

Sur les alliages antimoine-étain

par MM. W. BRONIEWSKI et L. SLIWOWSKI

o o o

Cette étude, exécutée au Laboratoire de Métallurgie à l'Ecole Polytechnique de Varsovie, a été commencée par un de nous en collaboration avec M. St. Makowski. Après la mort de celui-ci, survenue en 1925, la succession de son travail a été reprise et terminée par M. Sliwowski.

Les premières études de ces alliages entreprises par Roland-Gosselin (1) (analyse thermique), Stead (2), Behrens et Bauche (3) (méthode chimique) et Charpy (4) (micrographie) indiquèrent un

liquidus formé de trois branches et une structure composée de solutions solides limites au voisinage des métaux et vers le milieu du système.

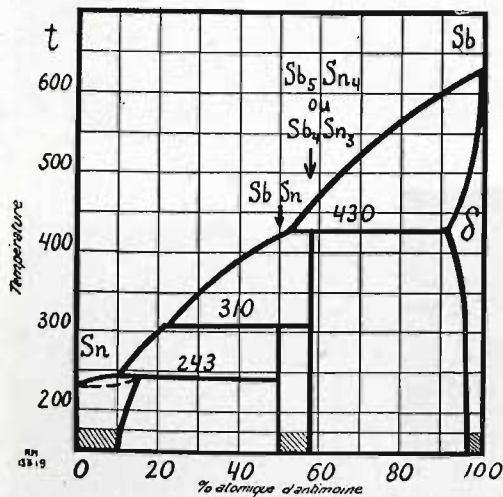


Fig. 1. — Courbe de fusibilité étain-antimoine suivant M. Reinders (1900).

(1) Roland-Gosselin, Bull. Soc. Encour. (5), I, 1293-1896 (cité par Gautier).

(2) Stead, J. Soc. Chem. Ind., XVII-1898.

(3) Behrens et Bauche, Versl. k. Akad. Wet. Amsterdam, LVIII (1898).

(4) Charpy, Bull. Soc. Encour. (5), II-384-1897.

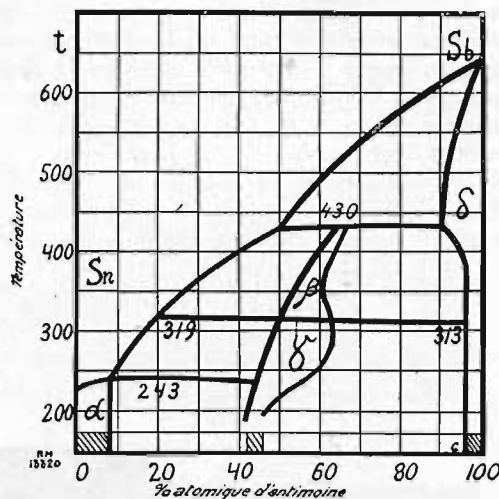


Fig. 2. — Courbe de fusibilité étain-antimoine suivant M. Gallagher (1906).

Une analyse thermique complète, vérifiée par la micrographie, a été faite successivement par M. Reinders (1), M. Gallagher (2) et M. Williams (3). Ces études diffèrent en des points assez essentiels.

Ainsi M. Reinders trouve sur la courbe de fusibilité (fig. 1) une ligne de transition à 310°, composée de points d'arrêts « à peine perceptibles ». Il fixe les solutions solides de 50 à 58 % d'antimoine et suppose l'existence de deux composés, dont un SbSn et l'autre, soit Sn³Sb⁴, soit Sn⁴Sb⁵.

(1) Reinders, Zs. anorg. Chem., XXV-113-1900.

(2) Gallagher, Journ. Phys. Chemistry, X-93-1906.

(3) Williams, Zs. anorg. Chem., LV-1-1907.

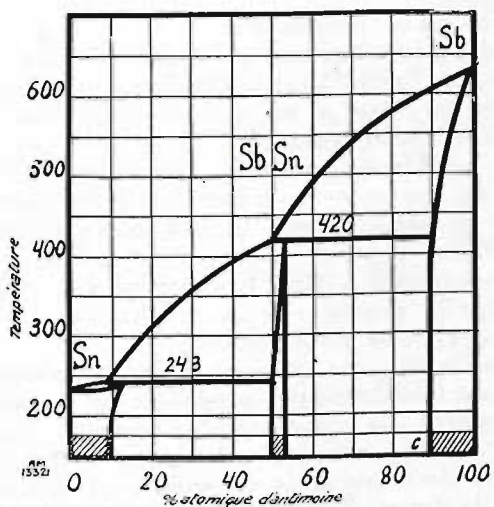


Fig. 3. — Courbe de fusibilité étain-antimoine suivant M. Williams (1907).

M. Gallagher (fig. 2) trouve aussi des points d'arrêt entre 319° et 313°, mais tout le long du diagramme, ce qui indiquerait, à son avis, non pas une ligne de transition, mais la transformation d'une phase β en une phase γ . Ces phases n'ont été identifiées avec aucun composé défini, vu leur position sur le diagramme.

Enfin, M. Williams (fig. 3) ne réussit à observer aucun arrêt sur les courbes de refroidissement aux environs de 315°, même en quintuplant la quantité d'alliage employée normalement dans ses expériences.

Il n'admet donc la possibilité que d'un seul composé, le $SbSn$.

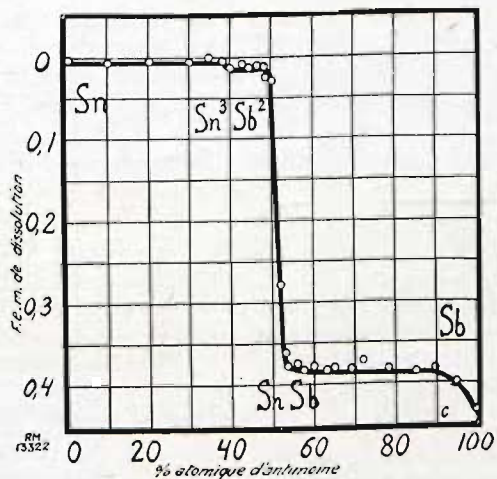


Fig. 4. — Force électromotrice de dissolution des alliages étain antimoine suivant M. Puschin (1907).

Par contre, les propriétés électriques des alliages étain-antimoine paraissent indiquer la présence de deux composés, le Sn_3Sb_2 et le $SnSb$.

M. Puschin obtient ce résultat (1) en mesurant la force électromotrice de dissolution dans une dissolution normale d'acide sulfurique (fig. 4).

La chute de voltage, correspondant au composé Sn_3Sb_2 s'y manifeste pourtant très faiblement et disparaît lorsque la force électromotrice est mesurée dans une dissolution de $SnCl_2$ ou de KOH .

La conductivité électrique et le coefficient de température de la résistance électrique des alliages étain-antimoine ont été étudiés par MM. Konstantinow et Smirnow (2). Sur la courbe de conduc-

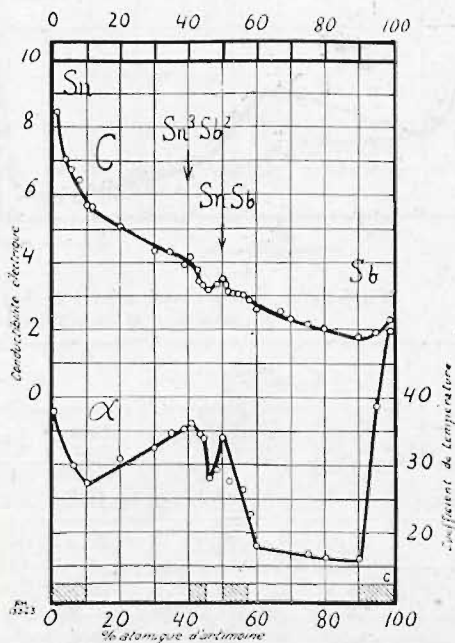


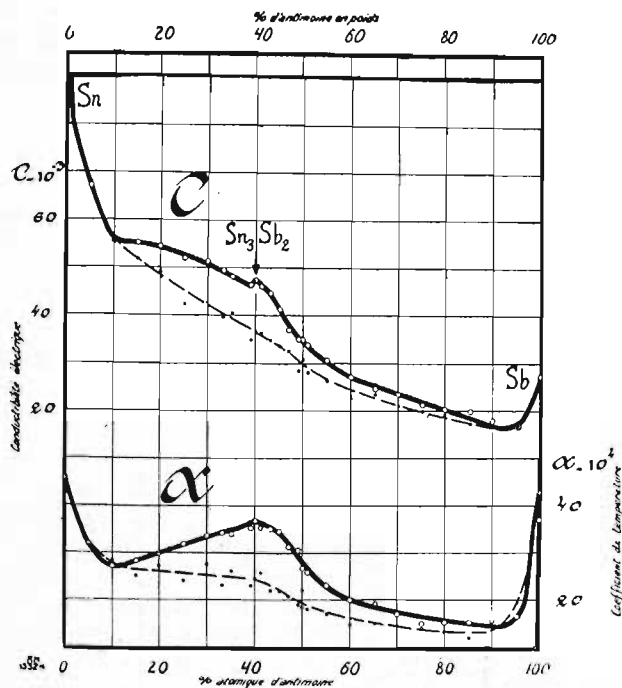
Fig. 5 c. — Conductivité électrique à 25°, α -coefficient de température de la résistance 25° et 100°, suivant MM. Konstantinow et Smirnow (192).

tivité (c, fig. 5), les combinaisons marquent assez faiblement, alors que sur la courbe de variation de la résistance avec la température les deux composés sont indiqués par des maxima très prononcés.

Afin d'arriver à une concordance entre les méthodes électriques et l'analyse thermique, MM. Konstantinow et Smirnow reprennent, à l'aide d'un enregistreur photographique sensible, l'étude des points d'arrêt, signalés vers 315°. Ils arrivent ainsi à la conclusion que ces points ne se mani-

(1) Puschin, Journ. Soc. Chim. Russe, XXXIX-549-1907.

(2) Konstantinow et Smirnow, Intern. Zs. für Metallographie, 11-152-1912.



festent qu'à l'échauffement, ce qui pourrait être interprété en admettant que le composé Sn_3Sb_2 , qui devrait se former à cette température, subit normalement un retard et ne se forme qu'à l'état solide après un recuit prolongé.

La vérification de cette conception par l'introduction des cristaux présumés Sb_2Sn_3 dans l'alliage en solidification, ce qui aurait dû rompre l'équilibre instable, n'a cependant donné qu'un résultat négatif à MM. Konstantinow et Smirnow.

Ainsi la question de la structure des alliages étain-antimoine restait ouverte.

Nous avons cru intéressant de la reprendre en étudiant l'ensemble des propriétés de ces alliages, notamment, la conductivité électrique, le coefficient de température de la résistance, le pouvoir thermo-électrique et sa variation avec la température, la force électromotrice de dissolution, la dilatation et sa variation avec la température, la dureté et, en dernier lieu, la fusibilité.

Fig. 6 c. — Conductivité électrique à 0°; α —coefficient de température de la résistance entre 0 et 100°. Le trait continu se rapporte aux alliages recuits, le trait interrompu aux alliages bruts.

Tableau I. — C — Conductivité électrique à 0° comme inverse de la résistance spécifique en ohms; α — coefficient de température de la résistance électrique entre 0 et 100°.

% atom. de Sb	C. 10^{-3}		$\alpha. 10^4$		% atom. de Sb	C. 10^{-3}		$\alpha. 10^4$	
	bruts	recuits	bruts	recuits		bruts	recuits	bruts	recuits
0 (Sn)	93,3	98,1	44,6	46,8	47	32,4	37,0	20,7	31,9
5	68,6	67,2	31,4	31,8	49	28,4	34,9	18,9	30,4
10	55,1	55,6	28,3	27,0	50	30,7	34,9	18,3	26,6
15	51,8	55,2	28,7	28,1	51	28,1	33,8	18,1	25,8
20	49,1	54,6	27,1	29,8	55	26,2	30,7	17,0	23,4
25	42,3	52,0	23,0	31,7	60	22,6	27,1	14,8	20,0
30	42,7	51,4	23,5	33,5	65	23,4	24,6	15,1	19,1
33	39,7	49,6	22,9	34,0	70	21,1	23,5	14,4	16,9
35	40,6	48,2	26,1	33,8	75	19,9	21,2	14,9	14,9
39	34,8	46,5	23,0	35,4	80	19,0	20,3	13,2	15,1
40	36,5	47,4	24,6	37,0	85	17,2	19,9	12,0	15,3
41	36,2	46,1	25,7	35,1	90	16,5	17,9	14,8	15,6
43	34,8	45,0	22,1	34,9	95	16,8	16,8	19,5	16,5
45	33,5	43,1	21,8	33,9	100 (Sb)	25,6	27,3	40,5	42,2

Tableau II. — Pouvoir thermo-électrique. A — pouvoir thermo-électrique à 0° par rapport au Pb en volts ;
 2 B — variation du pouvoir thermo-électrique avec la température en volts.

% atom. de Sb	A 10 ⁶		2 B 10 ⁹		% atom. de Sb	A 10 ⁶		2 B 10 ⁹	
	bruts	recuits	bruts	recuits		bruts	recuits	bruts	recuits
0 (Sn)	- 0,07	- 0,04	+ 1,14	+ 0,85	47		+ 7,68		+ 22,8
5	+ 0,18	+ 0,18	+ 1,00	0	49	+ 4,71	+ 7,55	+ 17,5	+ 23,3
10	+ 0,18	+ 0,36	+ 5,40	+ 0,16	50	+ 5,32	+ 7,54	+ 20,7	+ 22,6
15	+ 1,01	+ 1,51	+ 7,20	+ 4,20	51	+ 5,38	+ 7,71	+ 14,2	+ 20,9
20	+ 1,56	+ 2,12	+ 9,40	+ 5,50	55	+ 6,20	+ 8,16	+ 22,0	+ 23,2
25	+ 2,06	+ 2,53	+ 10,9	+ 6,43	60	+ 5,69	+ 8,39	+ 19,6	+ 23,2
30	+ 2,50	+ 3,87	+ 12,6	+ 11,0	65	+ 5,76	+ 8,12	+ 21,2	+ 22,9
33	+ 2,60	+ 4,08	+ 13,9	+ 12,4	70	+ 6,31	+ 8,07	+ 20,3	+ 22,7
35	+ 3,32	+ 4,52	+ 13,7	+ 13,9	75		+ 8,31		+ 24,0
39	+ 3,55	+ 5,46	+ 16,7	+ 16,8	80	+ 8,00	+ 8,50	+ 22,6	+ 24,5
40	+ 3,82	+ 5,89	+ 17,3	+ 17,8	85	+ 9,33	+ 9,30	+ 30,8	+ 27,1
41	+ 3,69	+ 5,82	+ 16,2	+ 17,7	90	+ 9,80	+ 10,96	+ 39,4	+ 41,2
43	+ 4,84	+ 6,20	+ 17,2	+ 19,1	95	+ 9,93	+ 11,18	+ 33,8	+ 40,1
45	+ 5,10	+ 7,43	+ 22,0	+ 23,8	100 (Sb)	+ 36,2	+ 38,6	+ 72,4	+ 98,5

Conductivité électrique. — Les alliages furent coulés en baguettes de 15 cm. de longueur et de 5 mm. de diamètre.

Les métaux constituants étaient l'étain de Banca, ne manifestant que des traces d'impuretés et l'antimoine à 97,87 % de pureté contenant 0,1 % de Pb, 0,04 % de Fe et 0,03 % de Cu.

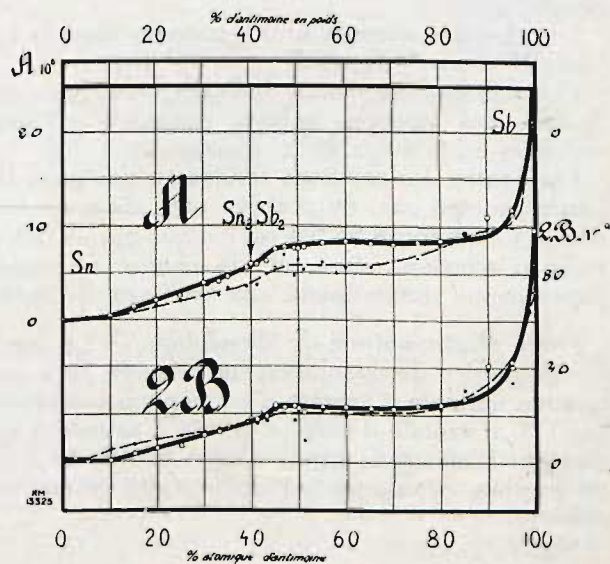
Les mesures étaient faites à 0° et à 100° une première fois à l'état brut, après la coulée des baguettes en coquilles et une deuxième fois après un recuit de 1.200 heures à 220°.

Pour la mesure, nous avons employé la méthode de compensation (1) qui nous donnait une précision voisine de 0,05 % de la valeur mesurée.

Les résultats obtenus sont reproduits dans le tableau I et sur la figure 6.

Fig. 7. — A. — Pouvoir thermo-électrique à 0° par rapport au plomb. 2 B. — Variation du pouvoir thermo-électrique avec la température. Le trait continu correspond aux alliages recuits, l'interrompu aux alliages bruts.

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



La courbe de conductivité (c, fig. 6) montre deux branches correspondantes aux solutions solides voisines des métaux, et un maximum, peu marqué, vers 40 % d'antimoine.

La courbe du coefficient de température (a, fig. 6) montre, de même, les branches correspondantes aux solutions solides et un maximum vers 40 % d'antimoine. Ces caractères indiqueraient l'existence d'un seul composé, le Sn_3Sb_2 .

En comparant les résultats obtenus à ceux de MM. Konstantinow et Smirnow (fig. 5), on remarque que le maximum, correspondant à la combinaison Sb Sn y est déterminé par un seul point sur la courbe du coefficient de température, alors que le composé Sn_3Sb_2 se trouve défini par un ensemble de points correspondants. Sur la courbe de conductivité les deux combinaisons ne sont que faiblement marquées. Les différences pourraient être dues à une homogénéisation insuffisante de ces alliages, ce qui produirait une discontinuité assez sensible d'un échantillon à l'autre visible aussi sur nos courbes des alliages bruts de coulée.

Pouvoir thermo-électrique. — La force thermo-électrique était mesurée entre 0 et $\pm 100^\circ$ et entre 0 et -78° (CO_2 dans l'acétone). Les nombres ainsi obtenus permettaient de calculer le pouvoir thermo-électrique à 0 et sa variation avec la température = $A + 2 \text{ Bt}$.

Les mesures de la force thermo-électrique étaient faites par la méthode de compensation (1) par rapport au cuivre et furent ensuite rapportées au plomb.

Les résultats obtenus sont reproduits dans le tableau II et sur la figure 7.

Ces courbes paraissent indiquer, par leur inflexion, des solutions solides voisines de l'antimoine et entre 40 et 45 % d'antimoine.

Par contre, les solutions solides au voisinage de l'étain ne sont pas, ou presque pas, mises en évidence. Le composé Sn_3Sb_2 est indiqué par un faible point d'inflexion, alors que la courbe ne manifeste aucune discontinuité aux environs de SnSb .

Force électromotrice de dissolution. — La force électromotrice de dissolution fut mesurée dans une solution normale d'azotate d'ammonium complétée par 1 % d'azotate d'étain et autant d'azotate d'antimoine. L'électrode positive était constituée avec du graphite dépolarisé par du bioxyde de manganèse.

(1) Broniewski, l. cit., p. 118.

Comme instrument de mesure servait un électromètre à quadrants qui avait l'avantage sur les galvanomètres de ne pas épuiser la pile, ne laissant passer aucun courant. Une pile Weston servait d'unité de comparaison.

Ces mesures n'étaient faites que sur des alliages recuits. La lecture se faisait après immersion, après 30 minutes, 1 heure, 3 heures, 6 heures et 24 heures, comme l'indique le tableau III.

Les valeurs maxima et les valeurs minima atteintes sont reproduites sur la figure 8.

La courbe obtenue pour la f.e.m. de dissolution (fig. 8) diffère très sensiblement de celle de M. Puschin (fig. 4) ce qui peut être expliqué par le

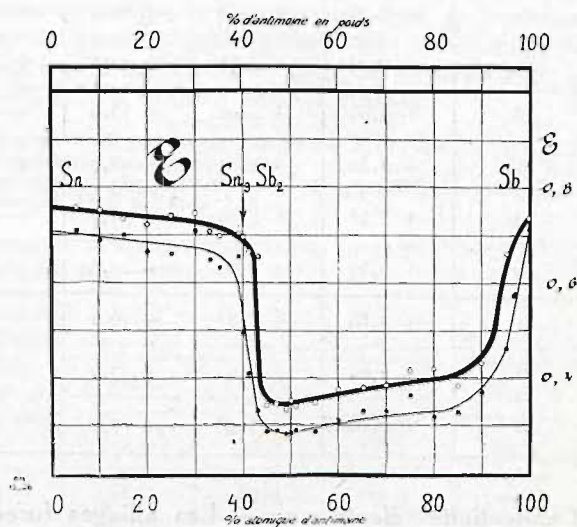


Fig. 8. — Force électromotrice de dissolution. La ligne épaisse correspond aux maxima, la ligne mince aux minima des valeurs observées.

mode de mesure et surtout par le traitement thermique différent des alliages étudiés.

Sur notre courbe, la chute du potentiel correspond au composé Sn_3Sb_2 , la ligne des maxima dépassant quelque peu ce pourcentage, la ligne des minima le suivant légèrement. Cette avance de la ligne des maxima est due probablement aux traces de la solution solide, riche en étain, non éliminée même par le recuit prolongé. Une proportion plus grande de cette solution solide, consécutive à un recuit insuffisant donne à la courbe l'allure observée par M. Puschin.

Il est à remarquer que la solution solide de l'étain dans l'antimoine abaisse sensiblement sa f. e. m., de sorte que les alliages entre 45 et 85 % d'antimoine forment un minimum plat de la courbe.

Tableau III. — Force électromotrice de dissolution en volts des alliages recuits.

% atom. de Sb	Force électromotrice de dissolution après :							
	Immersion	1/2 heure	1 heure	3 heures	6 heures	24 heures	Maximum	Minimum
0 (Sn)	0,892	0,888	0,886	0,876	0,871	0,872	0,892	0,871
5	0,758	0,743	0,747	0,742	0,730	0,710	0,758	0,710
10	0,756	0,720	0,711	0,724	0,712	0,686	0,753	0,686
15	0,720	0,693	0,697	0,691	0,686	0,664	0,720	0,664
20	0,722	0,709	0,707	0,692	0,685	0,664	0,722	0,664
25	0,740	0,708	0,704	0,686	0,690	0,658	0,740	0,658
30	0,730	0,744	0,743	0,735	0,737	0,718	0,745	0,718
33	0,707	0,704	0,700	0,686	0,677	0,647	0,707	0,647
35	0,698	0,694	0,677	0,654	0,633	0,659	0,698	0,633
39	0,702	0,696	0,696	0,682	0,682	0,655	0,702	0,655
40	0,696	0,668	0,649	0,627	0,610	0,494	0,696	0,494
41	0,665	0,656	0,636	0,614	0,591	0,409	0,665	0,409
43	0,654	0,611	0,548	0,428	0,396	0,329	0,654	0,329
45	0,324	0,316	0,311	0,291	0,284	0,287	0,342	0,284
47	0,344	0,322	0,314	0,296	0,286	0,290	0,344	0,286
49	0,322	0,311	0,302	0,289	0,281	0,279	0,332	0,279
50	0,351	0,320	0,308	0,293	0,284	0,281	0,351	0,281
51	0,339	0,321	0,311	0,298	0,296	0,286	0,339	0,286
55	0,347	0,320	0,300	0,280	0,280	0,273	0,347	0,273
60	0,375	0,369	0,361	0,338	0,336	0,311	0,375	0,311
65	0,378	0,370	0,366	0,340	0,350	0,328	0,378	0,328
70	0,384	0,375	0,368	0,341	0,340	0,328	0,384	0,328
75	0,400	0,417	0,410	0,384	0,379	0,362	0,417	0,362
80	0,420	0,392	0,363	0,340	0,338	0,316	0,420	0,316
85	0,385	0,372	0,358	0,343	0,341	0,323	0,385	0,326
90	0,430	0,416	0,417	0,399	0,393	0,370	0,430	0,370
95	0,636	0,660	0,662	0,645	0,631	0,462	0,662	0,462
100 (Sb)	0,713	0,726	0,736	0,737	0,736	0,731	0,737	0,713

Une chute brusque de la f. e. m. de dissolution peut donc être due aussi bien à une combinaison qu'à une solution solide.

La dilatation. — L'échantillon, coupé à 100 mm., aux extrémités arrondies, était introduit dans un

tube de silice long de 50 cm. Une tige de silice s'appuyait sur cet échantillon et mesurait sa dilatation en inclinant un petit miroir à levier optique de 2 m. Le pouvoir multiplicateur de cet appareil était de 620.

REVUE DE METALLURGIE

Tableau IV. — Dilatation *a* — coefficient de dilatation à 0° ; *2 b* — variation du coefficient de dilatation avec la température des alliages recuits.

o/o atom. de Sb	<i>a</i> 10 ⁶	<i>2 b</i> 10 ⁹	o/o atom. de Sb	<i>a</i> 10 ⁶	<i>2 b</i> 10 ⁹	o/o atom. de Sb	<i>a</i> 10 ⁶	<i>2 b</i> 10 ⁹
0 (Sn)	26,07	33,12	40	16,32	2,36	65	13,88	3,36
5	23,80	24,08	41	16,51	2,80	70	13,20	1,94
10	22,96	21,86	43	16,13	2,42	75	12,68	3,36
15	20,52	8,86	45	16,10	2,09	80	12,00	2,03
20	19,38	5,47	47	15,73	4,09	85	11,18	0,20
25	18,58	4,36	49	15,59	4,73	90	10,71	0,36
30	17,69	2,20	50	15,23	3,64	95	10,76	0,70
33	17,46	3,19	51	15,20	3,06	100 (Sb)	10,20	0,65
35	17,14	4,10	55	14,88	2,88			
39	16,31	3,70	60	14,33	1,82			

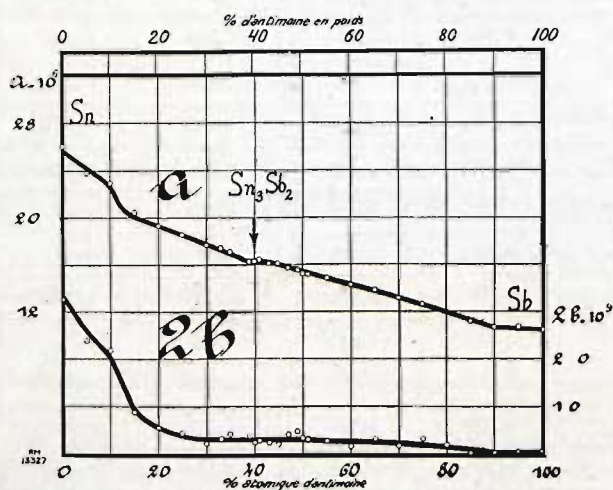


Fig. 9. — *a* Coefficient de dilatation à 0° ; *2b* Variation du coefficient de dilatation avec la température. La courbe en trait continu se rapporte aux alliages recuits, celle en trait interrompu aux alliages bruts.

Afin d'éliminer les causes d'erreurs dues aux mesures imprécises des températures, les mesures étaient faites uniquement à température fixe, notamment à la température ambiante, à l'ébullition de la naphthaline et dans l'air liquide.

La température ambiante était mesurée à l'aide d'un thermomètre à mercure, à 1/20 de degré, 1 heure après l'immersion de l'échantillon dans un vase de Dewar rempli d'eau.

L'ébullition de la naphthaline s'effectuait dans un tube à essais de 30 cm. soigneusement isolé et dont la partie inférieure était chauffée par un four

électrique. L'équilibre de l'échantillon se trouvait atteint au bout de 2 heures environ. La température se calculait conformément à la pression barométrique.

La température exacte de l'air liquide était déterminée à l'aide d'un thermomètre à résistance. Un séjour de 30 minutes suffisait ordinairement à l'établissement de l'équilibre.

Ces mesures permettaient le calcul du coefficient de dilatation à 0° et de sa variation avec la température = *a* + *2 bt*.

Les nombres obtenus sont indiqués dans le tableau IV et sur la figure 9.

Sur les courbes de dilatation et de sa variation avec la température (*a* et *2 b*, fig. 9), la limite de la solution solide de l'antimoine dans l'étain est marquée par une inflexion sensible, tandis qu'un point anguleux peu accentué indique la limite de la solution solide de l'étain dans l'antimoine.

Le composé Sn₃Sb₂ est à peine marqué sur la courbe *a* et n'apparaît pas aux limites d'erreurs près sur la courbe de *2 b*.

Dureté. — La dureté était mesurée à la fin des essais. Des coupures de 15 mm. inclus par 3 dans de la gomme laque furent polies, comme pour la micrographie, et subissaient l'empreinte microscopique de dureté suivant la méthode de M. Le Grix (1) à la pression de 12 kgs, avec une bille de 3,18 mm. Le diamètre de cette empreinte se mesurait au microscope muni d'un oculaire micromé-

(1) Le Grix, R. de Metall., VIII-613-1911.

trique. Un coefficient de correction établi pour les nombres ainsi obtenus les faisait coïncider avec la dureté mesurée à la pression de 500 kgs avec une bille de 10 mm. de diamètre.

Les moyennes de 3 mesures sont indiquées dans le tableau V et sur la figure 10.

Sur la courbe de dureté une inflexion peu apparente correspond à la combinaison Sn_3Sb_2 . Les

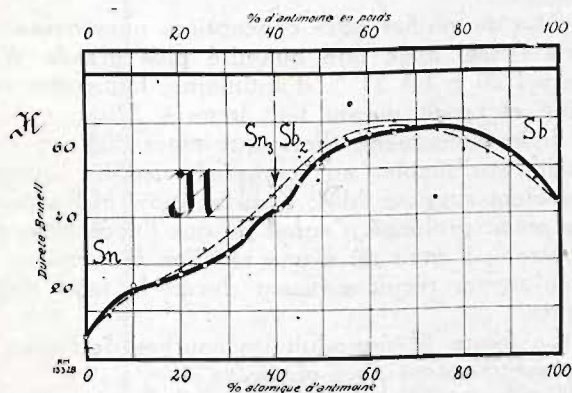


Fig. 10. — Dureté Brinell.

solutions solides voisines des métaux se manifestent par une ascension de la dureté, ainsi que la solution solide de l'antimoine dans Sn_3Sb_2 .

Micrographie. — Les échantillons ayant servi pour les mesures de dureté étaient ensuite employés

pour la micrographie. L'attaque était faite au réactif à 10 % d'acide chlorhydrique et 1 % d'acide chromique en solution aqueuse.

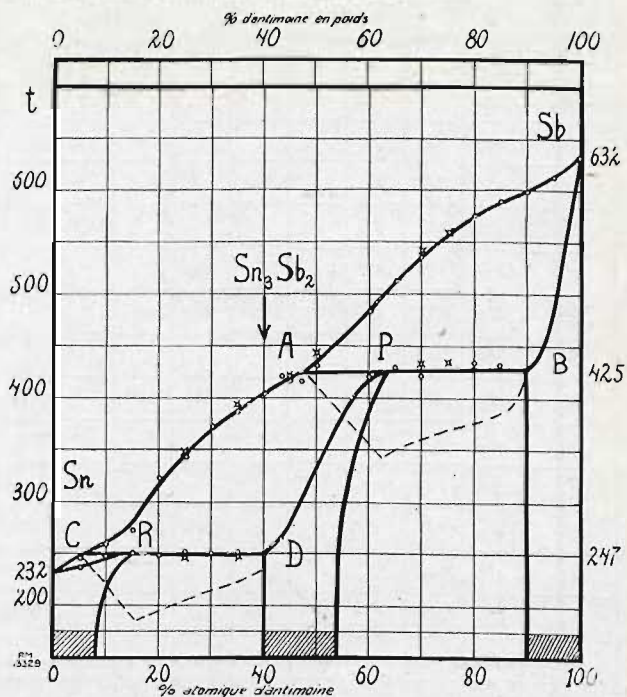


Fig. 11. — Courbe de fusibilité. Les cercles indiquent les températures au refroidissement, les croix à l'échauffement. En pointillé sont indiqués les temps d'arrêts de la solidification peritectique.

Tableau V. — Dureté en nombres de Brinell.

o/o atom. de Sb	Dureté		o/o atom. de Sb	Dureté		o/o atom. de Sb	Dureté	
	Bruts	Recuits		Bruts	Recuits		Bruts	Recuits
0 (Sn)	6,6	6,0	40	45,6	42,4	65	66,5	63,2
5	11,9	13,3	41	48,4	42,2	70	63,2	61,9
10	18,9	20,7	43	—	42,8	75	—	66,6
15	20,6	21,6	45	56,8	49,3	80	58,0	61,3
20	24,7	23,7	47	—	55,1	85	57,3	59,4
25	30,8	26,1	49	50,2	55,1	90	53,6	56,3
30	35,8	29,3	50	60,8	54,0	95	49,5	55,1
33	38,8	34,2	51	57,1	56,2	100	43,6	43,1
35	39,3	39,6	55	61,8	60,5			
39	45,8	38,7	60	64,1	63,1			

Tableau VI. — Fusibilité L et L' — température des liquides ; t_1, t_2, t'_1 et t'_2 — températures d'arrêts ; A_1 et A_2 — temps d'arrêts rapportés à 1 gr. d'alliage.

% atomiques de Sb	Solidification					Fusion			
	L	t_1	θ_1	t_2	θ_2	L'	t'_1	t'_2	t'_3
0 (Sn)	232								
5	246	237							
10	258	245	23						
15	272	247	51						
20	323	246	47						
25	342	247	36			346	246		
30	369	248	30						
35	380	246	25			387	248		(344)
40	403	247	15						
43	419	267							
45	414	(247)				420	(247)		(335)
47	416	(244)							
50	430	(248)				443			(372)
60	480			420	29				
65	512			428	30				
70	536			421	26	542		433	
75						559		433	
80	575			434	20				
85	587			430	18				
90	598			428	8				
95	612			(428)					
100 (Sb)	632								

Analyse thermique. — L'analyse thermique avait été faite à l'aide d'un enregistreur photographique de M. Rengade (1) donnant des courbes continues sur lesquelles il était plus aisé d'observer les arrêts que sur les courbes construites par points.

Les essais se faisaient sur 4 cm³ d'alliage refroidis (ou chauffés) dans des conditions identiques, afin de permettre l'évaluation des temps d'arrêt rapportés à 1 gr. d'alliage.

Les nombres obtenus sont reproduits dans le tableau VI et sur la figure 11.

Aucun point d'arrêt n'a été observé, au refroidissement, aux environs de 315°, par contre, à

(1) Broniewski, l. cit., p. 84.

l'échauffement des alliages, immédiatement après leur solidification, on pouvait observer quelque ralentissement dans l'allure de la courbe entre 300° et 350°. Ce phénomène ne paraissait donc pas localisé à une température bien déterminée et pouvait être dû à une réaction incomplète au solidus et analogue, par suite, aux phénomènes manifestés entre 300° et 400° à l'échauffement des aciers trempés.

Afin de vérifier cette conception, nous avons repris l'essai avec une quantité plus grande d'alliage (120 gr.) à 35 % d'antimoine, lentement solidifié et recuit durant huit jours à 220°.

Si le phénomène thermique entre 300° et 350° était attribuable au composé Sn₃Sb₂, comme l'avaient supposé MM. Konstantinow et Smirnow, un recuit prolongé n'aurait pu que l'accentuer, par contre, s'il était dû à une réaction incomplète au solidus, un recuit suffisant devait le faire disparaître.

La figure 12 reproduit les courbes de fusion et de solidification ainsi obtenues.

Les points d'arrêt dus au solidus et au liquidus sont nettement visibles sur ces courbes et aucun autre point n'y apparaît, pas plus à l'échauffement qu'au refroidissement.

La courbe de fusibilité (fig. 11) peut donc être interprétée sans contradiction avec les propriétés étudiées préalablement.

Deux lignes de transition, AB et CD, y partent du liquidus, les cristaux en équilibre avec le liquide et naissent Sn₃Sb₂, la deuxième forme la solution solide voisine de l'étain.

Les points caractéristiques sur ces lignes de transition correspondent aux pourcentages suivants :

Points :	C	R	D	A	P	B
% atom. de Sb.	6	14	40	47	63	90

Ce n'est pourtant pas la combinaison Sn₃Sb₂ qui se dépose, à l'origine, sur la ligne AB, mais la solution solide de l'antimoine dans ce composé. Ainsi pendant la solidification des alliages de 47 à 90 % d'antimoine se déposent, à la température du liquidus, les cristaux en équilibre avec le liquide et dont la composition est indiquée par la ligne Sb-B. Le liquide s'enrichit en étain, de sorte qu'à 425° restent en présence le liquide de composition A et les cristaux de composition B, formant au péritectique P les cristaux de la solution solide limite de l'antimoine dans le composé Sn₃Sb₂.

Pour les alliages de 47 à 63 % d'antimoine, il reste un surplus de liquide A, après épuisement des cristaux B et les cristaux de la solution solide

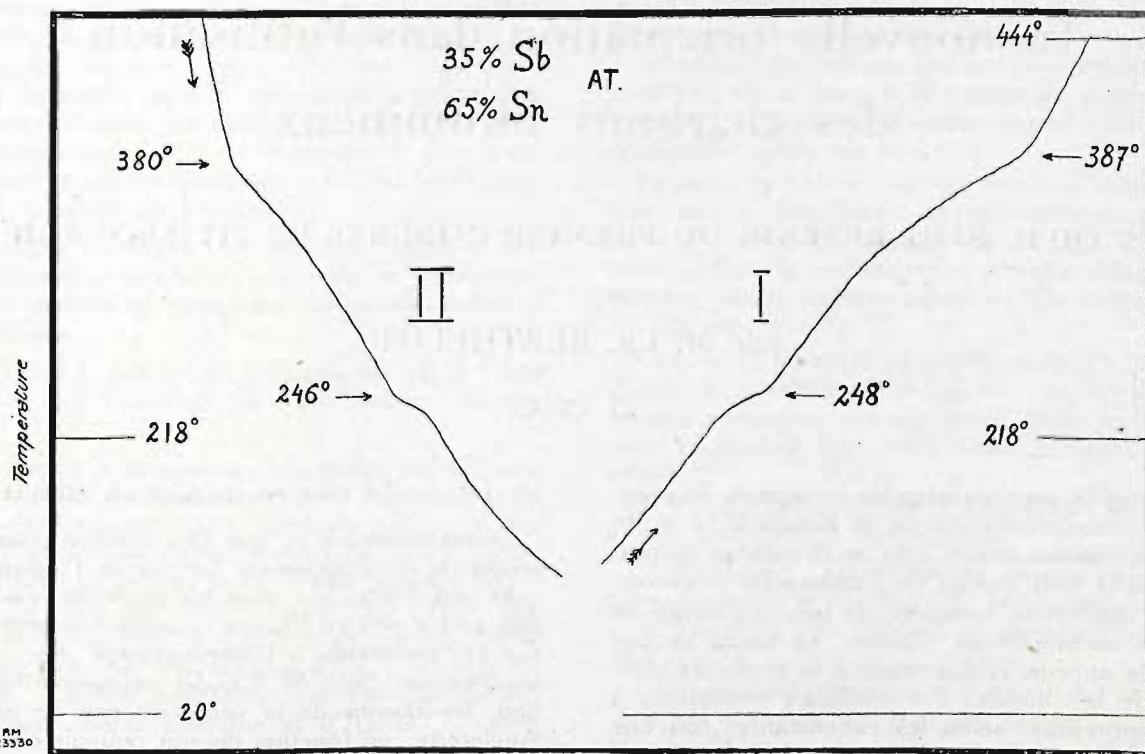


Fig. 12. — I Courbe de fusion; II Courbe de solidification d'un alliage à 35 p. 100 d'antimoine.

limite P pourront, en diffusant le liquide, se transformer en une solution solide non saturée.

Lorsque le liquide a la composition de la combinaison Sn_3Sb_2 , à la température du liquidus (403°), se déposent les cristaux de la solution solide non saturée dont la composition est indiquée par la ligne P-D.

A mesure que le liquide s'enrichit en étain, la composition des cristaux en équilibre avec le liquide change et c'est le composé Sn_3Sb_2 qui sera en équilibre avec la dernière goutte du liquide C. Par diffusion, à l'état solide, l'ensemble s'homogénéisera en ne donnant que le composé Sn_3Sb_2 .

Si la solidification n'est pas suffisamment lente, ou si elle n'est pas suivie d'un recuit homogénéisateur assez prolongé, on retrouve dans les alliages de 40 à 53 % d'antimoine des restes du liquide C transformé en solution solide de l'antimoine dans l'étain, de sorte que les alliages apparaissent hétérogènes.

Les alliages industriels anti-friction contiennent ordinairement de 20 à 30 % d'antimoine. Pendant leur solidification se déposent en premier lieu des cristaux de la solution solide d'une composition voisine de 50 % d'antimoine, qui devrait, au refroidissement suffisamment lent, se transformer en

composé Sn_3Sb_2 . Pour les vitesses industrielles de solidification et de refroidissement, cette transformation n'a pas lieu et c'est pour cela que les cristaux dégagés par voie chimique d'un alliage anti-friction montrent une composition voisine de 50 % d'antimoine qui leur avait fait attribuer la composition SbSn .

Les courbes des temps d'arrêt de la solidification péritectique ne s'annulent pas pour les alliages correspondant aux points B et D. Ceci est dû à la lenteur de la transformation des solutions solides correspondantes, de sorte qu'à la vitesse normale de l'analyse thermique l'alliage solidifié ne se compose pas uniquement de cristaux B et l'homogénéisation complète n'a lieu que par un recuit prolongé.

Conclusions. — L'ensemble des méthodes employées pour l'étude des alliages étain-antimoine nous a fait admettre l'existence d'une seule combinaison, Sn_3Sb_2 , formant des solutions solides limites avec l'antimoine. A la température ordinaire, cette combinaison forme des mélanges avec la solution solide à 8 % d'antimoine, alors que la solution solide limite de la combinaison (53 % environ) forme des mélanges avec la solution solide à 90 % d'antimoine.