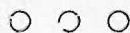


Sur les alliages plomb-antimoine⁽¹⁾

par MM. W. BRONIEWSKI et L. SLIWOWSKI



Historique. — Le liquidus de la courbe de solidification des alliages plomb-antimoine fut établi par Roland-Gosselin (2), Stead (3) et Charpy (4), ils étudièrent les alliages de ce système par la micrographie et la méthode chimique. Ces études firent admettre que les alliages plomb-antimoine ne contiennent ni composés définis ni solutions solides et sont constitués de mélanges, soit de cristaux de plomb, soit de cristaux d'antimoine entourés par un eutectique à 13 p. 100 de Sb en poids. Les cristaux d'antimoine séparés de l'alliage par Stead ne contenaient que 0,2 p. 100 de plomb.

Une étude plus complète, par l'analyse thermique, avait été faite par M. Gontermann (5) (fig. 1). Elle confirma, d'une façon générale, les résultats précédents en attirant pourtant l'attention sur certaines particularités qui accompagnent, suivant l'auteur, la solidification. La solidification de l'eutectique qui, normalement a lieu à 246° se dédoublerait entre 30 et 87 p. 100 atom. d'antimoine de sorte qu'un premier arrêt aurait lieu à 247° avec un maximum vers 30 p. 100, alors qu'un deuxième arrêt à 244° atteindrait son maximum vers 55 p. 100 d'antimoine.

M. Dean (6) ayant repris l'étude de la possibilité pour les alliages riches en plomb, met en évidence une solution solide saturée entre 2 et 3 p. 100 en poids à la température du solidus. Il ne retrouve pas le dédoublement à la solidification de l'eutectique, mais admet, par contre, sa fusion à une tem-

pérature de 8 à 12° supérieure à sa solidification. Afin d'expliquer ce phénomène, M. Dean reprend l'idée émise puis abandonnée par Stead (1), d'une combinaison Pb'Sb se trouvant justement à l'endroit de l'eutectique et ne se formant ordinairement qu'à l'état solide pendant le recuit (fig. 2).

MM. Schumacher et Nix (2) ont vérifié, par la trempe, le solidus de la solution solide de l'antimoine dans le plomb, en trouvant des nombres peu différents de ceux qu'indiqua M. Dean.

Les propriétés électriques des alliages plomb-antimoine, étudiées par MM. Matthiessen (3), Rudolfi (4), Puschin (5) et Leroux (6) sont d'accord entre elles, mais contredisent les résultats de l'analyse thermique et de la méthode chimique, paraissant indiquer des solutions solides de 10 p. 100 atomique de plomb dans l'antimoine, comme nous le montre la figure 3.

Les propriétés mécaniques furent étudiées particulièrement par M. Ludwik (7) et M. Gœbel (8), ainsi que par MM. Gurevitch et Stromatko (9).

Sur la courbe de dureté, établie par M. Ludwik (fig. 4, H) on voit un maximum pour les alliages recuits vers 3,4 p. 100 atomique de Pb (2 % en poids), alors que la dureté maxima serait propre aux alliages trempés voisins de l'antimoine (99 % at. de Sb).

Suivant MM. Gurevitch et Stromatko le maximum

(1) Voir étude « Sur les alliages antimoine-étain », des mêmes auteurs, dans la Revue de Métallurgie, juin 1928, t. XXV, p. 312.

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

(3) Stead, Journ. Soc. Chem. Ind., XVI, 200 et 506 (1897).

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

(5) Gontermann, Zs. anorg. Chem., LV, 419 (1907).

(6) Dean, J. Amer. Chem. Soc., VI, 1683 (1923).

(1) Stead, l. cit.

(2) Schumacher et Nix, Trans. Amer. Inst. Min. a. Metallurg. Eng., LXXV, 1 (1927).

(3) Matthiessen, Pogg. Ann., CX, 190 (1860).

(4) Rudolfi, Zs. anorg. Chem., LXVII, 65 (1910).

(5) Puschin, Journ. Soc. Chim. Russe (en russe), XXXIX, 875 (1907).

(6) Leroux, C. R. CLVI, 1764 (1913).

(7) Ludwik, Zt. anorg. Chem., VIC, 161 (1916).

(8) Gœbel, Zt. f. Metallkunde, XIV, 357 (1922).

(9) Gurevitch et Stromatko, Chem. a. Metallurgical Engineering, XXV, 62 (1921).

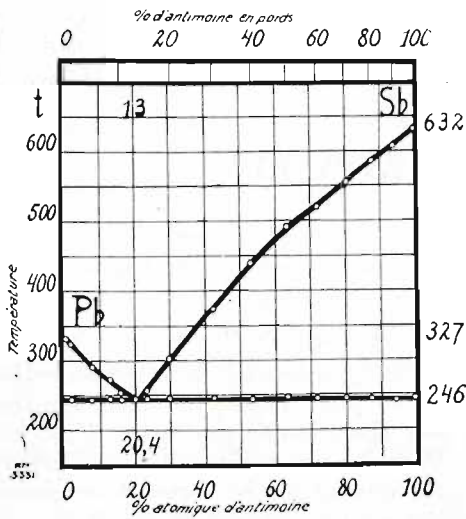


Fig. 1. — Courbe de fusibilité suivant M. Gontermann (1902).

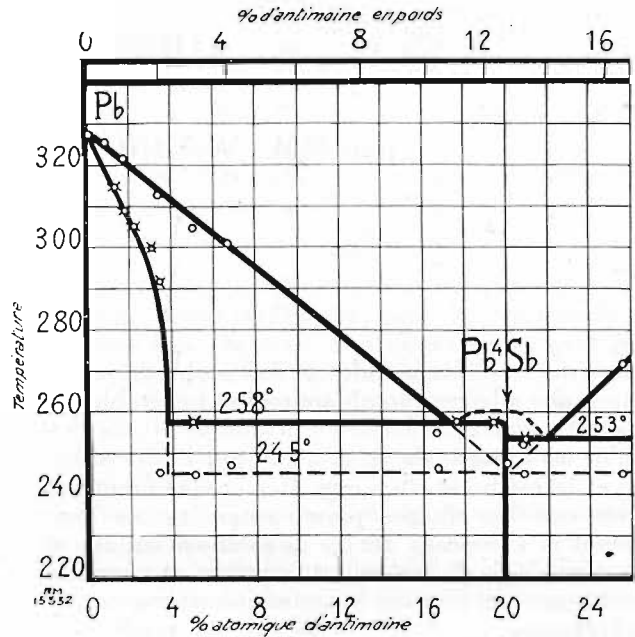


Fig. 2. — Courbe de fusibilité suivant M. Dean (1923).

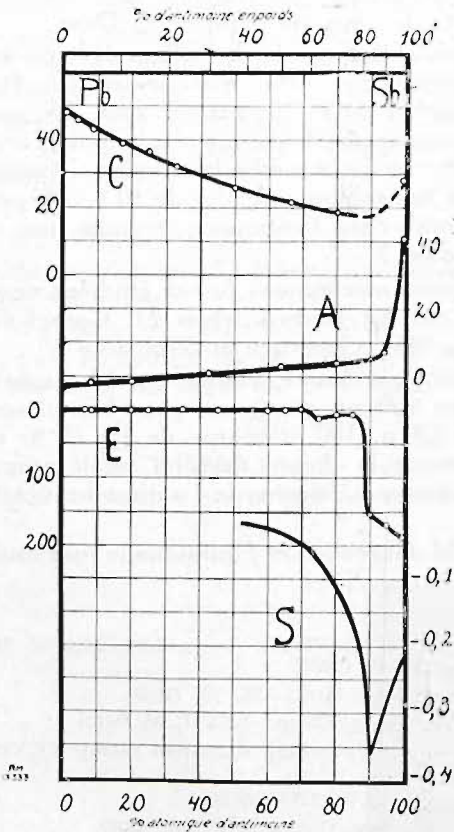


Fig. 3. — Propriétés électriques. — C, conductivité électrique à 25° suivant Matthiessen (1860); A, pouvoir thermo-électrique à 50° par rapport au cuivre suivant M. Rudolfi (1910); E, force électro-motrice de dissolution dans une solution normale d'azotate de plomb suivant M. Puschin (1907) et S, coefficient spécifique d'aimantation suivant M. Leroux (1913).

Fig. 3.

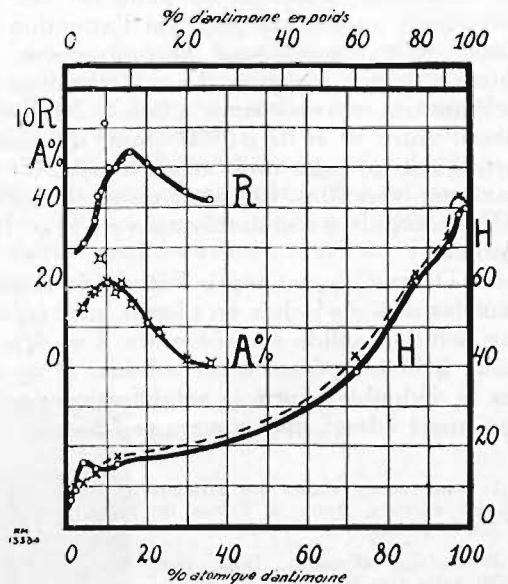


Fig. 4 — Propriétés mécaniques. — H, dureté suivant M. Ludwik (1916); R, résistance à la traction (en kg/mm²) et allongement à la traction en p. 100 suivant MM. Gurevitch et Stromatko (1921).

de la résistance à la traction de même que le maximum d'allongement tombent entre 10 et 15 p. 100 atomique d'antimoine (de 5 à 10 % environ en poids).

Les alliages à faible pourcentage d'antimoine prennent la trempe, comme l'avait déjà fait remarquer M. Dubosc (1). Ce phénomène a été surtout étudié par M. Dean et par ses collaborateurs (2).

(1) Dubosc, Réunion des membres français et belges de l'Association Internationale pour l'essai des matériaux, 25 mars 1905.

(2) Dean, Hudson et Jogler, Ind. a. Eng. Chemistry, XVII, 246 (1925).

Dean, Zickrick et Nix, Trans. Amer. Inst. Mining a. Metallurg. Eng., LXXIII, 505 (1906).

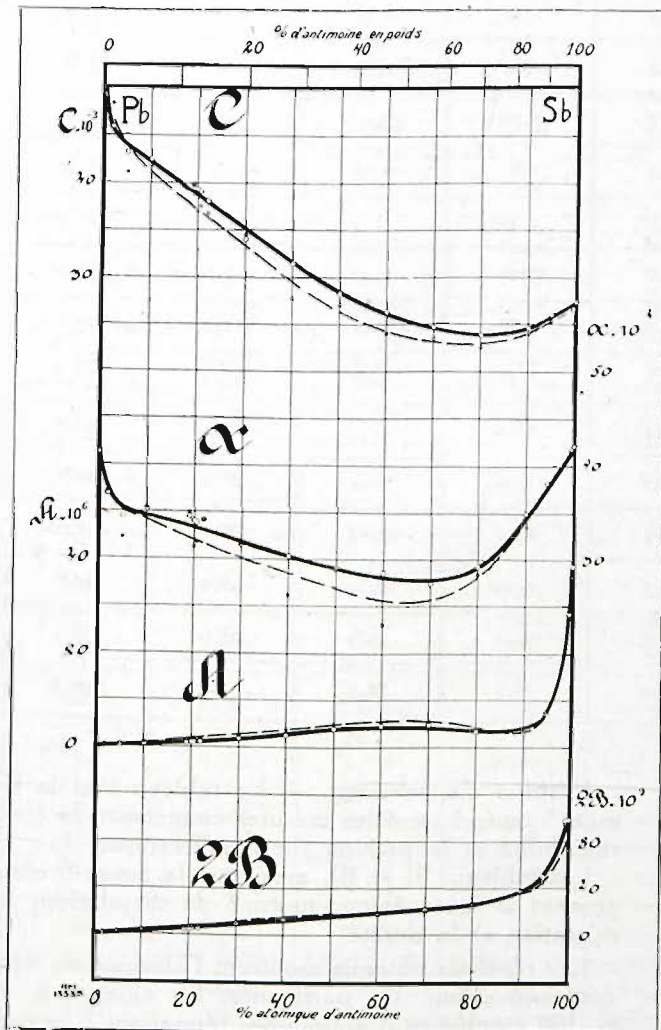


Fig. 5. — C, conductivité électrique à 0°; a, coefficient de température de la résistance entre 0 et +100°; A, pouvoir thermo-électrique à 0° rapporté au plomb; 2B, variation de pouvoir thermo-électrique avec la température entre -78° et +100°. La ligne continue se rapporte aux alliages recuits, la ligne interrompue aux alliages bruts.

Ils ont trouvé que l'antimoine dissolvait à la température du solidus 2,45 p. 100 d'antimoine en poids alors qu'à la température ordinaire la solution solide

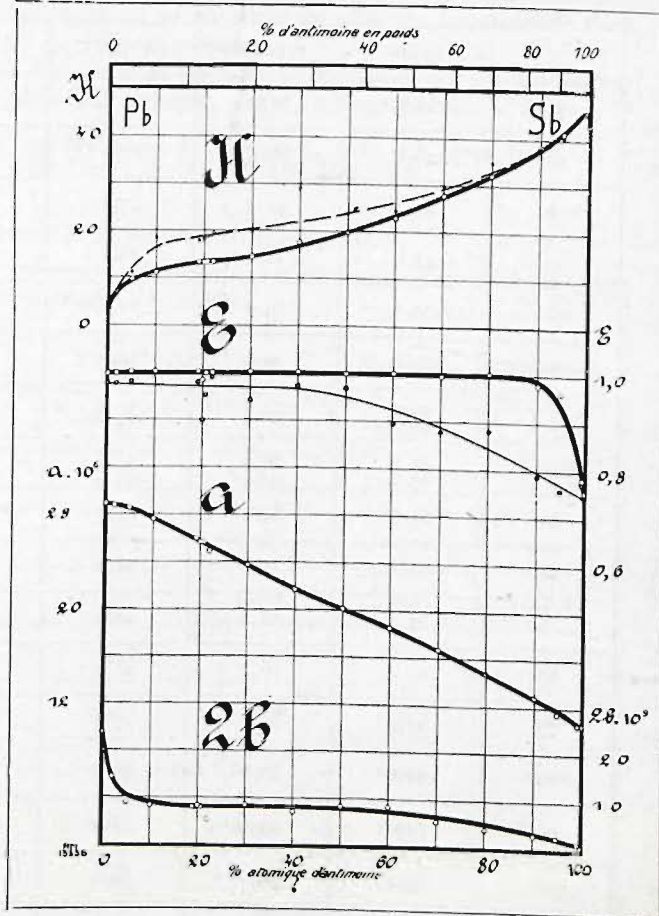


Fig. 6. — H, dureté; E, force électro-motrice de dissolution; a, coefficient de dilatation avec la température entre -186° et +218°. La ligne continue se rapporte aux alliages recuits, la ligne interrompue aux alliages bruts.

limite n'était plus que de 0,5 p. 100. Les alliages trempés subissent un effet de vieillissement à la température ordinaire par le départ de cristaux très fins d'antimoine produisant une augmentation de dureté et de résistance à la traction.

Ainsi un alliage à 2 p. 100 d'antimoine en poids, trempé dans l'eau à 240° montre immédiatement après cette trempe une dureté de 5,9 nombre Brinell, tandis qu'en onze jours de repos la dureté monte à 22,8. L'alliage recuit a une dureté de 8,4, donc supérieure à celle de l'alliage trempé. Le vieillissement après trempe double en même temps la résistance à la traction (de 3 à 6 kg/mm²) de cet alliage.

La structure des alliages plomb-antimoine n'ap-

REVUE DE MÉTALLURGIE

Tableau I. — C — conductivité électrique à 0° ; α — coefficient de température de la résistance entre 0 et 100° ; A — pouvoir thermo-électrique à 0° par rapport au Pb ; 2 B — variation du pouvoir thermo-électrique avec la température en volts.

% atom. de Sb	C 10 ⁻³		α 10 ⁴		A 10 ⁶		2 B 10 ⁹	
	bruts	recuits	bruts	recuits	bruts	recuits	bruts	recuits
0 Pb	52,2	51,9	41,6	41 0	0	0	0	0
1,7	48,4	46,9	37,2	37 6	0,17	0,16	0,80	0,60
5	41,1	44,2	32,4	35,9	0,54	0,35	1,30	1,00
10	41,8	42,2	35,5	35,3	0,99	0,58	3,20	3,20
19,1	39,8	39,8	35,0	34,5	1,55	0,81	6,00	4,60
20	37,0	39,3	31,3	34,0	1,64	0,85	6,50	4,90
20,5	37,6	39,1	31,8	33,8	1,73	0,91	6,10	4,90
20,9	36,8	38,0	34,2	34,2	1,81	0,98	7,10	5,40
30	34,5	34,0	31,7	31,6	2,48	1,74	11,0	10,0
40	27,8	31,5	26,2	30,3	3,74	2,46	15,5	14,2
50	27,1	28,3	28,9	29,0	4,83	3,81	17,1	17,2
60	24,0	26,3	23,0	28,5	5,40	4,51	17,4	17,3
70	23,4	24,7	27,8	27,4	5,61	4,77	20,1	20,8
80	22,6	23,8	28,6	29,2	4,09	3,41	26,2	26,8
90	24,1	24,6	33,5	34,9	3,42	3,12	36,1	37,0
95	25,3	26,0	38,8	38,7	7,49	7,37	45,2	52,6
99,4	25,1	26,7	40,2	41,9	29,1	28,6	95,0	98,1
100 (Sb)	25,6	27,3	40,5	42,2	36,2	38,6	72,4	98,5

paraissant pas clairement de ces données, il nous avait paru intéressant de reprendre leurs études.

Mesures. — Pour la confection des alliages, nous avons employé du plomb dit « pur » de Kahlbaum. L'antimoine était celui qui avait déjà servi pour les alliages étain-antimoine.

Les mesures furent exécutées dans les conditions et par les procédés décrits précédemment. La seule différence consistait en ce que 1 p. 100 d'azotate de plomb remplaçait l'azotate d'étain dans l'électrolyte servant à la mesure de la force électro-motrice de dissolution.

Le recuit était fait à 200° pendant 48 heures.

Résultat des mesures. — Le tableau I et la figure 5 reproduisent les mesures concernant la conductibilité et le pouvoir thermo-électrique.

Les tableaux II et III, ainsi que la figure 6 concernent la force électro-motrice de dissolution, la dilatation et la dureté.

Les résultats obtenus montrent l'absence de tout composé défini. En particulier, les alliages à 20 p. 100 atomiques d'antimoine, répondant à la formule Pb⁴Sb, ne correspondent à aucun point singulier sur les diagrammes et ont bien la structure d'un eutectique, même après un recuit de 48 heures à 200° (fig. 9).

Par contre, les diagrammes des figures 5 et 6 mettent en évidence des solutions solides au voisinage des deux métaux constituants.

La limite de ces solutions solides n'apparaît pourtant pas nettement étant donné que les parties des diagrammes correspondant aux mélanges y présentent quand même une courbure assez accentuée. Ces anomalies ont probablement leur cause dans l'orientation des cristaux d'antimoine dont dépendent ses propriétés physiques, comme l'avaient déjà

montré Matthiessen (1) pour les propriétés électriques et Fizeau (2) pour la dilatation.

Les courbes du pouvoir thermo-électrique (A et 2B fig. 5), les plus nettes dans leur allure, montrent la limite de la solution du côté de l'antimoine vers 93 p. 100 atomiques.

Ce résultat se trouve confirmé par la micrographie qui indique, pour l'alliage recuit, à 90 p. 100

(1) Matthiessen, Pogg. Ann., CIII, 412 et 428 (1858).

(2) Fizeau, C. R., LXVIII, 1125 (1869).

Tableau II. -- Force électromotrice de dissolution en volts des alliages recuits.

% atom. de Sb	Force électromotrice de dissolution après							
	immersion	1/2 h.	1 h.	3 h.	6 h.	24 h.	Maximum	Minimum
0 (Pb)	0,998	0,995	0,995	0,995	0,990	0,976	0,998	0,976
1,7	0,998	0,995	0,996	0,997	0,996	0,978	0,997	0,978
5	1,001	1,002	1,002	1,002	1,002	0,981	1,002	0,981
10	0,994	0,998	1,001	1,003	1,003	1,000	1,003	0,994
19,1	0,978	0,996	1,001	1,001	1,002	1,002	1,002	0,978
20	0,964	0,977	0,982	0,983	0,975	0,848	0,983	0,848
20,5	0,986	0,992	0,993	0,995	0,997	0,952	0,997	0,952
21,9	0,990	0,994	0,998	1,000	0,999	0,994	1,000	0,990
30	0,990	0,995	0,999	1,003	1,004	0,942	1,004	0,942
40	0,999	1,000	1,003	1,001	1,000	0,972	1,003	0,972
50	0,993	0,998	0,999	0,999	0,999	0,968	0,999	0,968
60	0,999	1,000	1,001	1,001	0,999	0,892	1,001	0,892
70	0,993	0,995	0,994	0,994	0,993	0,878	0,995	0,878
80	1,001	1,005	1,002	1,001	0,996	0,883	1,005	0,863
90	0,979	0,980	0,976	0,948	0,843	0,789	0,980	0,789
95	0,963	0,953	0,946	0,788	0,770	0,761	0,963	0,761
99,9	0,780	0,780	0,782	0,784	0,783	0,775	0,784	0,775
100 (Sb)	0,748	0,751	0,755	0,757	0,757	0,752	0,757	0,748

Tableau III. — Dilatation et dureté. A — coefficient de dilatation à 0 des alliages recuits; 2 b — variation du coefficient de dilatation avec la température; H — dureté en nombre de Brinell.

% atome de Sb.	A α 10^6	2 b 10^9	H		% atome de Sb.	A 10^6	b 10^9	H	
			bruts	recuits				bruts	recuits
0 (Pb)	28,92	24,78	—	3,6	40	21,73	7,18	29,0	17,6
1,7	28,82	14,67	7,2	7,2	50	20,13	8,36	23,7	19,8
5	28,59	9,00	11,1	9,7	60	18,47	8,30	24,4	22,8
10	27,58	8,16	18,3	11,0	70	16,69	5,32	29,8	27,8
19,1	25,98	7,96	17,8	13,3	80	14,80	3,96	34,9	32,2
20	25,65	8,14	18,1	13,1	90	12,85	2,96	38,1	38,3
20,5	25,61	7,94	18,7	13,4	95	11,48	2,48	40,5	41,3
21,9	24,94	5,10	19,4	13,2	94,4	10,55	1,34	45,8	45,7
30	23,72	8,50	19,8	14,4	100 (Sb)	10,25	0,65	43,6	43,0

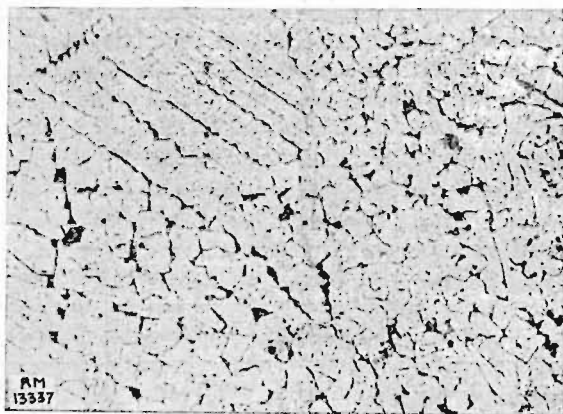


Fig. 7. — Alliage à 90 p. 100 atomiques d'antimoine. Recuit. Grossissement 150.

atomiques d'antimoine une très faible proportion d'eutectique (fig. 7) n'apparaissant plus dans l'alliage à 95 p. 100.

Du côté du plomb, la courbe de la conductivité électrique, celle du coefficient de température de la résistance (C et L, fig. 5) ainsi que celle de la variation du coefficient de dilatation (2b, fig. 6) permettant d'admettre pour la solution solide des limites indiquées par M. Dean (1) et par ses collaborateurs.

(1) Loc. cit.

Il est aussi à remarquer que l'antimoine et les solutions solides à son voisinage paraissent subir par chauffes successives une séparation de cristaux analogue à celle qui avait été remarquée par un de nous, en collaboration avec M. Guntz (1) pour le tellure. Ce phénomène peut donner l'apparence d'une augmentation anormale de la résistance électrique et de son coefficient de température ainsi que d'une variation trop grande du coefficient de dilatation. Les mesures ayant souffert de ce phénomène parasite ont dû être éliminées.

Les données de l'analyse thermique ont été reproduites dans le tableau IV et sur la figure 8.

Aucune irrégularité dans la solidification de l'eutectique n'avait pu être constatée. Il est donc probable que le phénomène de la double température de solidification était dû à l'effet bien connu dans l'analyse thermique de la solidification de l'alliage autour du tube protecteur du couple thermo-électrique. Le couple indique alors une température inférieure à celle de l'alliage dont la température de solidification paraît baisser.

Une irrégularité analogue peut avoir lieu à l'échauffement lorsque le tube protecteur se trouve séparé de l'alliage solide par une couche d'air, mauvaise conductrice de chaleur. Le contact intime ne se fait alors qu'après fusion du métal en rendant irréguliers les résultats des mesures. C'est probablement par ces effets que doivent être expliqués les

(1) Guntz et Broniewski, R. C., CXLVII, 1474 (1908).

Tableau IV. — Fusibilité des alliages plomb-antimoine. — L, température du liquidus; t, température d'arrêt au refroidissement, et Θ temps d'arrêt correspondants rapportés à 1 gramme d'alliage

% atomes de Sb	L	t	Θ	% atomes de Sb	L	t	Θ
0 (Pb)	326			50	407	248	28
5	308	243	8	60	475	242	21
10	289	250	15	70	537	243	20
19	256	252	34	80	577	245	11
20		249	39	90	588	250	5
20,5		251	44	95	618		
22	268	250	39	99,5	628		
30	297	252	38	100	632		
40	347	252	33				

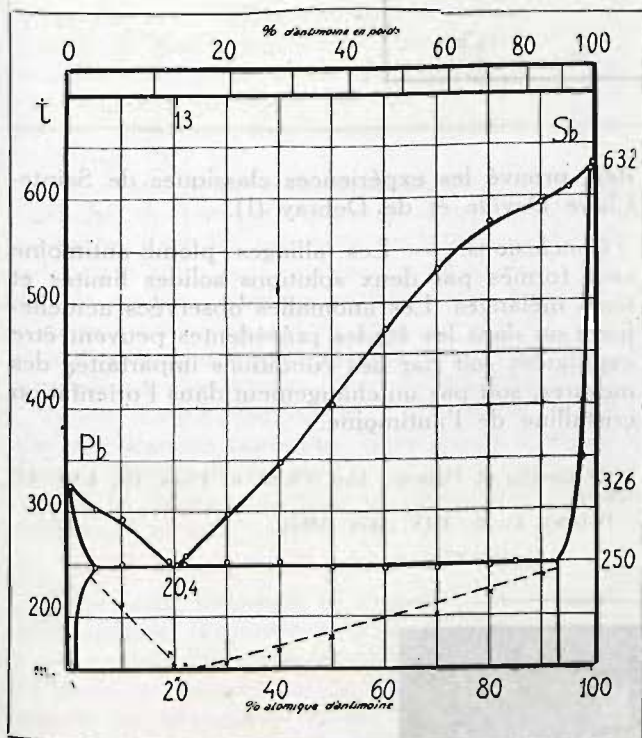


Fig. 8. — Courbe de solidification des alliages plomb-antimoine. La ligne en pointillé correspond aux temps d'arrêts rapportés à 1 gr. d'alliage.

phénomènes observés par M. Gontermann et par M. Dean.

La courbe de la durée de la solidification eutectique (fig. 8) indique bien l'eutectique à 20,4 p. 100

atomiques d'antimoine (13 p. 100 en poids), ce qui se trouve confirmé par la micrographie (fig. 9).

Par contre, la courbe de la durée de la solidification eutectique indique par son extrapolation des solutions solides plus restreintes qu'on ne pourrait attendre. Ainsi, à 5 p. 100 atomiques d'antimoine (2,95 en poids), le palier de la solidification eutectique est encore très prononcé (fig. 10).

Ces limites de solutions solides pourraient correspondre aux conditions de solidification effectives pendant l'analyse thermique. Ainsi, par exemple, si les premiers cristaux de plomb, déposés du liquide ne s'enrichissent pas assez vite en antimoine pour atteindre l'état d'équilibre au solidus, la solidification se fera comme si la solution solide atteinte par les cristaux de plomb était leur solution solide

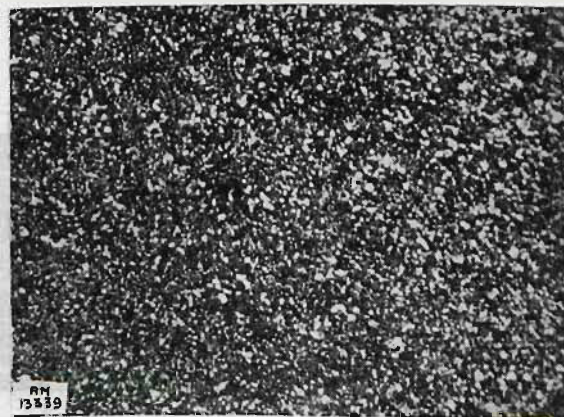
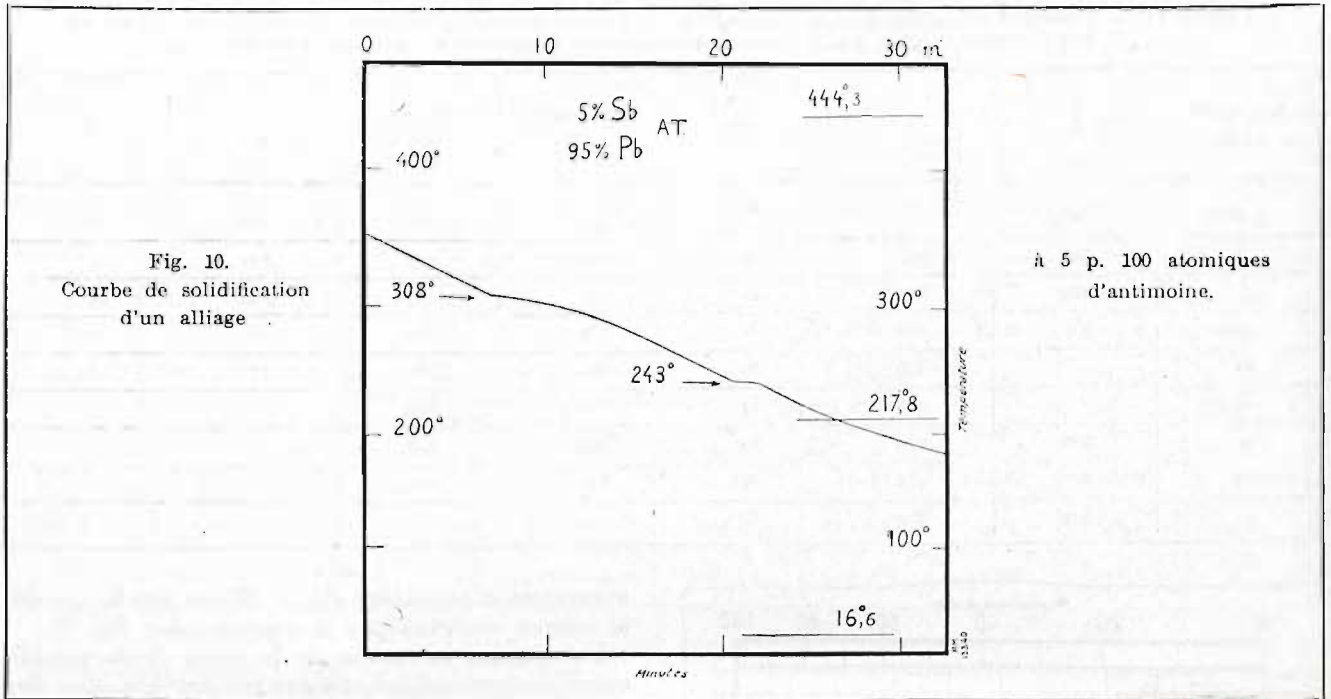


Fig. 9. — Alliage à 20 p. 100 atomiques d'antimoine.



limite. Pour atteindre la vraie solution solide limite il faudrait réchauffer l'alliage vers 240° et le maintenir à cete température quelque temps, ce qui, effectivement, était fait par M. Dean et ses collaborateurs dans leurs recherches.

Afin d'expliquer le fait que les cristaux extraits par Stead (1), des alliages plomb-antimoine ne contenaient que 0,2 p. 100 de plomb, il faut admettre que ces cristaux de la solution solide étaient attaqués par le réactif dissolvant le plomb. Ces attaques trop prononcées ne sont pas rares comme l'avaient

(1) Stead, l. cit.

déjà prouvé les expériences classiques de Sainte-Claire Deville et de Debray (1).

Conclusions. — Les alliages plomb-antimoine sont formés par deux solutions solides limites et leurs mélanges. Les anomalies observées actuellement ou dans les études précédentes peuvent être expliquées soit par des conditions imparfaites des mesures, soit par un changement dans l'orientation cristalline de l'antimoine.

(1) Deville et Debray, Ann. Chim. et Phys. (3), LVI, 430 (1859).

Debray, C. R., CIV, 1470 (1887).

