

Sur la structure des alliages cuivre-étain

par MM. W. BRONIEWSKI et B. HACKIEWICZ



DEUXIÈME PARTIE (*fin*) ⁽¹⁾

III. — ETUDES DES PHASES β ET γ .

Alliages trempés. — Les phases β et γ sont formées par des solutions solides instables au-dessous de 500°.

La façon la plus simple pour expliquer cette dissociation consiste à admettre l'existence d'un eutectoïde à environ 16 % atom. d'étain. Cette hypothèse avait été proposée par un de nous (1) et fut ensuite adoptée par MM. Bauer et Vollenbruch (1922), M. Matsuda (1922) et M. Isihara (1924) dans les mémoires mentionnés ci-devant.

Cette hypothèse ne se trouve pas contredite par la micrographie qui, en effet, montre à environ 16 % atom. d'étain une structure fine pouvant provenir d'une décomposition eutectoïdale.

Contre cette hypothèse ne témoignerait qu'un détail de la courbe de solidification. Notamment la fin de la transformation eutectoïde devrait s'effectuer à température constante, or, sur le diagramme de fusibilité de MM. Heycock et Neville (fig. 1) ainsi que sur celui de MM. Giolitti et Tavanti (fig. 2) la fin de la dissociation de ces solutions solides apparaît à des températures différentes d'environ 15° des deux côtés de l'eutectoïde présumé. Ce détail ne se trouve pas confirmé dans les recherches des auteurs admettant l'existence de l'eutectoïde.

Dans le cas où l'uniformité de la température de transformation ne serait pas confirmée, il faudrait prendre en considération l'hypothèse tendant à expliquer la nature et la dissociation des phases β et γ par l'existence à haute température et la dissociation ultérieure d'une combinaison répondant à la composition de l'eutectoïde présumé. Ainsi l'existence et la dissociation de la combinaison Cu_3Sn , à

16,7 % atomiques d'étain, donnerait micrographiquement toutes les apparences d'une dissociation eutectoïde ainsi qu'on le voit après la dissociation des composés Cu_3Zn et Al_2Zn_3 .

Nous avons donc cru utile de vérifier sur les diagrammes des alliages trempés si l'existence de la combinaison Cu_3Sn ne serait pas mise en évidence. Une combinaison devrait, en effet, dans ces conditions, se manifester autrement qu'une solution solide.

Les alliages bruts après coulée en coquille peuvent être considérés comme trempés, mais leur homogénéité laisse beaucoup à désirer. La homogénéisation nécessaire a donc été atteinte par un échauffement de 330 heures dans le vide à 620° suivi d'une trempe à la même température.

La trempe a dû être effectuée dans de l'huile de colza, étant donné qu'une trempe plus dure, dans l'eau, fendillait les échantillons et les rendait ainsi impropres aux mesures projetées.

La trempe à l'huile appliquée à nos échantillons ne pouvait pas être considérée comme totale et une partie de l'alliage subissait la transformation, comme le montrait, du reste, la micrographie. Les résultats obtenus par les mesures pouvaient pourtant donner quelques indications intéressantes, surtout comparées à ceux des alliages bruts, mais ne fournissaient pas la solution définitive.

Les résultats des mesures sur les alliages trempés ont été consignés sur les tableaux VII, VIII et IX ainsi que sur les figures 17, 18 et 19.

Sur les courbes de conductivité électrique (C, fig. 17) l'effet de la trempe paraît produire une faible prééminence aux environs de Cu_3Sn . Aucun point singulier n'apparaît sur le diagramme du coefficient de température de la résistance électrique (α , fig. 17).

(1) Broniewski, R. de Métall., XII, 961 (1915).

Tableau VII. — Alliages trempés à 620° après un recuit de 330 heures dans le vide à cette température. C — conductivité électrique à 0°; α — coefficient de température de la résistance électrique entre 0 et 100°; A — pouvoir thermo-électrique à 0° rapporté au plomb; 2 B — variation du pouvoir thermo-électrique entre — 186° et 218°.

% atom. de Sn	C. 10 ⁻⁴	α . 10 ⁴	A. 10 ⁶	2 B. 10 ⁹	% atom. de Sn	C. 10 ⁻⁴	α . 10 ⁴	A. 10 ⁶	2 B. 10 ⁹
0	61,00	42,20	+ 2,600	+ 6,93	16	3,65	5,72	+ 1,609	+ 6,15
4	8,52	7,39	+ 0,802	+ 3,52	17	2,99	5,50	+ 1,478	+ 7,38
5	6,20	6,03	+ 0,967	+ 3,81	18	2,56	5,12	+ 1,003	+ 7,09
6	6,26	6,11	+ 0,558	+ 3,81	19	2,25	5,43	+ 0,714	+ 7,48
10	4,27	5,25	+ 1,522	+ 5,89	20	2,16	5,52	+ 0,330	+ 6,18
12	4,28	5,50	+ 1,518	+ 5,78	21	3,31	9,69	- 0,291	+ 6,01
13	3,97	4,83	+ 1,625	+ 6,23	22	5,10	13,29	+ 1,686	+ 8,51
14	3,72	5,43	+ 1,618	+ 6,38	23	5,28	14,30	+ 2,194	+ 8,03
15	3,64	5,81	+ 1,708	+ 6,38	24	5,85	15,38	+ 2,817	+ 11,54

Tableau VIII. — Alliages trempés à 620° après un recuit de 330 heures dans le vide à cette température. Force électromotrice de dissolution.

% 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
0	0,552	0,548	0,546	0,553	0,540	0,543	0,553	0,540
4	0,540	0,545	0,543	0,540	0,538	0,541	0,545	0,538
5	0,539	0,544	0,544	0,540	0,538	0,539	0,544	0,538
6	0,548	0,547	0,547	0,546	0,543	0,543	0,548	0,543
10	0,544	0,542	0,541	0,537	0,536	0,527	0,544	0,527
12	0,552	0,546	0,545	0,537	0,536	0,516	0,552	0,516
13	0,550	0,546	0,544	0,536	0,537	0,523	0,550	0,523
14	0,543	0,544	0,543	0,538	0,537	0,525	0,544	0,525
15	0,515	0,505	0,502	0,481	0,482	0,473	0,515	0,473
16	0,495	0,480	0,478	0,470	0,471	0,468	0,495	0,468
17	0,536	0,496	0,486	0,471	0,470	0,467	0,536	0,467
18	0,502	0,484	0,481	0,475	0,476	0,470	0,502	0,470
19	0,512	0,480	0,475	0,465	0,462	0,464	0,512	0,462
20	0,511	0,502	0,486	0,463	0,463	0,467	0,511	0,463
21	0,544	0,535	0,526	0,514	0,499	0,466	0,544	0,466
22	0,536	0,535	0,530	0,523	0,505	0,491	0,536	0,491
23	0,554	0,552	0,552	0,541	0,536	0,523	0,554	0,523
24	0,536	0,532	0,532	0,518	0,506	0,471	0,536	0,471

Tableau IX. — Alliages trempés à 620° après un recuit de 330 heures dans le vide à cette température.

Dureté Brinell. Les nombres marqués par le signe * ont été obtenus 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
0	45 *	13	159	19	287
4	66 *	14	167	20	305
5	72 *	15	163	21	265
6	66 *	16	241	22	226
10	112 *	17	217	23	227
12	145 *	18	295	24	220

Bien plus net est l'effet de la trempe sur le pouvoir thermo-électrique. Le diagramme du pouvoir thermo-électrique manifeste une nouvelle courbure, passant par le composé Cu_3Sn et formant un maximum aux environs de la composition Cu_5Sn (A,

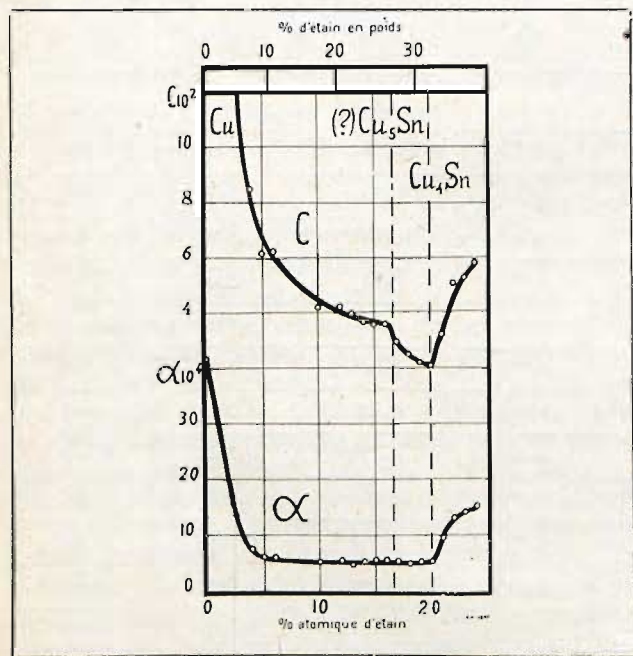


Fig. 17. — Alliages trempés à 620°. C=conductivité électrique, α =coefficient de température de la résistance électrique.

trempe. Un effet plus complexe, pouvant indiquer le composé Cu_5Sn , est produit par la trempe sur la courbe de la variation du pouvoir thermo-électrique (2 B, fig. 18), mais les déviations formant le point singulier sont de l'ordre de grandeur des er-

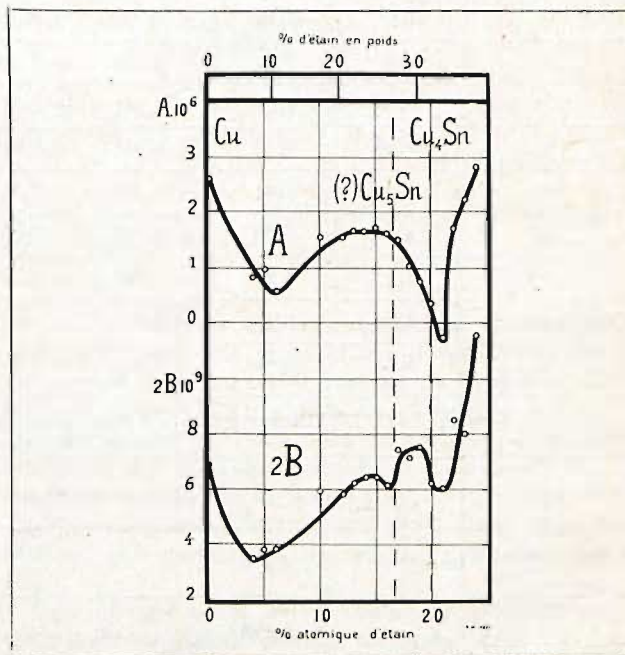


Fig. 18. — Alliage trempé à 620°. A=pouvoir thermo-électrique à 0°; 2B=variation du pouvoir thermo-électrique avec la température.

reurs de mesures. Des points singuliers analogues, mais plus fortement accentués, sont aussi mis en évidence sur la courbe du pouvoir thermo-électrique des alliages bruts (fig. 9).

Sur la courbe de la force électromotrice de dissolution (E, fig. 19), la trempe produit un fléchissement attribuable plutôt à une solution solide qu'à une combinaison.

Enfin le diagramme de dureté (H, fig. 19) des alliages trempés ne montre aucun point singulier aux environs du composé présumé. Par contre, sur la courbe des alliages bruts (fig. 12) on remarque à la composition du Cu_3Sn un maximum très net, supprimant celui de Cu_5Sn qui ne se manifeste que pour les alliages recuits.

Ainsi l'étude des alliages trempés, dans la mesure où nous avons pu le faire, ne nous donne pas de solution définitive sur le composé Cu_3Sn . Il n'est pas niable que presque tous les diagrammes montrent, aux environs de cette composition, des points singuliers. Mais, sur quelques-unes des cour-

fig. 18), mais cette forme du diagramme peut très bien correspondre à la formation des solutions solides autour du composé Cu_3Sn produites par la

bes, ces points sont trop faiblement accentués pour être certains, alors que sur d'autres leur présence peut être expliquée par la formation attendue des solutions solides.

Points critiques. — Le mode de dissociation des phases β et γ peut être mis en évidence non seulement par la trempe, mais aussi par l'étude des points critiques.

L'étude des points thermiques, faisant d'ordinaire partie de l'analyse thermique, donne des résultats assez discordants étant donné la variation relativement rapide des températures qu'elle exige, ce qui empêche l'établissement des équilibres.

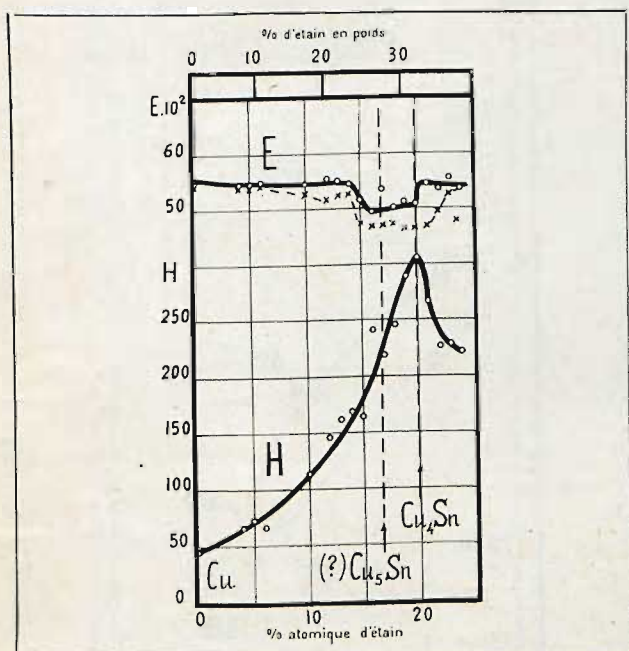


Fig. 19. — Alliages trempés à 620°. E=force électro-motrice de dissolution; H=dureté Brinell.

Nous avons donc préféré l'emploi de la méthode dilatométrique qui permet la mesure des points critiques avec une lenteur plus grande. Cette méthode avait déjà été employée par M. Matsuda (1922) et par M. Isihara (1926).

Dans le mémoire de M. Matsuda (1) sont reproduites 7 courbes de dilatation. Jusqu'à 7 % atomiques d'étain aucun point critique n'est encore visible; de 10 à 20 % atomiques on aperçoit une augmentation de volume vers 530° à l'échauffement et une contraction vers 505° au refroidissement. Enfin, l'échantillon à 22 % atomiques d'étain

paraît manifester à l'échauffement une forte augmentation de dilatation au-dessus de 600°.

M. Isihara (1) reproduit les courbes de dilatation pour 17 échantillons d'une teneur variant de 3 à 45 % atomiques d'étain.

Jusqu'à la teneur de 20 % atomiques, ces données confirment celles de M. Matsuda. Les échantillons à 20 et 22 % atom. d'étain manifesteraient une augmentation de dilatabilité vers 580° qui, dans les alliages à 24 %, se doublerait d'un phénomène analogue vers 650°, persistant seul dans les alliages à 25 % atomiques d'étain.

Nous avons cru utile de reprendre cette étude par l'enregistrement photographique qui indique plus de détails. Pour cela, nous avons employé le dilatomètre différentiel de M. Chevenard (2). Le rayon lumineux produisant l'enregistrement photographique y est réfléchi par un miroir pouvant subir simultanément une déviation horizontale et verticale. La déviation horizontale, indiquant les températures, est produite par la dilatation d'un échantillon d'alliage type, le pyros. La déviation verticale du miroir s'obtient par la différence entre la dilatation de l'alliage étudié et celle du pyros.

Étant donné que l'appareil n'enregistre pas la dilatation réelle, mais la différence de deux dilatations du même ordre de grandeur, le pouvoir multiplicateur de l'appareil peut être pris suffisamment élevé pour mettre en évidence même les points critiques peu apparents.

Les alliages contenant de 10 à 24 % atomiques d'étain furent ainsi étudiés.

Les échantillons employés étaient coupés à 5 cm. de longueur, après avoir subi toutes les autres mesures incombant aux alliages recuits. La vitesse de leur échauffement était voisine de 10° par minute.

Dans les diagrammes obtenus, les températures s'échelonnent de gauche à droite, tandis que la dilatation se manifeste par l'abaissement du point lumineux. Les diagrammes ainsi enregistrés peuvent être divisés en plusieurs catégories bien distinctes.

De 10 à 16% atomiques, les courbes conservent sensiblement le même aspect (fig. 20).

Un crochet y montre le commencement de la réaction vers 525° à l'échauffement et vers 505° au refroidissement. La contraction consécutive à la formation de la phase β n'apparaît dans les alliages de 10 à 12 % atomiques d'étain qu'avec un retard d'une centaine de degrés (1, fig. 20), alors qu'elle suit presque immédiatement le commencement de la réaction dans les alliages de 13 à 16 % atomiques

(1) Isihara, 1. cit.

(2) Chevenard, R. de Métall., XIV, 610 (1917).

(1) Matsuda, 1. cit.

d'étain. Le passage de l'alliage dans le domaine de la solution solide β se manifeste sur la partie de la courbe, correspondante à la contraction, par une inflexion, ordinairement peu marquée (II, fig. 20).

A 17 % atomiques d'étain, l'allure de la courbe change et conserve son caractère jusqu'à 20 %. La réaction paraît alors s'amorcer à température plus basse, vers 510° à l'échauffement et vers 500° au refroidissement et se trouve suivie d'une dilatation

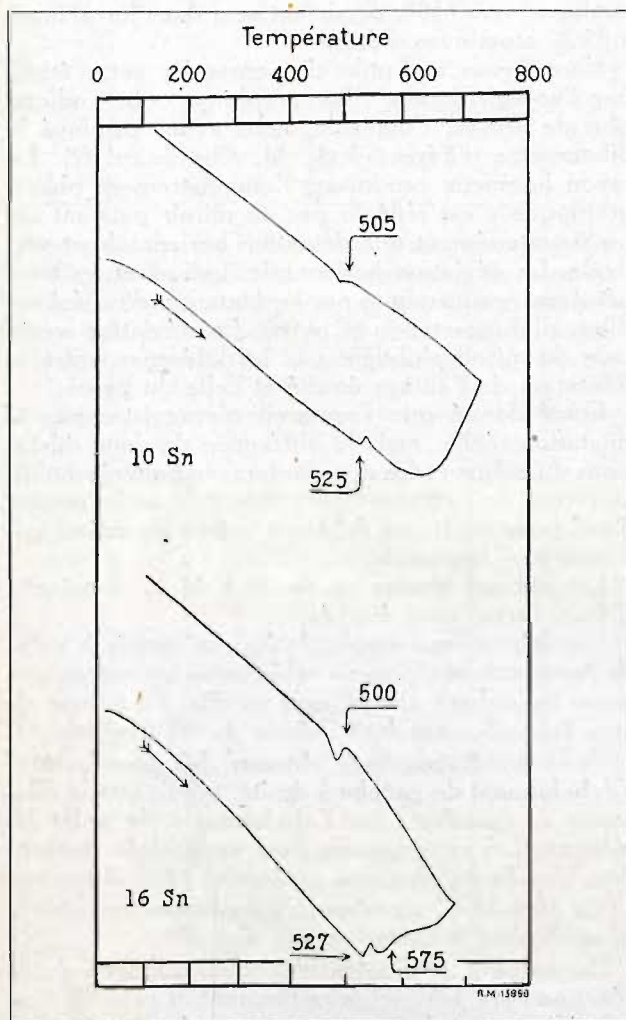


Fig. 20. — Courbe différentielle de dilatation par rapport au pyros. — I=alliage à 10 % atom. d'étain; II=alliage 16 % atom. d'étain.

qui prend la place de la contraction des alliages précédents et montre que le caractère même de la réaction a sensiblement varié.

L'entrée dans le domaine des solutions solides se

manifeste alors sur la courbe par un point singulier qui, pour l'alliage à 17 % atomiques, se confond presque avec le commencement de la réaction et (I, fig. 21), monte avec la teneur en étain pour at-

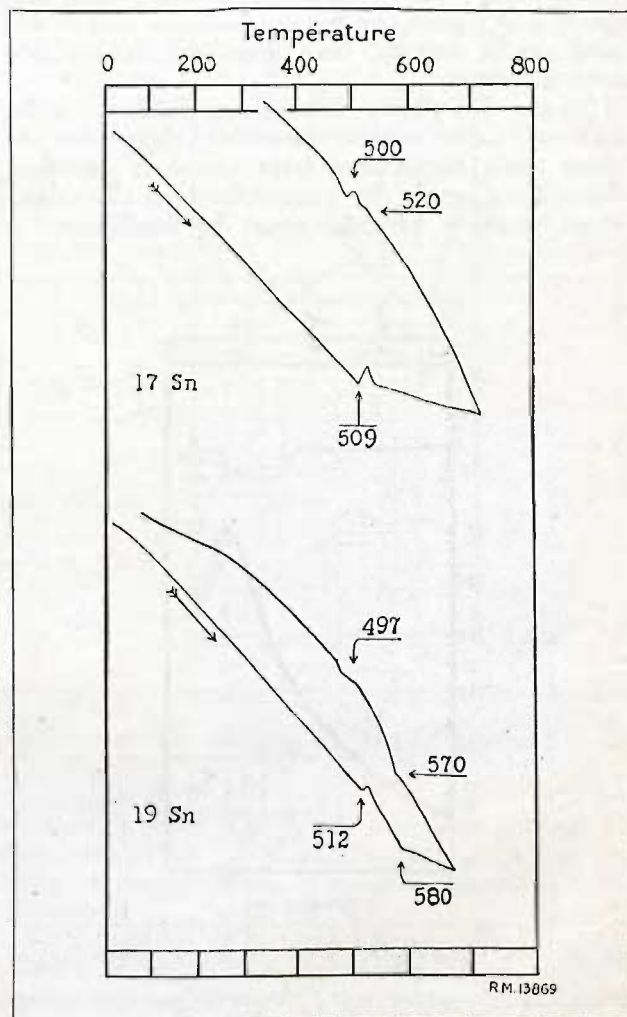


Fig. 21. — Courbe différentielle de dilatation par rapport au pyros. — I=alliage à 17 % atom. d'étain; II=alliage à 19 % atom. d'étain.

teindre à 19 % atomiques la température de 585° à l'échauffement et 573° au refroidissement (II, fig. 21).

A 20 % atomiques d'étain, dans le composé Cu, Sn, le point critique dominant est celui de sa transformation vers 591° à l'échauffement et à 583° au refroidissement (I, fig. 22). Le point critique de 510°, en train de disparaître, n'apparaît que sous une forme résiduelle, due probablement à la présence d'une faible proportion d'oxyde d'étain,

changeant la composition de l'alliage en faveur du cuivre.

En effet, on ne le remarque plus à 21 % atomiques d'étain (II, fig. 22) où la réaction s'amorce à 583° (567° au refr.) et montre un point singulier vers 610°.

Dans les alliages de 22 à 24 % atom. d'étain on remarque à l'échauffement au-dessous de 500° une accélération dans la dilatation qui n'a pas son équi-

valent au refroidissement et provient probablement de la variation de solubilité des constituants. Les points critiques effectifs se maintiennent au voisi-

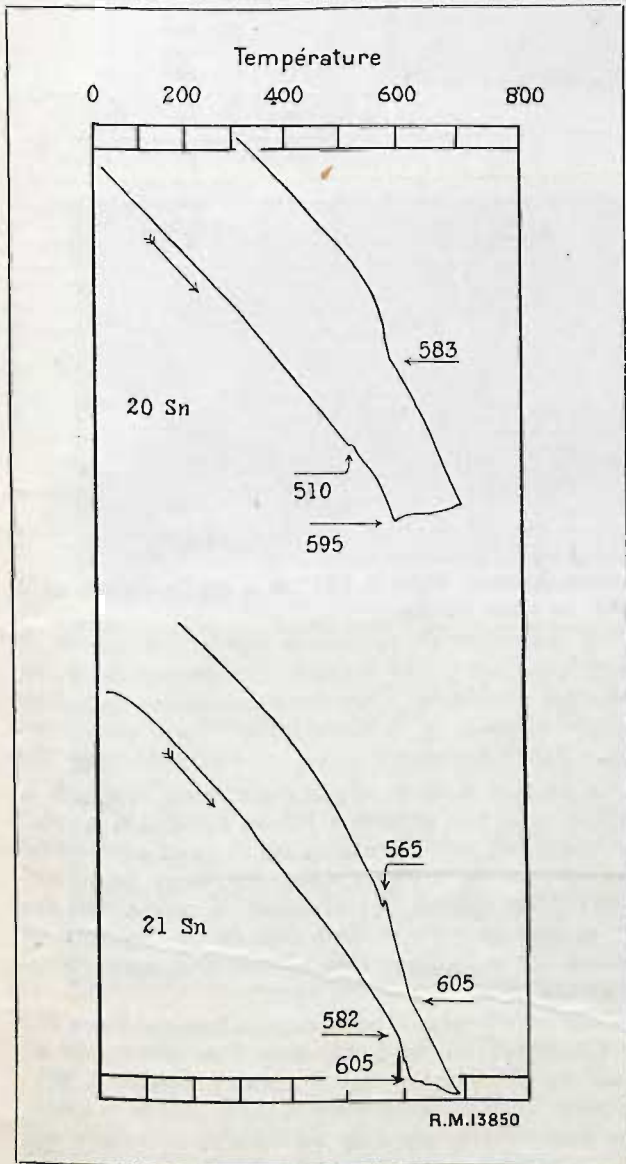


Fig. 22. — Courbe différentielle de dilatation par rapport au pyros. — I=alliage à 20 % d'étain (Cu,Sn) ; II=alliage à 21 % atom. d'étain.

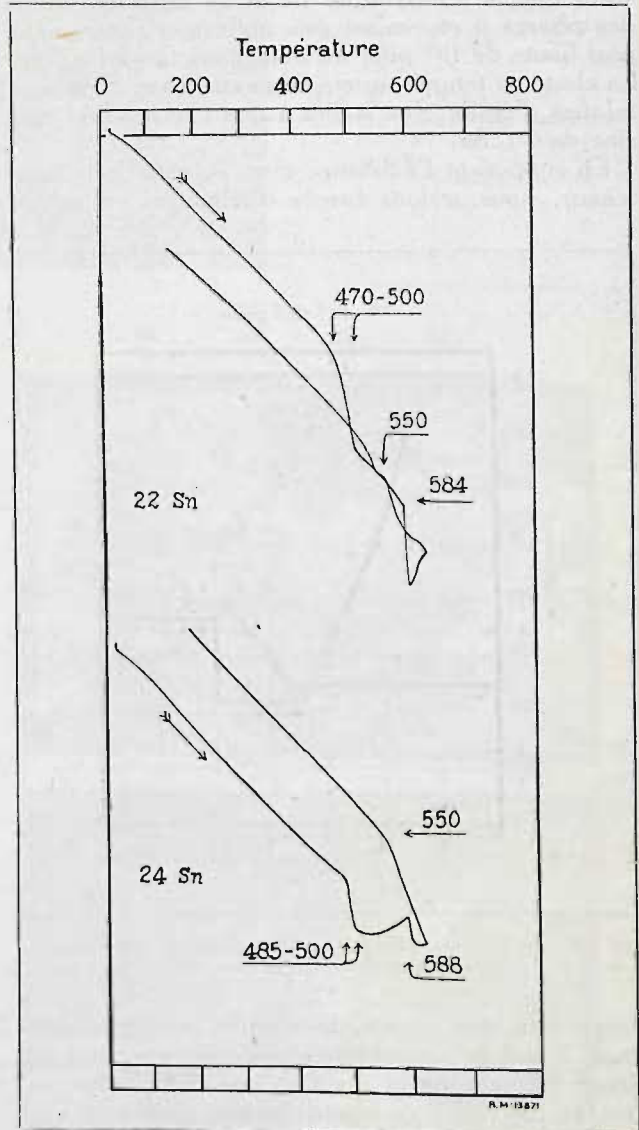


Fig. 23. — Courbe différentielle de dilatation par rapport au pyros. — I=alliage à 22 % atom. d'étain ; II=alliage à 24 % atom. d'étain.

nage de 585° à l'échauffement et à 550° au refroidissement (fig. 23). Dans ces alliages le refroidissement pendant l'enregistrement produit déjà une trempe suffisante pour modifier fortement l'allure des courbes aux essais suivants.

Les résultats obtenus par la mesure des points

critiques ont été reproduits au tableau X et sur la figure 24.

Nous y retrouvons le phénomène observé par MM. Heycock et Neville et par MM. Giolitti et Tavanti que la température de la fin de dissociation des phases β et γ n'est pas uniforme, notamment plus haute de 15° pour les alliages riches en cuivre. La chute de température a lieu entre 16 et 17 % atomiques d'étain, c'est-à-dire à une composition voisine de Cu_3Sn .

En supposant l'existence d'un eutectoïde à cette teneur, nous serions forcés d'admettre en même

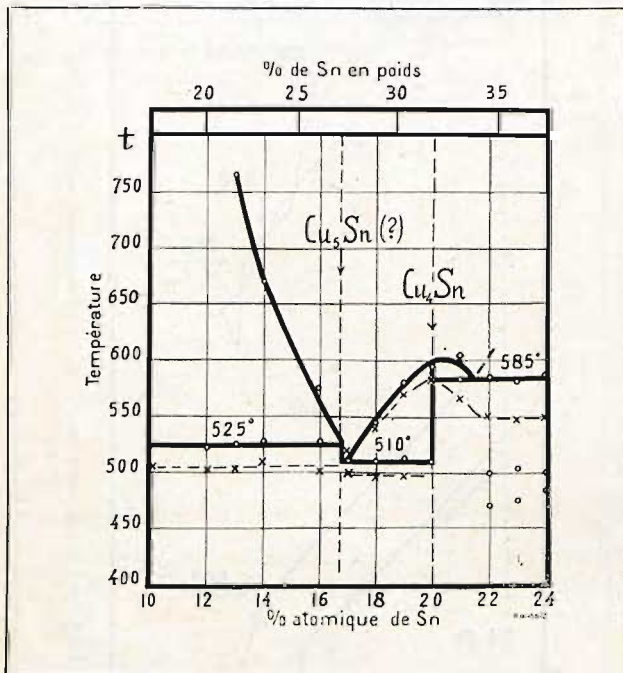


Fig. 24. — Points critiques à la dilatation des alliages recuits. — o à l'échauffement, x au refroidissement.

temps, soit une erreur de mesure, peu probable étant donné la concordance des résultats, soit un retard différent de la réaction aux deux côtés de l'eutectoïde. Mais ce retard devrait alors se manifester dans les deux sens, de sorte que la réaction qui aurait lieu à la température la plus élevée à l'échauffement apparaîtrait à la température la plus basse au refroidissement, ce qui ne se trouve pas vérifié.

Par contre, en admettant l'existence d'une combinaison, instable à l'état pur, le mode hétérogène de sa dissociation serait expliqué par le fait que l'insolubilité dans cette combinaison est atteinte à des températures différentes suivant la nature du

Tableau X. — Points critiques à la dilatation des alliages recuits 330 heures à 620° et 670 heures à 400° .

% atom. de Sn	Points critiques			
	à l'échauffement		au refroidissement	
	1 ^{er}	2 ^e	1 ^{er}	2 ^e
10	525	—	505	—
12	523	—	502	—
13	525	765	503	—
14	528	670	510	—
16	527	575	500	—
17	509	—	500	520
18	510	545	495	540
19	512	580	497	570
20	(510)	595	583	—
21	582	605	565	605
22	470 — 500	584	550	—
23	475 — 505	581	547	—
24	485 — 500	588	550	—

métal dissous, donc à 525° si c'est le cuivre et à 510° si c'est l'étain.

La micrographie ne donne pas la solution de la question étant donné qu'une combinaison ne pourrait être distinguée d'une solution solide, de même que le résultat de la dissociation d'une combinaison a toutes les apparences d'un eutectoïde (fig. 25).

Le caractère de ce dépôt eutectoïdal apparaît le même, qu'il soit obtenu à 525 ou à 510 . Un surplus de cuivre fait voir en sombre sur ce fond eutectoïdal des cristaux de la phase α (fig. 26), alors qu'un surplus d'étain ne fait que diminuer la proportion des petits cristaux α sur le fond clair de Cu_4Sn , tout en conservant à l'alliage l'aspect primitif d'un eutectoïde (fig. 27).

Pour les alliages de composition intermédiaire entre Cu_1Sn et Cu_3Sn , l'existence d'un eutectoïde signalé par M. Isihara (fig. 7) paraît probable à 585° et pour 21,5 % atomiques d'étain. Nous n'avons pas poursuivi le tracé de sa courbe montante sur le diagramme n'ayant poussé l'échauffement que jusqu'à 600° environ par crainte d'un fléchissement des échantillons à une température supérieure.

Fig. 25. — Alliage à 16 %
atom. d'étain recuit. —
Attaque au réactif chromi-
que. Gr. = 500.

Fig. 26. — Alliage à 14 %
atom. d'étain recuit. —
Attaque au réactif chromi-
que. Gr. = 500.

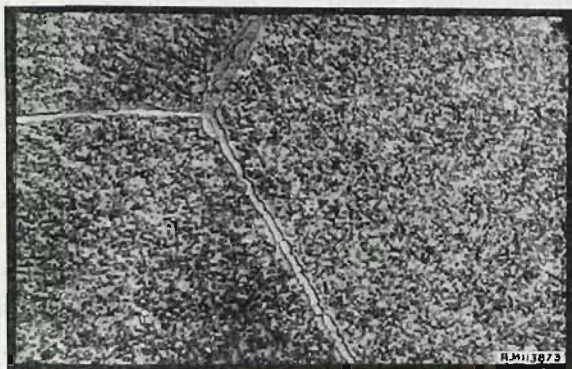


Fig. 25.

Fig. 27. — Alliage à 18 %
atom. d'étain recuit. —
Attaque au réactif chromi-
que. Gr. = 500.

Fig. 28. — Alliage à 23 %
atom. d'étain. En haut :
recuit, en bas : trempé
vers 620°. — Attaque au
réactif chromique. × 150.

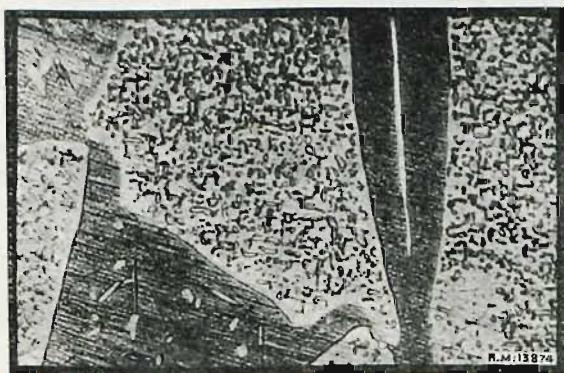


Fig. 26.

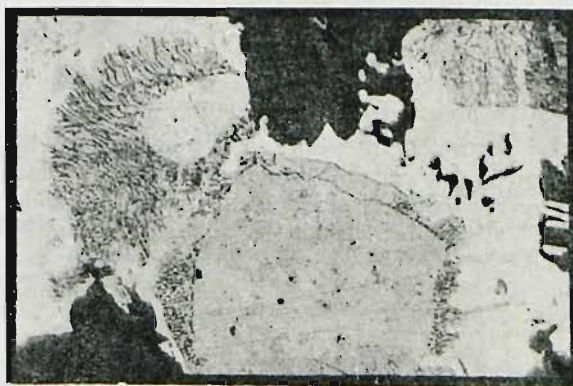


Fig. 27.

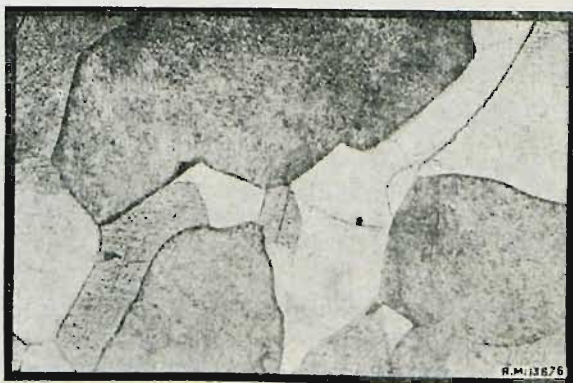


Fig. 28.

La micrographie confirme cette supposition en montrant sur les alliages recuits des éléments de structure eutectoïdale qui disparaît à la trempé vers 620° (fig. 28).

En rapprochant les résultats obtenus pour les

alliages trempés de nos conclusions concernant les points critiques, il nous faudra admettre comme probable l'existence du composé défini Cu_3Sn . Bien qu'aucun élément de cette étude ne donne la preuve définitive de cette existence, l'ensemble des

faits établis peut être plus facilement interprété en admettant la présence d'un composé instable plutôt que celle d'un eutectoïde.

IV. — RÉSUMÉ.

1° L'étude des alliages cuivre-étain comprenait la mesure de la conductivité électrique à 0°, du coefficient de température de la résistance électrique entre 0 et 100°, du pouvoir thermo-électrique à 0° et de sa variation entre -78 et +100°, de la force électromotrice de dissolution, du coefficient de dilatation à 0° et de sa variation entre -186° et +218° ainsi que de la dureté Brinell. La micrographie contrôlait ces mesures auxquelles furent soumis successivement les échantillons bruts de coulée et recuits.

La constitution des phases β et γ fut étudiée par l'application des méthodes électriques et de la dureté aux alliages trempés ainsi que par l'enregistrement de leurs dilatations.

Les mêmes échantillons servirent dans toutes les mesures en assurant ainsi leur comparabilité.

2° Le recuit, ayant pour but l'homogénéisation des alliages, fut sensiblement plus long que dans toutes les recherches précédentes. Jusqu'à la teneur de 24 % atomiques d'étain les alliages étaient recuits dans le vide 330 heures à 620° et 670 heures à

400°. Les échantillons de 25 à 40 % d'étain furent consécutivement recuits 1.000 heures à 400° et 6.000 heures à 200°. Enfin, les alliages à plus de 40 % atomiques d'étain subirent un recuit uniforme de 7.000 heures (42 semaines) à 200°.

La trempe des alliages destinés à l'étude des phases β et γ avait lieu à 620° dans l'huile de colza. Cette trempe, trop douce, a dû être appliquée à cause de la détérioration des échantillons par une trempe plus dure à l'eau.

3° L'étude des alliages recuits a confirmé les combinaisons Cu_1Sn et Cu_3Sn et a montré la présence du composé défini Cu_3Sn_2 qui n'avait pas été signalé jusqu'à présent. L'existence des combinaisons Cu_5Sn et Cu_5Sn_3 n'est pas confirmée.

La solution solide de l'étain dans le cuivre atteint 7 % atomiques, alors que celle du cuivre dans l'étain paraît inférieure à 1 %. Le composé Cu_3Sn_2 dissout environ 1 % atomique de cuivre et 5 % d'étain; Cu_5Sn paraît dissoudre environ 1 % des deux métaux constituants, alors que Cu_5Sn_3 ne forme que des mélanges.

4° L'étude des phases β et γ a montré que le mode de dissociation de la phase β peut être expliqué soit par un eutectoïde, soit par la présence de la combinaison Cu_5Sn . L'ensemble des faits observés rend plus probable cette dernière hypothèse.

