571,887	569	295	578,754	571,779	578,784	584,788	870	861	850	850					573	295	574	589	
l · u c	V.P	0/u	0.0	2,3	4.9	6,8	12,2	15,1	15,9	18,8	22,1	22,5	24.5	25,0	26,1	28,5	50,1	51,0	53.4	54.0	35,0	36,1	58.3	40.0	40,9	41.5	41.8	42.2	45,5	43,8	44,4
sbi IA	od ,p	аэ 2/о	0,0	1,0	2.1	5.4	5,5	7,0	7.5	0'6	10,8	11,0	12,0	12,5	13,1	14.5	15.5	16.0	17,6	18.0	18.7	19.3	20,9	22,1	22,5	23,0	23.3	23,7	24,6	25.0	25,5

- 91 -



Pour 100 atomiques d'aluminium

Fig. 7. Analyse thermique des alliages cuivre-aluminium. Les points d'arrêts, obtenus à l'échauffement, sont marqués par des cereles, au refroidissement, par des triangles. Les composés définis et leur péritéctiques sont indiquées par des doubles flèches. Les hachures, au bas du diagramme, indiquent les solutions solides.

Points singuliers du diagramme												
Température	10340	9520	850°	8490	6210	5890	5740	5700	5690	5480		
	6,5	19	19	23	29,5	30	30	23	10	47		
⁰/ ₀ d'Al J	9,5	21	21	24	41	44	45,5	24	12,5	66		
en poids (15.5	24,5		30		47		25	14,5	93		

alors que la décomposition du même composé en α et γ' dégagérait de la chaleur en s'accordant ainsi avec le principe Le Chatelier. La décomposition de $AlCu_3$ se produit par réaction eutéctoïdale. Les solutions solide qui l'entourent, se reduisent, par le dépôt des phases α et γ' , pour s'annuler vers 569°, où la dissociation du composé en ces même phases a lieu.

La formation et la décomposition de $AlCu_3$ apparait donc analogue à la formation et à la décomposition du composé $Al_2Zn_3^{22}$).

Le point de transformation, qui pour le composé $AlCu_2$ a lieu vers 870°, s'abaisse rapidement, du coté du cuivre, pour atteindre 569° à la composition $AlCu_3$, où la disso-

²²) Broniewski, Kucharski et Winawer, Revue de Métall. 34, (1937) p. 449. Sur la structure des alliages aluminium-zinc.

- 92

ciation a lieu. Du côté de l'aluminium, le point de transformation s'abaisse bien plus lentement pour atteindre 850° environ à la limite de la solution solide titrant $19^{\circ}/_{\circ}$ d'aluminium. Les constituants de la dissociation de $AlCu_3$ sont reproduits sur la fig. 8.



Fig. 8. I — phase $\alpha \stackrel{\circ}{\to} 9^{0}/_{0}$ d'aluminium; II — composé $AlCu_{3}$ dissocié en phases $\alpha + \gamma'$ (foncée); III—composé $AlCu_{2}$ formant la phase γ' .

Le composé AlCu se forme par l'action du liquide sur la solution solide péritéctique dans un interval de 849° à 621°. A cette température, le composé formé subit une transformation allotropique qui se propage dans la solution solide ε à des températures plus basses pour atteindre 570° à l'eutéctoide, analogue à la perlite, provoqué par cette transformation (II, fig. 9). Des phénomènes analogues avaient pu être mis en évidence pour le composé $CuZn_{6}^{23}$).



Fig. 9. I — composé Al_2Cu_3 formant la phase δ ; II — alliage à $23,6^{0}/_{0}$ d'Al formé par les phases $\delta + \eta$ (foncée); III — composé AlCu formant la phase η .

Un phénomène, peu différent, peut aussi être observé pour le composé Al_2Cu qui se forme par l'action du liquide sur la solution solide péritéctique correspondante et subit une transformation allotropique vers 574° immédiatement après avoir achevé sa formation. Cette transformation produit dans le composé des craquelures nombreuses (II, fig. 10) qui ont souvent pour éffet la destruction des échantillons.

L'entéctique $Al_2Cu - Al$ (III, fig. 10) a été trouvé à $67^{\circ}/_{\circ}$ d'aluminium, fondant à 548°. La solution solide λ , du côté de l'aluminium, parait s'étendre, au solidus jusqu'à $93^{\circ}/_{\circ}$ d'aluminium, mais diminue rapidement avec la température.

²³) Broniewski, Jabłonski et Maj, C. R. 202, (1936) p. 411. Sur le diagramme de solidification des alliages cuivre-zinc. Formation du composé $A|Cu_3$. En comparant notre diagramme d'équilibre avec ceux qui l'ont précedé en dernier lieu, on peut constater, que les différences concernent surtout deux points: le mode de formation du composé $A|Cu_3$ et la présence de la phase d englobant le composé $A|_3Cu_3$.

La formation du composé $AICu_3$ est indiquée sur tons les diagrammes (fig. 5) à un maximum, peu éminent, separé du cuivre par un eutéctique.



Fig. 10. 1 — alliage à $37^{0}/_{0}$ d'Al formé par les phases $\eta + \vartheta$ (claire); II — composé $\mathcal{M}_{2}Cu$ formant la phase ϑ ; III — alliage à $67^{0}/_{0}$ d'Al formant l'eutéctique: phases $\vartheta + \lambda$ (foncée).

Les resultats différents que nous obtenons paraissent être dus surtout à l'application de l'analyse thermique à l'échauffement sur des échantillons bien recuits. Les alliages titrants de 8 à $11^{\circ}/_{\circ}$ d'aluminium, c'est-à-dire correspondants à la position indiquée pour l'eutéctique par différents auteurs, marquent très faiblement le liquidus au refroidissement, ou même subissent une surfusion jusqu'à la ligne de transition, nettement marquée. Il se peut aussi, que le composé $AlCu_3$, partiellement formé à l'état liquide et restant en équilibre avec les produits de sa dissociation, marque, au refroidissement, un dépôt de ses cristaux, à l'état labile, au dessus de la ligne de transition, comme celà parait avoir lieu pour le composé Cu_3Sn^{24}). Le liquidus, plus marqué en cet endroit, peut ainsi donner l'apparence d'un maximum.

Le mode péritéctique de la formation du composé $AlCu_3$ apparait confirmé par la filiation des alliages cuivre-aluminium reproduite sur la fig. 11.

On y voit les cristaux arborescents de la phase α pénétrer dans le magma martensitique de la phase β d'une façon propre aux mélanges péritéctiques, sans laisser de place a un eutéctique. La phase γ , correspondante au composé $AlCu_2$ apparait en sombre et se trouve reliée par un mélange péritéctique à la phase δ correspondante au composé Al_2Cu_3 et apparaissant en clair.

La structure martensitique du composé $AlCu_3$ trempé à 1000°, semblable à la structure de ses solutions solides (phase β) se trouve reproduite sur la fig. 12.

Formation de la phase δ . Sur les diagrammes d'équilibre de M. Curry et de M. Tazaki (IV et VI, fig. 3) on trouve une phase, marquée δ , englobant la composition de la combinaison Al_2Cu_3 (22% d'Al). Par contre, dans l'étude de M. Stockdale (V, fig. 3) cette phase se trouve confondue avec la phase γ' .

Notre étude confirme les résultats de M. Curry et de M. Tazaki, en ce qui concerne l'existance indépendante de la phase δ, mais l'origine de cette phase est trouvée à la ligne de transition de 932° et non pas à la ligne de transition de 849°.

²⁴) Broniewski, Jablonski et Maj, C. R. 202, (1936) p. 305. Sur le diagramme de solidification des alliages cuivre-étain.

Phase a

Phase β (AlCu₃)

Phase 7 (AlCu₂)



Phase δ (Al_2Cu_3)

Fig. 11. Filiation des alliages cuivre aluminium, riches en cuivre, trempée à 1000°. Grosiss. = 200.

La phase δ englobe le composé Al_2Cu_3 par des faibles solutions solides, inférieures à 1% de chaque coté. Cette phase est très fragile, ce qui parait être dû à la structure lamellaire du composé. Cette structure rend difficile la constatation, par la micrographie, des mélanges entre la phase γ' et δ ; des particules de ces lamelles sont arrachées au polissage, de sorte qu'à l'attaque apparaissent des stries voilant toute l'image. Pour parer à cet inconvenient la micrographie reproduite sur la figure 13 a été obtenue par polissageattaque d'Osmond au réactif chromique (solution de 10% d'acide chlor hydrique et 1% d'acide chromique).



Fig. 12. Composé AlCu₃ trempé à 1000°. Grosiss. = 200.



Fig. 13. Alliage à $19,5^{0}/_{0}$ d'aluminium. Phase γ' en sombre et phase δ en clair. Grosiss. = 300.

Résumé.

1. La structure des alliages cuivre-aluminium a été établie sur la base des propriétés physiques, en fonction de la composition, de l'analyse thérmique et de la micrographie.

2. L'étude des propriétés physiques comprenait la résistance électrique et sa variation avec la température la f. e. m. de dissolution, le coefficient de dilatation et la dureté. Les diagrammes

- 95 -

de ces propriétés physiques et la micrographie ont permis de mettre en évidence les composés $AlCu_3$, $AlCu_2$. Al_2Cu_3 , AlCu et Al_2Cu et d'établir les limites des solutions solides.

5. L'analyse thérmique a été faite par enregistrement photographiques à l'échauffement des alliages recuits au préalable. A pu être confirmée la présence des cinq composés établis préalablement, dont $AlCu_2$ se solidifie à la température constante de 1023°, tandis que les quatres autres se forment par l'action de la phase liquide sur la solution solide péritéctique au dessous de 1034°, de 952°, de 849° et de 589°.

Les composés $AlCu_2$, AlCu et Al_2Cu subissent des transformations allotropiques respéctivement à 870°, 621° et 574°. Le composé $AlCu_3$ se dissocie au dessous de 569°.

Les résultats de l'analyse thérmique restent d'accord avec ceux de l'étude des propriétés physiques et de la micropraphie.

Nous remercions M. K. Wesolowski pour son aide consistant dans la détermination des points critiques des phases β et γ , ainsi que dans l'exécution et la photographie de la filiation cuivre-aluminium.