

# Sur la structure des alliages cuivre-étain

par MM. W. BRONIEWSKI et B. HACKIEWICZ



## PREMIERE PARTIE

### I. — HISTORIQUE.

En 1915, un de nous (1) avait fait l'historique des travaux exécutés jusqu'à cette date afin d'en tirer une interprétation de la courbe de fusibilité compatible avec la mécanique chimique. La conductivité électrique, le coefficient de température de la résistance électrique, le pouvoir thermo-électrique et sa variation avec la température, la force électro-motrice de dissolution, la conductivité thermique, le volume spécifique, le coefficient de dilatation, la dureté et l'analyse thermique furent ainsi passés en revue.

Nous nous contenterons donc actuellement de résumer les travaux exécutés depuis lors. Seule l'analyse thermique, plus complexe que les autres propriétés, demanderait à être récapitulée.

Le liquidus de la courbe de solidification des alliages cuivre-étain fut tracé pour la première fois par M. H. Le Chatelier (2).

Des fragments du solidus contenait déjà le diagramme de MM. Roberts-Austen et Stansfield (3), mais ce n'est que par MM. Heycock et Neville (4), qu'une courbe de solidification complète fut établie, contrôlée par une micrographie abondante.

Le liquidus de ce diagramme (fig. 1) est entrecoupé par quatre lignes de transition à 790°, 740°, 628° et 400°, dont chacune correspond à la formation d'une phase :  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$  et  $\delta$ . Trois réactions à l'état solide sont en plus signalées, dont une, à 580°, correspond à la formation de la phase  $\delta$  alors que les deux autres, à 500° et à 485° limitent le domaine des températures où les phases  $\beta$  et  $\gamma$  sont stables. Les phases  $\delta$  et  $\eta$  paraissent correspondre

exactement aux combinaisons  $\text{Cu}_1\text{Sn}$  et  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Le caractère de la phase  $\delta$  n'avait pas été déterminé ainsi que celui des phases  $\beta$  et  $\gamma$  qui ont été l'objet de plusieurs études. Peu claire apparaissait aussi la formation de la combinaison  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ .

MM. Shepherd et Blogh (1) essaient de déterminer par l'observation micrographique des alliages trempés les limites respectives des phases  $\beta$  et  $\gamma$  dans l'espace qui leur avait été réservé sur le diagramme de Heycock et Neville.

Suivant MM. Giolitti et Tavanti (2), le composé  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  ne se formerait pas sur une ligne de transition, mais se solidifierait à la température constante de 720° sur la ligne du liquidus, en subissant une transformation vers 650°. Les phases  $\beta$  et  $\gamma$  seraient séparées par une zone verticale de mélanges.

M. Slavinski (3) étudie par enregistrement photographique la solidification des alliages de 15 à 28 % atomiques d'étain. Suivant cette étude, la dissociation des solutions solides  $\beta$  et  $\gamma$  aurait lieu uniformément à 497° et la solidification de  $\text{Cu}_1\text{Sn}$  se ferait à la température constante du liquidus.

L'interprétation donnée par l'un de nous (4) au diagramme de Heycock et Neville est reproduite sur la figure 3. Trois combinaisons y apparaissent :  $\text{Cu}_1\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  et  $\text{Cu}_2\text{Sn}$ . Le premier de ces composés se solidifierait à la température constante de 750° alors que les deux autres se formeraient respectivement sur les lignes de transition de 658° et 420°. Les phases  $\beta$  et  $\gamma$  seraient formées par des solutions solides du composé  $\text{Cu}_1\text{Sn}$  qui subirait une transformation allotropique vers 601° en contribuant ainsi à la formation d'un eutectoïde à 497° et à 16 % atomiques d'étain. Les points d'arrêt entre le liquidus et la ligne de transition de 658° étaient expliqués par le dépôt prématuré de  $\text{Cu}_3\text{Sn}$

(1) Broniewski. Revue de Métallurgie, XII, 974 (1915).

(2) H. Le Chatelier. Bull. Soc. Encour., 1895, p. 569; Revue Gén. des Sciences, VI, 529 (1895).

(3) Roberts, Austen et Stansfield. Proc. Inst. Mech. Eng., 1895, p. 269; 1897, p. 67.

(4) Heycock et Neville. Phil. Trans. Roy. Soc. (A), CLXXXIX, 63 (1897); OCII, 1 (1904).

(1) Shepherd et Blogh. Jour. Phys. Chem., X, 630 (1906).

(2) Giolitti et Tavanti. Gazz. chim. Ital., XXXVIII, 209 (1908); Revue de Métall., VI (II), 476 (1909).

(3) Slavinski. Journ. Soc. Métallurg. Russe (1913 (I), p. 548 (en russe).

(4) Broniewski, loco cit.



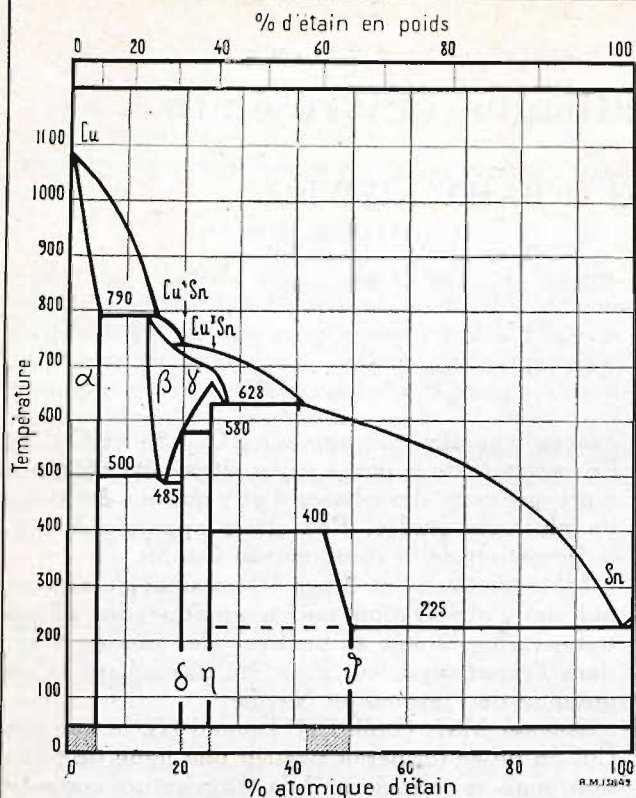


Fig. 1. — Diagramme de solidification suivant MM. Heycock et Neville (1904). Les solutions solides sont indiquées par des hachures.

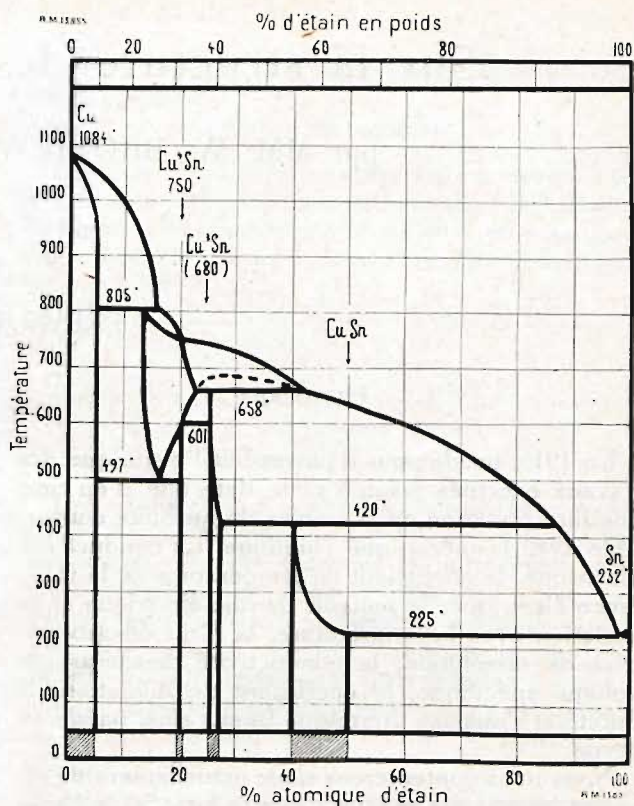


Fig. 3. — Diagramme de solidification interprété par M. Broniewski (1915). Les solutions solides sont indiquées par des hachures.

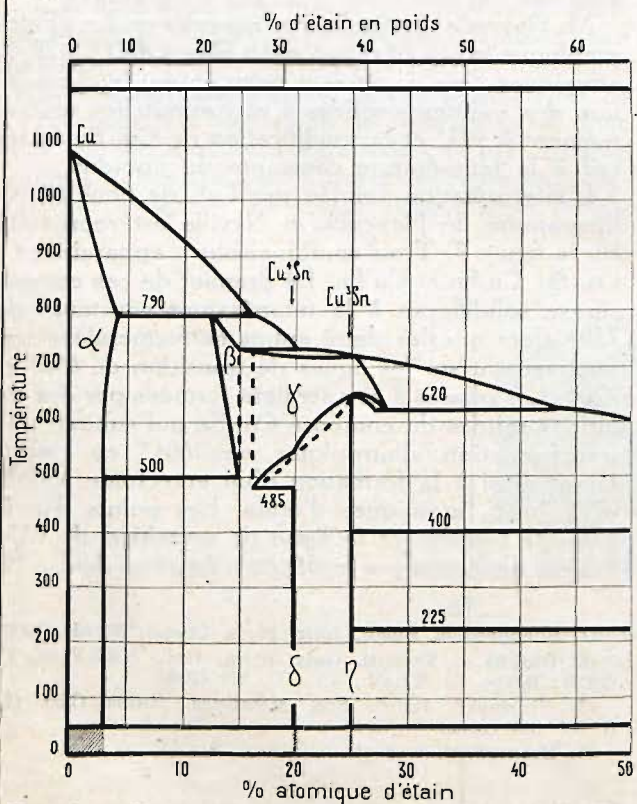


Fig. 2. — Diagramme de solidification suivant MM. Giolitti et Tavanti (1908). Les solutions solides sont indiquées par des hachures.

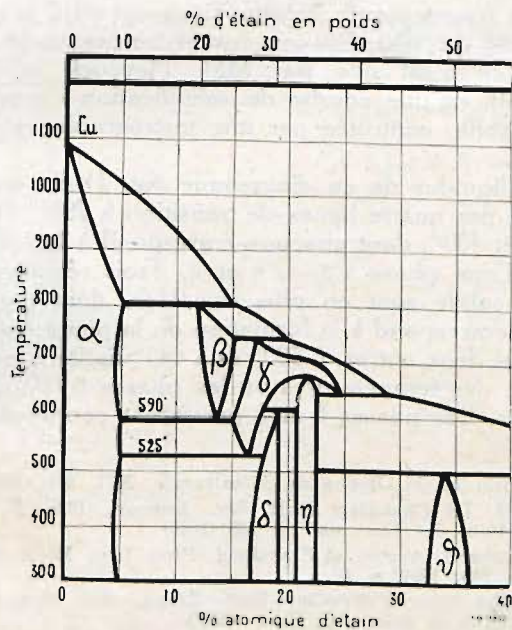


Fig. 4. — Diagramme de solidification suivant M. Hoyt (1913).



caractéristique pour les alliages pseudo-binaires. Le composé Cu Sn se formerait en partant de sa solution solide déposée en premier lieu sur la ligne de transition à 420°, ce qui expliquerait sa formation incomplète aux vitesses ordinaires de solidification et de recuit.

M. Hoyt (1) publia un diagramme de solidification (fig. 4) sans faire connaître ni le mode d'expérimentation ni les détails des résultats acquis. La position des solutions solides  $\delta$ ,  $\eta$  et  $\theta$  y est sensiblement déplacée en comparaison avec les autres travaux et ne correspond plus aux combinaisons y établies.

M. Haughton (2) étudie la fusibilité des alliages

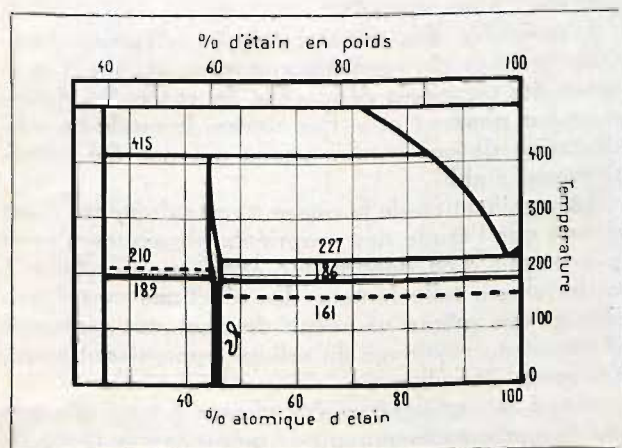


Fig. 5. — Diagramme de solidification suivant M. Haughton (1921).

riches en étain (fig. 5). La phase  $\theta$ , en prenant naissance sur la ligne de transition à 415°, contiendrait 44 % atomiques d'étain et ne serait homogène, à la température ordinaire, qu'à 45 % d'étain. La composition de l'eutectique, voisin de l'étain, fut fixée à 1,9 % atom. de cuivre, la limite de la solution du cuivre dans l'étain à 0,4 % atomiques. L'arrêt à 161° est dû probablement à la transformation de l'étain rhomboédrique en tétragonal.

MM. Bauer et Vollenbruch (3) établissent un diagramme de fusibilité (fig. 6) qui, dans sa partie riche en cuivre, se rapproche de celui de MM. Giolitti et Tavanti et suit, dans la partie riche en étain, les principales données de M. Haughton. Ainsi le composé Cu<sub>2</sub>Sn se solidifierait au liquidus en subsis-

sant ensuite une transformation; la solidification de Cu<sub>2</sub>Sn apparaît indéterminée; la phase  $\theta$  est assimilée à une combinaison de composition Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>.

M. Matsuda (1) étudie la transformation des bronzes de 8 à 22 % atomiques d'étain en mesurant, en fonction de la température, la résistance électrique, la force thermo-électrique, la dilatation et les

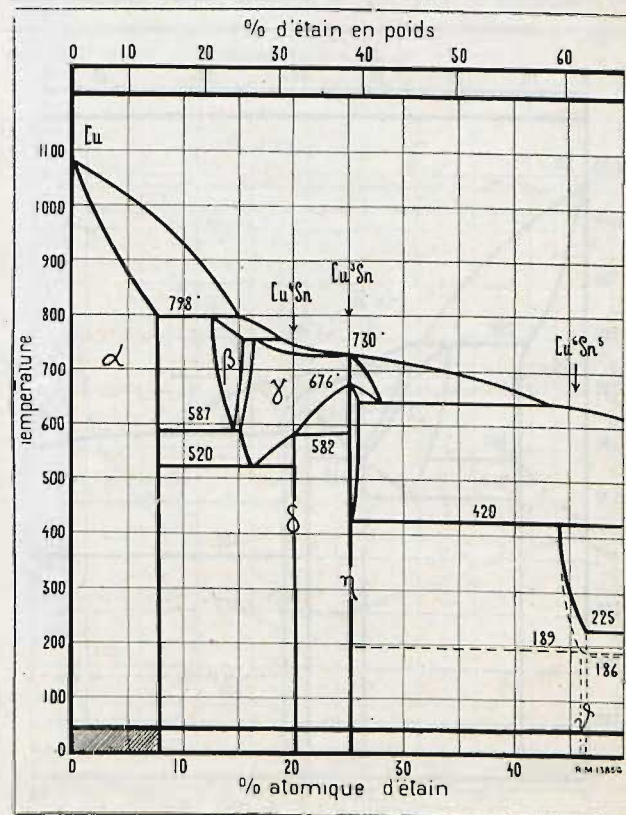


Fig. 6. — Diagramme de solidification suivant MM. Bauer et Vollenbruch (1921). Les solutions solides sont indiquées par des hachures.

points thermiques. Il confirme une transformation eutectoïdale qui se produirait vers 530° à l'échauffement et vers 505° au refroidissement. Au-dessus de cette limite, la résistance à la traction et l'allongement correspondant des alliages augmentent sensiblement, alors que leur dureté ne paraît que faiblement influencée.

MM. Matsuda et Shiba (2) mesurent, à la tempé-

(1) Hoyt, J. Inst. Met., X, 259 (1913).

(2) Haughton, J. Inst. Met., XIII, 222 (1915); XXV, 309 (1921).

(3) Bauer et Vollenbruch, Mitteil. Materialpruf., XI, 181 (1922); R. de Métall., XX (Extr.), 436 (1923).

(1) Matsuda, Science Reports Tôhoku Imperial University (1), XI, 225 (1922).

(2) Matsuda et Shiba, Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. (I), XIII, 413 (1924).



rature ordinaire, la dureté suivant les procédés de Brinell, de Martens et de Schor, de même que la dureté dynamique, pour des bronzes ne dépassant pas 12 % atomiques d'étain.

M. Kent (1) étudie, jusqu'à 700°, la résilience des bronzes à moins de 15 % atomiques d'étain et trouve que la réaction  $\alpha + \delta \rightarrow \beta$  produit une augmentation très sensible de la résilience au-dessus de 520°.

M. Isihara (2) reprend l'étude de la fusibilité sur

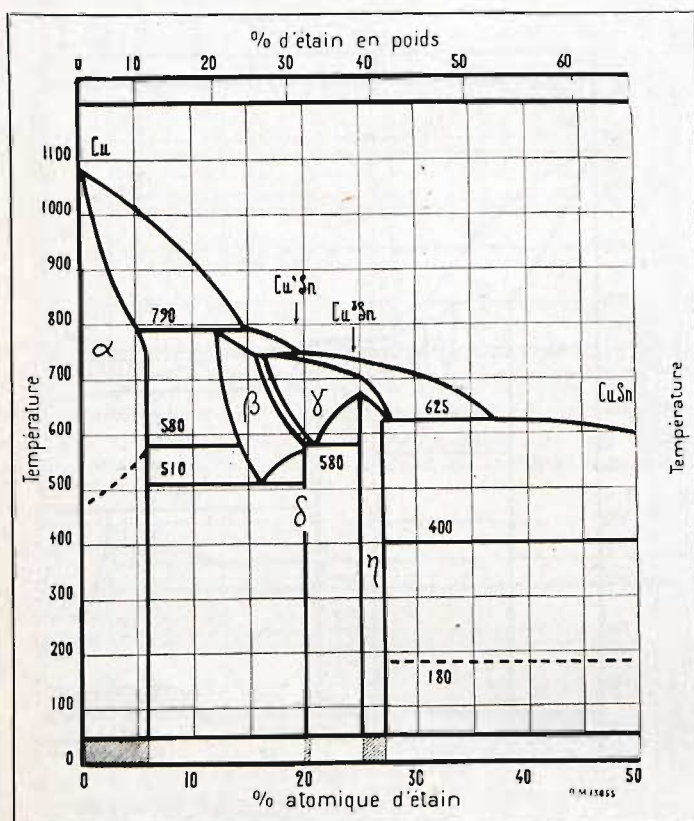


Fig. 7. — Diagramme de solidification suivant M. Isihara (1924). Les solutions solides sont indiquées par des hachures.

une base nouvelle. Ce n'est plus la chaleur de solidification, mais la résistance électrique, qui lui sert à l'établissement des courbes de solidification. Ces courbes sont tracées en fonction de la température et le refroidissement peut alors être plus lent que lorsqu'elles sont établies en fonction du temps. Aussi l'état d'équilibre pendant la solidification se trouve davantage atteint.

La partie du diagramme, riche en cuivre, est reproduite sur la figure 7. Les conclusions diffèrent

(1) Kent. J. Inst. Met., XXXV, 45 (1926).

(2) Isihara. J. Inst. Met., XXXI, 315 (1924).

de celles de l'analyse thermique surtout par l'indication de deux eutectoides formés par la dissociation des phases  $\beta$  et  $\gamma$  à 510° et à 580°. La phase  $\alpha$  subirait une transformation entre 480° et 580°.

Ces résultats furent ensuite complétés (1) par l'étude de la dilatation et de la dureté. M. Isihara trouve ainsi que la transformation  $\alpha + \delta \rightarrow \beta$  se manifeste par une contraction alors que la réaction  $\delta + \eta \rightarrow \gamma$  est mise en évidence par une augmentation de volume. Ni la transformation de  $\alpha$ , ni la réaction à 180° ne seraient observables par la dilatation.

M. Stockdale (2) étudie particulièrement la limite de la solution solide  $\alpha$  en fonction de la température. Elle serait de 7 % atomiques d'étain à la température du solidus, et monterait à 9 % par un recuit de 5 jours vers 500°.

L'ensemble des travaux sur les alliages cuivre-étain permet de considérer comme établie l'existence des composés définis  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  et  $\text{Cu}_{11}\text{Sn}$  répondant aux phases  $\delta$  et  $\eta$ . Par contre, le mode de solidification de ces combinaisons n'a pas été définitivement établi.

La signification de la phase  $\delta$  reste douteuse étant donné que l'étude des propriétés physiques n'avait pas permis d'en donner une explication certaine à cause d'une telle lenteur des réactions correspondantes que même un recuit de quelques centaines d'heures au voisinage du solidus apparaissait manifestement insuffisant.

Aussi la signification des phases  $\beta$  en  $\gamma$  n'a pas été éclaircie suffisamment de même que le mode de leur dissociation. Alors que certains auteurs admettent l'hypothèse d'une dissociation eutectoidale, ce qui impliquerait une température uniforme de la réaction, d'autres (Heycock et Neville, Giolitti et Tavanti) font remarquer que la température de la réaction apparaît différente des deux côtés de l'eutectoidé présumé, ce qui rendrait son existence problématique.

## II. — STRUCTURE DES ALLIAGES RECUITS.

*Mesures.* — Nous avons cru utile de reprendre les recherches sur ces alliages en partant d'une étude générale des propriétés physiques mesurées sur les mêmes échantillons soigneusement recuits.

Ces recherches furent faites au Laboratoire de Métallurgie de l'École Polytechnique de Varsovie.

Les échantillons étaient préparés au four Meker en prenant pour base un alliage correspondant au composé  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  auquel on ajoutait soit du cuivre,

(1) Isihara. Sc. Rep. Tôhoku Imp. Univ. (1), XV, 225 (1916).

(2) Stockdale. J. Inst. Met., XXXIV, 111 (1925).



Tableau I. — Analyse des alliages

% atom de Sn	% de Cu en poids		Différence en %	% atom de Sn	% de Cu en poids		Différence en %
	calculé	trouvé			calculé	trouvé	
4	92,76	92,80		27	59,00	59,10	+ 0,01
5	91,03	91,00	- 0,03	28	57,85	57,90	+ 0,03
6	89,33	89,30	- 0,03	35	49,80	49,80	0
10	82,78	82,80	+ 0,02	39	45,52	45,50	- 0,02
12	79,66	79,60	- 0,06	40	44,48	44,50	+ 0,02
13	78,14	78,10	- 0,04	41	43,46	43,40	- 0,06
14	76,64	76,60	- 0,04	45	39,50	39,40	- 0,10
15	75,17	75,20	+ 0,03	49	35,73	35,80	+ 0,07
16	73,72	73,70	- 0,02	50	34,82	34,80	- 0,02
17	72,28	72,30	+ 0,02	51	33,92	33,90	- 0,02
18	70,88	70,80	- 0,08	55	30,41	30,40	- 0,01
19	69,49	69,50	+ 0,01	60	26,26	26,30	+ 0,04
20	68,12	68,10	- 0,02	70	18,63	18,50	- 0,13
21	66,77	66,70	- 0,07	80	11,78	11,80	+ 0,02
22	65,45	65,40	- 0,05	90	5,61	5,60	- 0,01
23	64,14	64,20	+ 0,06	95	2,72	2,70	- 0,02
24	62,85	62,80	- 0,05	97	1,62	1,60	- 0,02
25	61,58	61,60	+ 0,02	98	1,08	1,10	+ 0,02
26	60,32	60,30	- 0,02	99	0,54	0,50	- 0,04

soit de l'étain. Afin d'éviter l'oxydation, ces alliages étaient fondus sous une couche de charbon de bois.

Tous les échantillons furent soumis à l'analyse, qui montra, comme l'indique le tableau I, que la différence entre la synthèse et l'analyse n'atteint pas 0,2 de pour 100.

Des échantillons de 15 cm. de longueur et de 5 mm. de diamètre étaient coulés dans une lingotière d'acier et subissaient ensuite la première série de mesures, dite à l'état brut.

Le traitement thermique des échantillons dépendait de leur composition. Jusqu'à la teneur de 25 % atomiques d'étain les alliages étaient recuits trois cent trente heures dans le vide à 620° et trempés à cette température dans de l'huile de colza. Après avoir subi les mesures, ces échantillons étaient de nouveau recuits pendant 670 heures à 400°.

Les échantillons contenant de 25 à 40 % atomiques d'étain étaient consécutivement recuits mille heures à 400° et 6.000 heures à 200°. Enfin, les alliages à plus de 40 % atomiques d'étain furent uniformément recuits 7.000 heures (42 semaines) à 200°.

L'enregistrement de la dilatation, en fonction de

la température, pour les alliages de 10 à 23 % atomiques d'étain contribua à l'étude de la transformation des phases  $\beta$  et  $\gamma$ .

Nous commencerons par exposer les résultats obtenus pour les alliages bruts et les alliages recuits. Ensuite nous passerons aux alliages trempés et aux points critiques établis par la dilatation.

**Conductivité électrique.** — La résistance électrique était mesurée à 0° et à 100° par la méthode de compensation (1) qui donnait une précision voisine de 0,1 %.

Ces deux mesures permettaient de calculer la

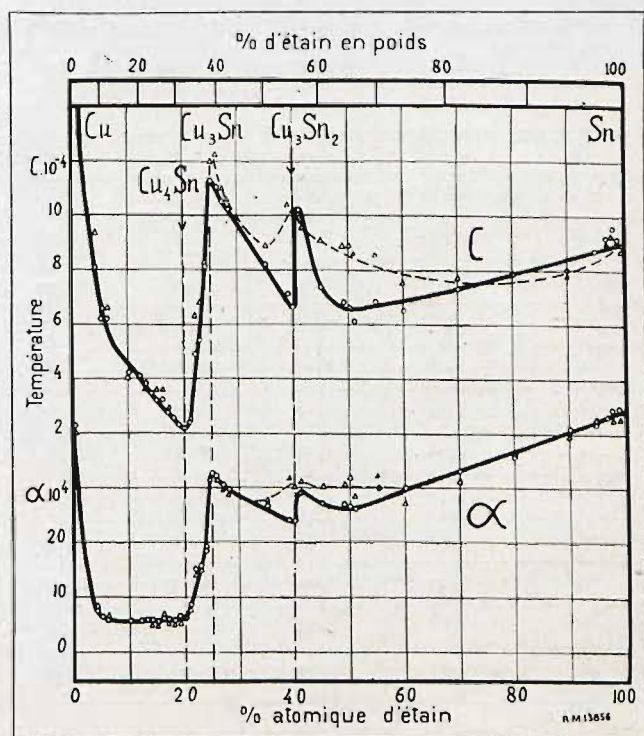


Fig. 8. — C=conductivité électrique;  $\alpha$ =coefficient de température de la résistance électrique. La ligne continue correspond aux alliages recuits, l'interrompue aux alliages bruts. Les solutions solides sont indiquées par des hachures.

conductivité spécifique à 0° et le coefficient de température de la résistance électrique entre 0° et 100°.

Les résultats ainsi obtenus sont consignés au tableau II et sur la figure 8.

En comparant ces diagrammes à ceux de M. Ledoux (2), on voit une analogie satisfaisante pour

(1) Broniewski. Contribution à l'étude des alliages, Paris, 1918, p. 116.

(2) Ledoux. C. R. CLV, 35 et 1249 (1912); R. de Métall., XII, 975 (1915).



REVUE DE METALLURGIE

Tableau II. — C — conductivité électrique à 0° comme inverse de la résistance spécifique en ohms;  $\alpha$  — coefficient de température de la résistance électrique entre 0 et 100°.

% atom. de Sn	C. 10 <sup>-4</sup>		$\alpha \cdot 10^4$		% atom. de Sn	C. 10 <sup>-4</sup>		$\alpha \cdot 10^4$	
	bruts	recuits	bruts	recuits		bruts	recuits	bruts	recuits
0 (Cu)	62,10	60,58	40,60	41,55	27	11,05	10,47	29,8	30,50
4	9,43	8,09	8,24	7,50	28	10,60	10,20	28,9	29,40
5	6,58	6,21	6,60	6,46	35	8,90	8,21	27,9	26,40
6	6,63	6,24	6,45	6,04	39	10,41	7,08	31,9	24,06
10	4,10	4,19	5,55	5,88	40	10,18	6,62	30,0	23,88
12	4,07	4,07	5,43	5,78	41	9,47	10,21	31,2	28,86
13	3,76	3,74	5,69	5,73	45	9,12	7,26	30,0	27,08
14	3,45	3,45	4,82	5,71	49	8,88	6,78	30,5	26,85
15	3,58	3,14	4,78	5,62	50	8,90	6,60	31,8	26,67
16	3,65	3,16	6,76	6,08	51	8,60	6,06	28,5	26,03
17	2,80	2,74	5,26	5,94	55	8,55	6,87	32,3	30,13
18	2,54	2,55	5,10	5,72	66	7,48	6,52	27,0	29,83
19	2,26	2,28	5,30	6,53	70	7,69	7,26	31,2	32,98
20	2,14	2,15	5,99	6,13	80	7,92	7,86	36,0	35,43
21	2,48	2,41	8,10	8,59	90	7,81	8,00	39,4	40,85
22	6,35	4,86	13,70	15,15	95	8,77	8,74	42,0	41,73
23	6,85	5,43	15,10	15,80	97	9,01	9,23	43,1	42,93
24	8,22	8,01	19,14	18,60	98	9,46	9,54	42,3	44,65
25	12,03	11,29	31,40	32,50	99	9,00	9,04	42,5	44,40
26	12,27	11,04	31,90	32,35	100 (Sn)	8,74	8,74	41,8	44,00

les parties riches en cuivre; par contre, les différences deviennent sensibles pour les alliages plus riches en étain que Cu<sub>3</sub> Sn. Ces différences s'accroissent surtout pour les alliages recuits ce qui est naturel, étant donné que le recuit des alliages a été de beaucoup plus prononcé dans nos recherches.

Les diagrammes de conductivité électrique (C, fig. 8) et du coefficient de température de la résistance ( $\alpha$ ) montrent une allure analogue et mettent en évidence trois composés définis : Cu<sub>1</sub> Sn, Cu<sub>3</sub> Sn et Cu<sub>3</sub> Sn<sub>2</sub>.

Entre le Cu et le Cu<sub>1</sub> Sn on voit une solution solide et un mélange. Des mélanges se font remarquer entre Cu<sub>1</sub> Sn et Cu<sub>3</sub> Sn. Entre Cu<sub>3</sub> Sn et Cu<sub>3</sub> Sn<sub>2</sub> apparaît une faible solution solide de côté

de cette dernière combinaison et forme des mélanges avec Cu<sub>3</sub> Sn. Enfin, entre Cu<sub>3</sub> Sn<sub>2</sub> et l'étain on voit une solution solide du côté de la combinaison et ses mélanges avec l'étain.

En comparant les résultats obtenus pour les alliages recuits avec ceux des alliages bruts, on peut suivre la formation par le recuit des solutions solides entourant le composé Cu<sub>3</sub> Sn<sub>2</sub>.

Il est à remarquer que le coefficient de température de la résistance des combinaisons Cu<sub>3</sub> Sn et Cu<sub>3</sub> Sn<sub>2</sub> s'approche de celui des métaux, tandis que pour le Cu<sub>1</sub> Sn il a une faible valeur.

Le maximum, qui devrait correspondre au composé Cu<sub>3</sub> Sn<sub>2</sub> apparaît non pas à 40 mais à 41 % atomique d'étain. Cela pourrait être dû à ce que



la chaleur d'oxydation de l'étain est supérieure à celle du cuivre (1).

Les oxydes produits à la fusion de l'alliage, malgré les précautions prises, se formeraient donc au dépens de l'étain dont une certaine partie indiquée par l'analyse n'entrerait pas dans la composition de l'alliage et ne se manifesterait que sous la forme d'une impureté inerte.

Les diagrammes considérés ne montrent aucune trace de la combinaison Cu Sn, dont l'existence apparaissait probable à l'étude des alliages incomplètement recuits. De même le composé  $\text{Cu}_3\text{Sn}_2$  ne se manifeste pas.

(1) Suivant Richards. (Calculs métallurgiques), la réaction  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Sn} \rightarrow \text{SnO} + 2\text{Cu}$  dégage 26.900 calories.

*Thermo-électricité.* — La force thermo-électrique des alliages était déterminée par rapport au cuivre entre  $0^\circ$  et  $100^\circ$  et entre  $0$  et  $-78^\circ$  ( $\text{CO}_2$  dans l'acétone) pour être rapportée ensuite au plomb.

La mesure était faite par la méthode de compensation (1) en maintenant les extrémités des échantillons à température constante. Les deux mesures permettaient de calculer le pouvoir thermo-électrique à  $0^\circ$  et sa variation avec la température  $= A + 2 Bt$ .

La valeur de ces deux coefficients est reproduite dans le tableau III et sur la figure 9.

En comparant nos courbes aux nombres établis précédemment pour le pouvoir thermo-électrique (2)

(1) Broniewski, l. cit., p. 119.

(2) Ledoux, l. cit.

Tableau III. — A — pouvoir thermo-électrique par rapport au plomb à  $0^\circ$  en volts; 2 B — variation du pouvoir thermo-électrique avec la température entre  $-78^\circ$  et  $+100^\circ$

% atom. de Sn	A. $10^6$		2 B. $10^9$		% atom. de Sn	A. $10^6$		2 B. $10^9$	
	bruts	recuits	bruts	recuits		bruts	recuits	bruts	recuits
0 (Cu)	+ 2,600	+ 2,436	+ 6,93	+ 6,02	27	+ 1,821	+ 2,827	+ 10,92	+ 7,94
4	+ 0,861	+ 0,817	+ 3,99	+ 2,44	28	+ 1,930	+ 2,903	+ 10,12	+ 6,42
5	+ 0,914	+ 1,004	+ 3,09	+ 3,11	35	+ 1,804	+ 2,982	+ 9,84	+ 5,15
6	+ 0,903	+ 1,004	+ 3,12	+ 3,11	39	+ 1,143	+ 2,435	+ 7,67	+ 5,28
10	+ 1,146	+ 0,832	+ 4,44	+ 3,96	40	+ 1,098	+ 2,460	+ 7,70	+ 5,22
12	+ 1,143	+ 0,790	+ 4,69	+ 4,19	41	+ 1,777	+ 2,623	+ 7,19	+ 6,43
13	+ 1,182	+ 0,627	+ 5,34	+ 4,25	45	+ 1,399	+ 2,700	+ 6,98	+ 6,70
14	+ 1,635	+ 0,493	+ 6,46	+ 4,76	49	+ 1,290	+ 2,479	+ 7,15	+ 7,03
15	+ 1,722	+ 0,356	+ 6,09	+ 4,87	50	+ 1,317	+ 2,599	+ 6,20	+ 6,02
16	+ 1,699	+ 0,433	+ 6,16	+ 5,54	51	+ 1,206	+ 2,412	+ 6,63	+ 5,96
17	+ 1,422	+ 0,247	+ 6,81	+ 5,69	55	+ 1,020	+ 1,787	+ 6,14	+ 5,87
18	+ 1,021	+ 0,098	+ 6,14	+ 5,46	60	+ 0,942	+ 1,371	+ 5,10	+ 3,42
19	+ 0,703	+ 0,363	+ 6,52	+ 6,14	70	+ 0,502	+ 0,841	+ 3,33	+ 2,25
20	+ 0,418	— 0,091	+ 5,86	+ 5,85	80	+ 0,249	+ 0,156	+ 2,39	+ 0,97
21	— 0,849	+ 0,483	+ 8,40	+ 6,16	90	— 0,086	— 0,165	+ 1,74	+ 0,26
22	+ 1,415	+ 3,168	+ 7,06	+ 8,35	95	— 0,208	— 0,199	+ 1,53	— 0,74
23	+ 1,655	+ 3,362	+ 6,65	+ 8,44	97	— 0,287	— 0,294	+ 2,12	— 0,24
24	+ 1,720	+ 4,191	+ 7,34	+ 11,64	98	— 0,292	— 0,273	+ 1,64	— 0,04
25	+ 1,764	+ 4,047	+ 9,46	+ 7,22	99	— 0,160	— 0,149	+ 0,97	— 1,14
26	+ 1,551	+ 3,168	+ 8,93	+ 7,92	100 (Sn)	— 0,069	— 0,067	+ 1,14	— 1,14



on constate qu'ils se rapprochent davantage de ceux pour les alliages bruts.

Nos diagrammes pour les alliages recuits (fig. 9) montrent les combinaisons mises en évidence par l'étude précédente, notamment  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Sn}$  et  $\text{Cu}_3\text{Sn}_2$ .

Seuls les points de détail diffèrent dans les deux études. Ainsi une faible solution solide entourant

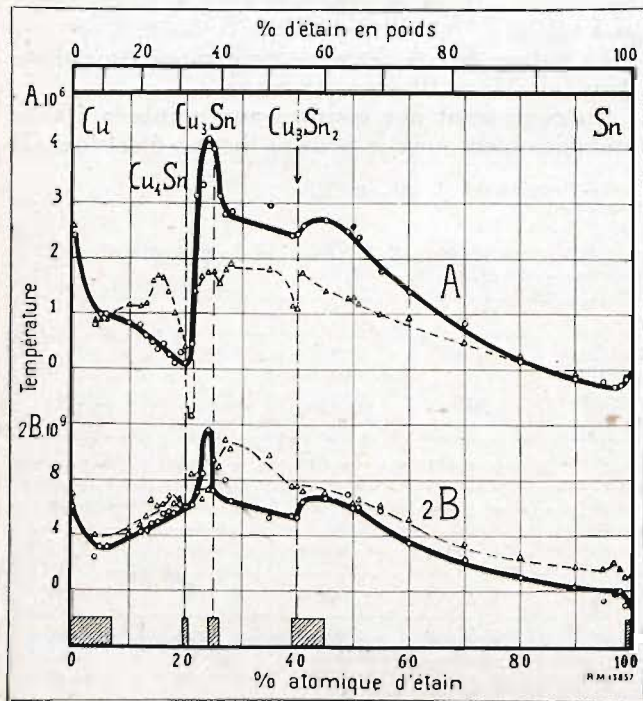


Fig. 9. — Pouvoir thermo-électrique (A) et sa variation avec la température (2B). La ligne continue correspond aux alliages recuits, l'interrompue aux alliages bruts. Les solutions solides sont indiquées par des hachures.

$\text{Cu}_3\text{Sn}$  qui échappe sur le diagramme de la figure 8 est mise en évidence sur celui de la figure 9. De même apparaît assez nettement une solution solide au voisinage de l'étain qui n'avait pas été indiquée par l'étude précédente.

*F. e. m. de dissolution.* — La pile était constituée par l'échantillon comme cathode et du graphite dépolarisé par du bioxyde manganèse comme anode. Une solution normale d'azotate d'ammonium, à laquelle fut ajouté 1 % d'azotate de cuivre et 1 % d'azotate d'étain, servait d'électrolyte.

La mesure de la force électromotrice se faisait à l'aide d'un électromètre à quadrants qui présentait sur le galvanomètre l'avantage de ne pas épuiser la pile par un travail extérieur. Un élément étalon de Weston servait d'unité de comparaison.

Les résultats obtenus sont consignés sur le tableau IV et sur la figure 10.

En comparant ces résultats à ceux de M. Puschin (1) on constate des différences très sensibles, plus fortes pour les alliages recuits que pour les alliages trempés. Dans une certaine mesure, ces différences peuvent être expliquées par le mode de mesure, mais leur cause principale paraît être due surtout à un recuit très imparfait, sinon nul, des échantillons de M. Puschin. Cela déterminait une structure hétérogène, où la phase étain fait partie des alliages jusqu'au composé  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , dont la formation produit une chute brusque de la courbe.

Ce phénomène est visible aussi sur le diagramme

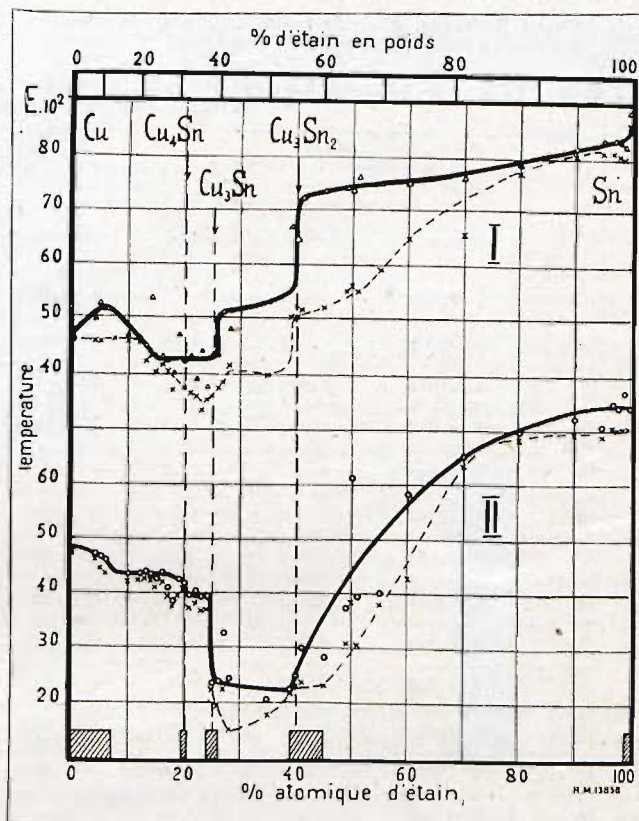


Fig. 10. — Force électromotrice de dissolution. La courbe I se rapporte aux alliages bruts, II aux alliages recuits. La ligne continue correspond aux valeurs maxima, l'interrompue aux minima. Les solutions solides sont indiquées par des hachures.

de nos alliages bruts (I, fig. 10) qui montre des valeurs sensiblement supérieures à celles observées pour les alliages recuits.

Sur le diagramme des alliages recuits (II, fig. 10),

(1) Puschin. Zs anorg. Chem., LVI, 1 (1908); R. de Métall., XII, 978 (1915).



Tableau IV. — Force électromotrice de dissolution en volts.

Alliages bruts									Alliages recuits								
% atom. de Sn	F. e. m. de dissolution après						F. e. m.		% atom. de Sn	F. e. m. de dissolution après						F. e. m.	
	immersion	1/2 h.	1 h.	3 h.	6 h.	24 h.	maxima	minima		immersion	1/2 h.	1 h.	3 h.	6 h.	24 h.	maxima	minima
0 (Cu)	0,467	0,463	0,462	0,459	0,462	0,470	0,470	0,459	0 (Cu)	0,474	0,483	0,484	0,481	0,478	0,475	0,483	0,474
4	0,502	0,489	0,474	0,462	0,463	0,470	0,502	0,462	4	0,467	0,473	0,475	0,475	0,473	0,474	0,475	0,467
5	0,532	0,519	0,510	0,478	0,461	0,470	0,532	0,461	5	0,448	0,459	0,460	0,464	0,465	0,468	0,468	0,448
6	0,521	0,504	0,494	0,473	0,466	0,471	0,521	0,466	6	0,437	0,449	0,453	0,459	0,460	0,462	0,462	0,437
10	0,467	0,469	0,469	0,469	0,468	0,471	0,471	0,467	10	0,422	0,430	0,432	0,432	0,428	0,434	0,434	0,422
12	0,462	0,462	0,464	0,462	0,462	0,463	0,464	0,462	12	0,426	0,430	0,433	0,436	0,430	0,437	0,437	0,426
13	0,453	0,456	0,455	0,440	0,431	0,426	0,456	0,426	13	0,431	0,429	0,431	0,438	0,440	0,435	0,440	0,429
14	0,542	0,510	0,504	0,472	0,461	0,434	0,542	0,434	14	0,430	0,427	0,427	0,428	0,433	0,435	0,435	0,427
15	0,532	0,415	0,406	0,404	0,406	0,416	0,432	0,404	15	0,413	0,412	0,413	0,416	0,420	0,425	0,425	0,412
16	0,434	0,418	0,424	0,424	0,423	0,434	0,434	0,418	16	0,421	0,428	0,431	0,436	0,437	0,438	0,438	0,421
17	0,409	0,404	0,407	0,410	0,409	0,427	0,427	0,404	17	0,409	0,410	0,410	0,406	0,402	0,397	0,410	0,397
18	0,463	0,395	0,384	0,378	0,371	0,372	0,403	0,371	18	0,385	0,387	0,387	0,388	0,382	0,378	0,388	0,378
19	0,476	0,467	0,469	0,453	0,439	0,431	0,476	0,431	19	0,397	0,421	0,426	0,428	0,423	0,400	0,428	0,397
20	0,423	0,419	0,410	0,380	0,375	0,375	0,423	0,375	20	0,413	0,420	0,421	0,420	0,417	0,410	0,421	0,410
21	0,435	0,428	0,413	0,409	0,376	0,368	0,435	0,368	21	0,397	0,395	0,395	0,381	0,377	0,374	0,397	0,374
22	0,389	0,371	0,364	0,359	0,362	0,392	0,392	0,359	22	0,382	0,389	0,391	0,396	0,400	0,406	0,406	0,382
23	0,435	0,440	0,444	0,439	0,367	0,336	0,444	0,336	23	0,383	0,392	0,394	0,380	0,376	0,368	0,394	0,368
24	0,381	0,361	0,355	0,353	0,356	0,367	0,381	0,353	24	0,395	0,393	0,382	0,375	0,375	0,372	0,395	0,372
25	0,441	0,437	0,385	0,370	0,371	0,362	0,441	0,362	25	0,238	0,229	0,230	0,231	0,224	0,224	0,238	0,224
26	0,438	0,393	0,387	0,381	0,380	0,376	0,438	0,376	26	0,241	0,240	0,240	0,226	0,197	0,194	0,241	0,194
27	0,499	0,474	0,514	0,451	0,434	0,388	0,514	0,388	27	0,328	0,303	0,301	0,304	0,292	0,225	0,328	0,225
28	0,485	0,476	0,471	0,474	0,475	0,417	0,485	0,417	28	0,235	0,244	0,242	0,234	0,210	0,152	0,244	0,152
35	0,536	0,522	0,522	0,524	0,526	0,501	0,536	0,501	35	0,268	0,265	0,265	0,266	0,200	0,181	0,268	0,181
39	0,672	0,606	0,526	0,514	0,512	0,508	0,672	0,508	39	0,223	0,225	0,225	0,226	0,222	0,221	0,226	0,221
40	0,649	0,518	0,516	0,512	0,510	0,508	0,649	0,508	40	0,251	0,242	0,245	0,247	0,240	0,230	0,251	0,230
41	0,728	0,541	0,521	0,522	0,524	0,532	0,728	0,521	41	0,299	0,301	0,299	0,298	0,286	0,238	0,301	0,238
45	0,739	0,702	0,674	0,526	0,524	0,528	0,739	0,524	45	0,284	0,275	0,274	0,280	0,266	0,233	0,284	0,233
49	0,744	0,718	0,697	0,613	0,557	0,554	0,744	0,554	49	0,376	0,354	0,348	0,344	0,323	0,311	0,376	0,311
50	0,742	0,716	0,698	0,647	0,564	0,564	0,742	0,564	50	0,614	0,483	0,437	0,426	0,408	0,386	0,614	0,386
51	0,768	0,692	0,646	0,554	0,561	0,579	0,768	0,554	51	0,396	0,399	0,377	0,360	0,342	0,308	0,396	0,308
55	0,756	0,755	0,741	0,666	0,595	0,605	0,756	0,595	55	0,403	0,388	0,385	0,382	0,384	0,393	0,403	0,382
60	0,756	0,753	0,737	0,684	0,687	0,653	0,756	0,653	60	0,585	0,546	0,524	0,430	0,478	0,452	0,585	0,430
70	0,763	0,764	0,762	0,760	0,761	0,760	0,764	0,760	70	0,647	0,655	0,656	0,655	0,637	0,634	0,656	0,634
80	0,784	0,784	0,781	0,781	0,787	0,795	0,795	0,781	80	0,686	0,696	0,693	0,691	0,690	0,701	0,701	0,686
90	0,812	0,816	0,816	0,818	0,816	0,827	0,827	0,812	90	0,726	0,704	0,702	0,697	0,694	0,703	0,726	0,694
95	0,840	0,818	0,820	0,825	0,818	0,817	0,840	0,817	95	0,692	0,702	0,703	0,704	0,707	0,709	0,709	0,692
97	0,842	0,818	0,819	0,826	0,822	0,817	0,842	0,817	97	0,725	0,726	0,732	0,742	0,752	0,708	0,752	0,708
98	0,811	0,816	0,815	0,825	0,830	0,835	0,835	0,811	98	0,747	0,708	0,704	0,704	0,708	0,711	0,747	0,704
99	0,807	0,816	0,819	0,824	0,821	0,831	0,831	0,807	99	0,774	0,745	0,740	0,726	0,724	0,707	0,774	0,707
100 (Sn)	0,892	0,888	0,886	0,876	0,871	0,872	0,892	0,871	100 (Sn)	0,745	0,712	0,714	0,713	0,716	0,708	0,745	0,708



REVUE DE METALLURGIE

Tableau V. —  $a$  — coefficient de dilatation à 0°;  $2b$  — variation du coefficient de dilatation avec la température entre - 180° et + 218°. Alliages recuits.

% atom. de Sn	$a. 10^6$	$2b. 10^9$	% atom. de Sn	$a. 10^6$	$2b. 10^9$	% atom. de Sn	$a. 10^6$	$2b. 10^9$
0 (Cu)	16,63	11,8	21	18,25	13,4	50	cas sé	
4	16,69	10,7	22	18,45	11,7	51	19,21	24,1
5	16,89	9,9	23	18,54	12,7	55	20,09	19,1
6	16,70	9,9	24	18,71	11,4	60	20,58	15,0
10	17,29	11,5	25	18,85	15,0	70	20,75	17,4
12	17,26	10,3	26	18,88	18,6	80	21,35	24,1
13	17,64	9,5	27	cas sé		90	23,23	12,0
14	17,46	12,4	28	19,28	17,3	95	23,19	13,4
15	17,49	12,3	35	19,75	21,7	97	21,77	14,4
16	17,73	10,5	39	19,64	26,5	98	20,45	19,4
17	17,92	10,5	40	19,85	24,1	99	23,64	24,4
18	17,92	9,6	41	19,64	21,1	100 (Sn)	26,07	23,1
19	18,30	11,0	45	19,24	25,4			
20	18,32	9,8	49	19,40	24,05			

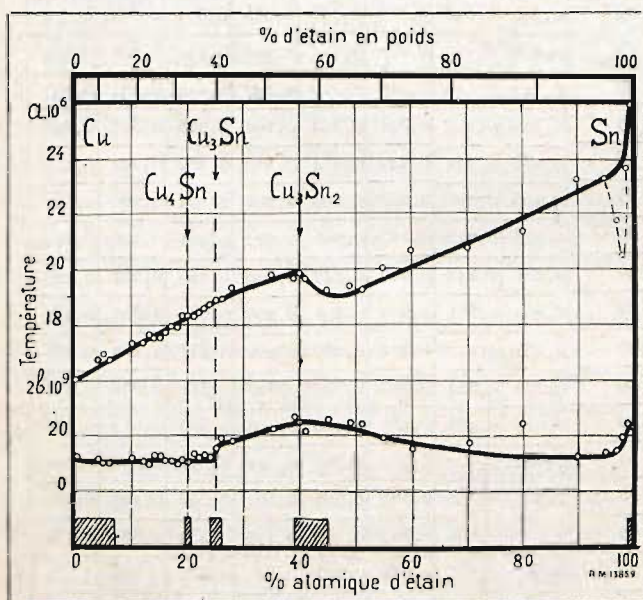


Fig. 11. — Coefficient de dilatation ( $a$ ) et sa variation avec la température ( $2b$ ) pour les alliages recuits. Les solutions solides sont indiquées par des hachures.

la courbe des maxima manifeste le composé  $Cu_3 Sn$  par une chute brusque. Un minimum plat correspond aux mélanges de  $Cu_3 Sn$  avec le composé

$Cu_3 Sn_2$  étant donné que les deux combinaisons paraissent avoir un potentiel de dissolution peu différent. Au delà de  $Cu_3 Sn_2$  la courbe monte, fortement convexe, vers le haut, mais sans manifester de chute brusque, ce qui tient probablement à la difficulté de polarisation du composé par l'étain dans l'électrolyte employé.

*Dilatation.* — La dilatation n'était mesurée que sur les alliages recuits. Pour cette mesure les échantillons durent être coupés à 10 cm. de longueur, le tronçon détaché servant à l'étude de la dureté et pour la micrographie.

La dilatation des échantillons, placés au fond d'un tube de silice fondue de 50 cm., faisait dévier un miroir, par l'intermédiaire d'une tige de silice. Le rayon lumineux, réfléchi du miroir sur une échelle placée à 2 m., formait un levier optique d'un pouvoir multiplicateur supérieur à 600.

Deux mesures étaient faites. La première entre la température ambiante et celle d'ébullition de la naphthaline =  $217^{\circ},96 + 0,058 (p-760)$  où  $p$  est la pression barométrique; la deuxième entre la température ambiante et celle de l'air liquide, contrôlée par un thermomètre à résistance électrique.

Ces deux mesures, faites à température rigoureusement constante, permettaient de calculer le



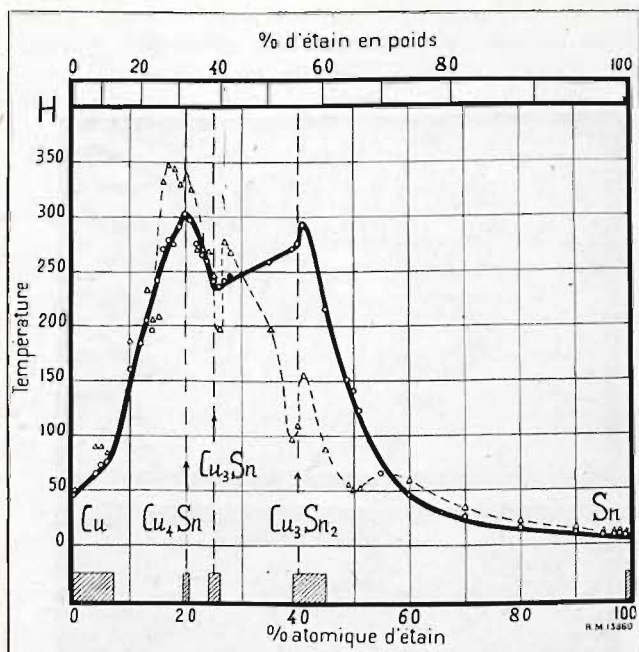


Fig. 12. — Dureté. La ligne continue correspond aux alliages recuits, l'interrompue aux alliages bruts. Les solutions solides sont indiquées par des hachures.

Tableau VI. — Dureté Brinell. Les nombres marqués par le signe \* ont été obtenues à l'aide d'une bille de 3,18 m/m sous 12 kg; les autres, par une bille de 1,19 m/m sous la même pression.

% atom. de Sn	Dureté		% atom. de Sn	Dureté		% atom. de Sn	Dureté	
	bruts	recuits		bruts	recuits		bruts	recuits
0 (Cu)	48 *	44 *	21	325	297	50	52	140
4	89 *	64 *	22	269	275	51	53 *	122
5	91 *	72 *	23	268	265	55	66 *	64
6	85 *	74 *	24	268	260	60	61 *	45
10	188	161	25	244	239	70	35 *	24 *
12	186	—	26	197	235	80	22 *	14 *
13	220	204	27	278	240	90	16 *	10 *
14	205	196	28	268	246	95	11 *	8 *
15	208	243	35	197	257	97	10 *	7 *
16	332	269	39	98	270	98	13 *	6,5 *
17	348	277	40	110	275	99	11 *	6 *
18	345	275	41	155	293	100 (Sn)	6 *	5 *
19	329	289	45	88	215			
20	340	303	49	54	151			

coefficient de dilatation et sa variation avec la température =  $a + 2bt$ .

Les données ainsi obtenues sont reproduites sur le tableau V et sur la figure 11.

La courbe du coefficient de dilatation ne montre qu'une faible ressemblance avec celle de Calvert et Johnson (1), peut-être à cause des données trop peu nombreuses sur lesquelles celle-là fut tracée. La courbe de la variation du coefficient de dilatation n'avait pas été établie jusqu'à présent pour les alliages cuivre-étain.

Nous voyons que sur la courbe du coefficient de dilatation (*a*, fig. 11) un seul composé, le  $\text{Cu}_3\text{Sn}_2$ , est mis en évidence. Sur la courbe de la variation du coefficient de dilatation (*2 b*, fig. 11) apparaît nettement le composé  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , alors que le  $\text{Cu}_3\text{Sn}_2$  n'est que vaguement indiqué par un maximum plat.

La dilatation des alliages plus riches en étain que  $\text{Cu}_3\text{Sn}_2$  manifeste une précision notablement plus faible que pour les alliages riches en cuivre. Cela tient probablement à ce que la température d'ébullition de la naphthaline ( $218^\circ$ ) dépasse celle de la transformation de l'étain tétragonal en rhomboédri-

(1) Calvert et Johnson, Chem. News, III, 315, 357 et 371 (1861).



SUR LA STRUCTURE DES ALLIAGES  
CUIVRE-ETAIN



Fig. 13. — Alliage à 7 % atom. d'étain après recuit. Attaque au réactif chromique. Gr=150.

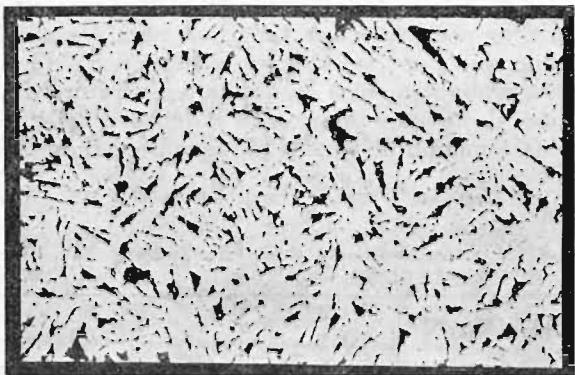


Fig. 14.— Alliage de composition Cu, Sn<sub>2</sub>. En haut — après coulée, en bas — recuit. Attaque au réactif chromique. Gr=500.

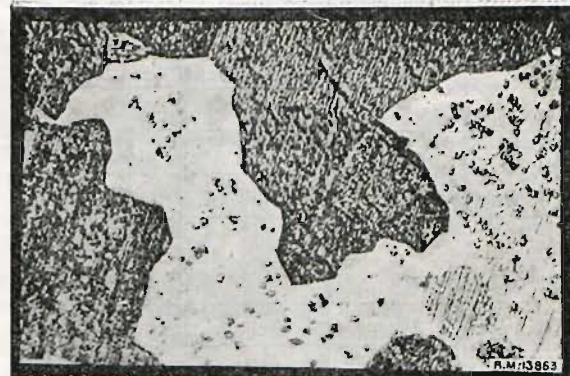
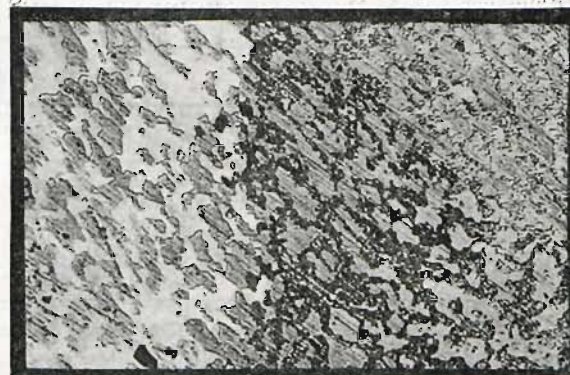


Fig. 15. — Alliage à 45 % atom. d'étain. En haut — après coulée, au milieu — après recuit insuffisant, en bas — recuit. Attaque au réactif chromique. Gr=500.

que (161°) et s'approche sensiblement de la température du solidus (225°), ce qui pourrait provoquer le fléchissement de certains échantillons.

**Dureté.** — Les coupures d'échantillons longues de 1 cm. environ subissaient une inclusion, par trois, dans des tubes en laiton garnis de gomme-

laque et furent polis comme pour la micrographie.

Les empreintes de dureté étaient faites par la méthode Le Grix (1) avec un poids de 12 kgs. Pour les alliages mous, la bille avait 3,18 mm. de diamètre, pour les alliages durs —1,19 mm. Dans les

(1) Broniewski, l. cit., p. 181.



deux cas, un coefficient de correction était préalablement établi afin que les nombres de dureté soient équivalents à ceux obtenus par la pression de 500 kgs sur une bille de 10 mm.

L'empreinte de dureté était mesurée à l'aide d'un oculaire micrométrique.

Les moyennes de trois mesures ainsi obtenues sont indiquées au tableau VI et sur la figure 12.

La dureté de l'ensemble des alliages cuivre-étain n'avait jusqu'à présent été mesurée qu'au scléromètre (1) donnant souvent des résultats différents de la méthode Brinell. Pourtant, l'allure générale de cette courbe s'approche sensiblement de celle que nous avons obtenue.

Sur notre diagramme (fig. 12), la courbe pour les



Fig. 16. — Alliage à 50 % atom. d'étain. En haut — après coulée, en bas — recuit. Attaque au réactif chromique. Gr = 500.

alliages recuits indique les combinaisons  $Cu_3 Sn$  et  $Cu_3 Sn_2$  par des maxima très prononcés; le composé  $Cu_3 Sn$ , par contre, se manifeste par un minimum.

(1) Hughton, J. Ins. Met., VI, 192 (1911); R. de Métall., XII, 981 (1915).

*Micrographie.* — La micrographie était faite sur les mêmes échantillons que la dureté. L'attaque se faisait au réactif chromique composé de 10 % d'acide chlorhydrique et de 1 % d'acide chromique en solution aqueuse.

Tous les échantillons furent ainsi étudiés, mais nous n'en reproduisons que des épreuves peu nombreuses étant donné qu'une pareille étude avait déjà été faite d'une façon très abondante et soignée par MM. Heycock et Neville (1) et que nos résultats concordent à quelques exceptions près avec ceux de ces savants. Nous nous bornerons donc à ces exceptions.

Ainsi, la limite de la solution solide  $\alpha$  dans les alliages recuits peut être fixée par la micrographie à 7 % atomiques d'étain. A cette teneur apparaissent les premières traces de l'alliage à structure eutectoïdale comme le montre la figure 13 qui reproduit une des parties les plus hétérogènes de l'échantillon.

Dans les recherches de MM. Heycock et Neville la teneur de la solution solide limite avait été indiquée à 5 % atom., alors que M. Stockdale (2) la fixe à 7 % au solidus et à 9 % à la température ordinaire. Cette augmentation de la teneur en étain avec l'abaissement de la température paraît peu probable étant donné que dans les cristaux de la solution solide  $\alpha$  on trouve de règle des cristaux de la combinaison  $Cu_3 Sn$  précipités au refroidissement, ce qui témoignerait en faveur d'un abaissement de la limite de solubilité avec la température.

L'alliage de composition  $Cu_3 Sn_2$  (fig. 14) apparaît, après coulée, constitué par des cristaux de la solution solide limite de l'étain dans le composé  $Cu_3 Sn$  entourés d'un alliage riche en étain. Le recuit de 42 semaines homogénéise cet alliage en laissant pourtant persister des traces de phases étrangères au composé  $Cu_3 Sn_2$ .

A 45 % atomique d'étain (fig. 15) l'échantillon après coulée a la même structure que l'alliage précédent avec un surplus de l'élément riche en étain. Au recuit, l'alliage se transforme en cellules de la solution solide de l'étain dans  $Cu_3 Sn_2$  claires ou foncées suivant leur orientation cristalline différente. Lorsque le recuit est insuffisant, on voit les restes des cristaux gris de  $Cu_3 Sn$  apparaître en clair sur les cellules foncées et en foncé sur les cellules claires. Ils chevauchent souvent sur deux cellules de teinte différente en confirmant ainsi l'identité de leur composition. Un recuit plus prolongé ne laisse voir que les cellules de la solution solide.

(1) Heycock et Neville l. cit.

(2) Stockdale, l. cit.



La structure de l'alliage à 50 % atomiques d'étain (fig. 16) manifeste après coulée encore le mélange de  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  et d'une phase riche en étain. Mais, dans ce cas, le recuit montre une structure nettement hétérogène constituée par des cristaux de  $\text{Cu}_3\text{Sn}_2$  et de l'eutectique à 98 % atomiques d'étain, ce qui, d'accord avec les recherches précédentes, infirme l'hypothèse du composé  $\text{Cu Sn}$ .

*Structure.* — La structure des alliages cuivre-étain est bien plus simple à la température ordinaire qu'au solidus à cause de la dissociation des phases  $\beta$  et  $\gamma$ .

Jusqu'à 7 % atom. d'étain on voit la solution solide de l'étain dans le cuivre; c'est la phase  $\alpha$ .

De 7 à 20 % atomiques les alliages sont formés par des mélanges de la solution solide limite  $\alpha$  avec le composé  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  (phase  $\delta$ ).

La dissociation de la phase  $\beta$  y donne un alliage d'aspect eutectoïdal aux environs de 17 % atomiques constitué par des petits cristaux  $\alpha$  et  $\delta$ . Jus-

qu'à cette teneur on voit sur ce fond des gros cristaux  $\alpha$ , au delà, la teneur en  $\alpha$  diminue pour ne laisser à 20 % atomiques que la combinaison  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Elle ne forme pas de solutions solides.

A 25 % se présente le composé  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  qui, aux environs du solidus, paraissait former des solutions solides continues avec  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  (phase  $\gamma$ ). A la température ordinaire cette solubilité se trouve réduite de 24 à 25 % atom. (phase  $\eta$ ) alors que de 20 à 24 % on voit le mélange des phases  $\delta + \eta$ .

Le composé  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  semble dissoudre environ 1 % atom. d'étain et cette solution solide limite (dite aussi phase  $\eta$ ) forme des mélanges avec le composé  $\text{Cu}_3\text{Sn}_2$  entre 26 et 40 % atom. d'étain.

De 40 à 45 % atomiques d'étain on trouve ses solutions solides dans le composé  $\text{Cu}_3\text{Sn}_2$  (phase  $\theta$ ) alors que l'étain dissout environ 1 % atomique de cuivre. Les deux solutions solides limites forment des mélanges en mettant en évidence un eutectique aux environs de 98 % atomiques d'étain.

(A suivre.)

