

# Sur la structure des alliages cuivre-zinc

par MM. W. BRONIEWSKI et J. STRASBURGER

○ ○ ○

## DEUXIÈME PARTIE (*fin*) (1)

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

Tous les alliages, bruts et recuits, ont été examinés ainsi. Nous ne donnerons la reproduction pour quelques échantillons recuits permettant de fixer les limites des solutions solides.

Les indications de la micrographie dans nos alliages s'appliquent à un état d'équilibre atteint à 400° et modifié ensuite faiblement pendant l'abaissement de la température en 2-3 heures.

L'alliage à 32,78 % atomique de zinc montre encore une structure parfaitement homogène de cristaux  $\alpha$ , alors que dans l'alliage à 35,7 % atomique de zinc on voit déjà apparaître la phase  $\beta$  (fig. 11). La limite de la solution solide pourrait donc être fixée à 35 % atomiques de zinc.

Ce nombre, supérieur à celui de M. Jitsuka, s'accorde avec ceux de M. Shepherd (2), de MM. Mathewson et Davidson (3) et de M. Matsuda (4) et se trouve inférieur aux nombres indiqués par MM. Genders et Bailey (5), MM. Ellis et Haughton (6) et de Mlle Gayler (7).

La limite inférieure de la solution solide  $\beta$  est indiquée par les micrographies reproduites sur les figures 12 et 13. L'alliage à 44,7 % atomique de zinc (fig. 12) est encore quelque peu hétérogène et on y voit des petits cristaux clairs particulièrement sur le pourtour des cellules. Par contre, l'al-

(1) Voir Revue de Métallurgie, t. XXVIII, n° 1, p. 19, janvier 1931.

(2) Shepherd, J. Phys. Chem., VIII, 421 (1904).

(3) Mathewson et Davidson, J. Am. Inst. Metals, XI, 12 (1917).

(4) Matsuda, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., XI, 223 (1922).

(5) Genders et Bailey, J. Inst. Metals, XXX, 213 (1925).

(6) Ellis et Haughton, ibidem, p. 223.

(7) M. Gayler, J. Inst. Metals, XXXIV, 235 (1925).

liage à 46,4 % atomique de zinc (fig. 13) est parfaitement homogène. La limite inférieure de la solution solide  $\beta$  peut donc être fixée à 46 % atomiques de zinc.

Ce nombre s'accorde bien avec les essais de M. Shepherd, de Mlle Gayler et de M. Matsuda, mais il est supérieur à celui que M. Jitsuka indique.

La limite supérieure de la solution solide  $\beta$  est indiquée par les figures 14 et 15. A 49,6 % atom. de zinc on voit la phase  $\beta$  parfaitement homogène (fig. 14) alors qu'on peut apercevoir à 50,0 % atom. de zinc l'apparition des premières traces d'une phase nouvelle (fig. 15), particulièrement visible sur la micrographie à plus fort grossissement. La limite supérieure de la phase  $\beta$  pourrait donc être fixée au voisinage de 49,8 % atom. de zinc.

Ce nombre est inférieur à celui de MM. Soldau et Schmidt (8) et quelque peu supérieur à ceux qui ont été indiqués par M. Shepherd, MM. Matewson et Davidson, M. Matsuda, M. Jitsuka et Mlle Gayler.

A 56,1 % atom. de zinc nous sommes encore en plein mélange des phases  $\beta$  et  $\gamma$  (fig. 16), alors qu'à 59,4 % atom. de zinc on ne voit plus que la phase  $\gamma$  (fig. 17). Il paraît possible dans ces conditions de fixer la limite inférieure de la solution solide  $\gamma$ , saturée en cuivre, au voisinage de 59 % atom. de zinc.

Ce nombre est un peu inférieur à celui de M. Tafel et de M. Paravano, s'accorde avec celui de M. Shepherd et se trouve supérieur aux nombres de M. Jitsuka, de M. Matsuda et de MM. Bauer et Hansen.

A 66,6 % atom. de zinc, au voisinage de la composition  $\text{CuZn}^2$ , on trouve encore la phase  $\gamma$  pure (fig. 18); par contre, des traces de la phase  $\epsilon$  sont nettement perceptibles pour l'alliage à 68,7 % atom. de zinc (fig. 19). La limite supérieure de la

(8) Soldau et Schmidt, J. Inst. Metals, XXXIV, 258 (1925).

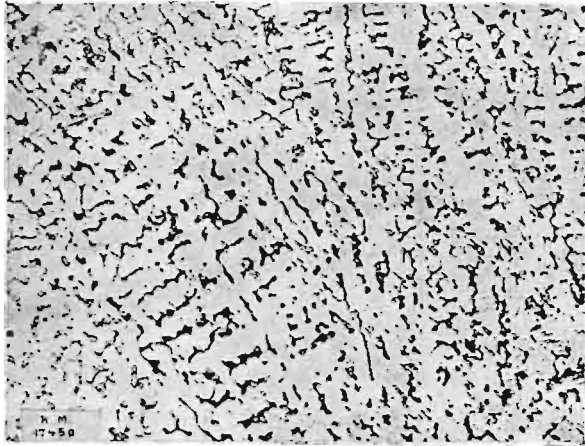


Fig. 11. — Alliages recuits à 35,7 % atom. de zinc. Phase  $\beta$  sur fond clair de  $\alpha$ . Gr.=200.



Fig. 12. — Alliage recuit à 44,7 % atom. de zinc. Phase  $\beta$ , apparaissant sombre ou claire suivant l'orientation des cristaux dans les cellules, avec résidu de petits cristaux clairs  $\alpha$ . Gr.=200.

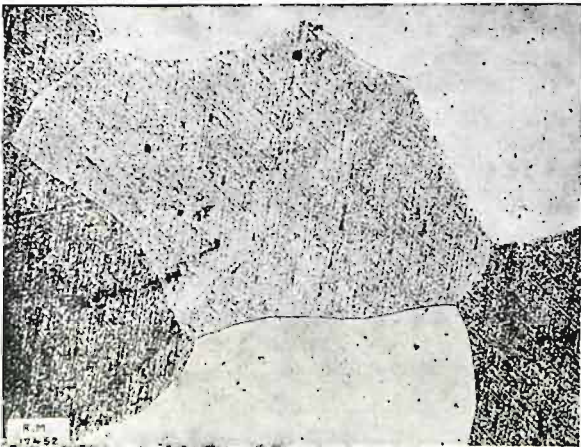


Fig. 13. — Alliage recuit à 46,4 % atom. de zinc. Phase  $\beta$ . La coloration différente des cellules est due à l'orientation des cristaux. Gr.=200.

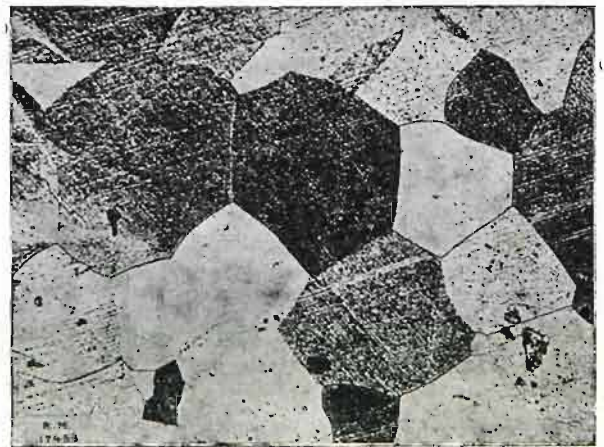
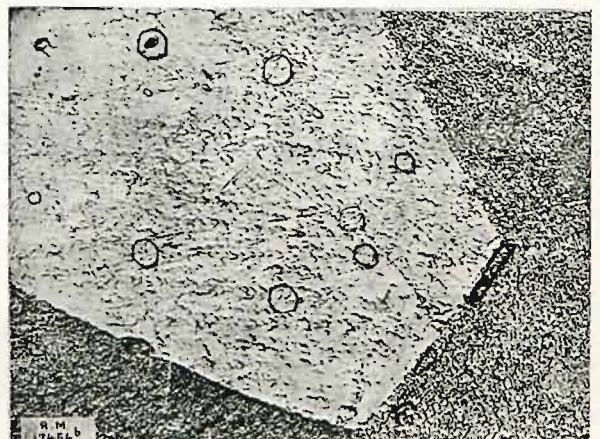


Fig. 14. — Alliage recuit à 49,6 % atom. de zinc. Phase  $\beta$ . La coloration des cellules est due à l'orientation des cristaux. Gr.=200.



en haut



en bas

Fig. 15. — Alliage recuit à 50,0 % atom. de zinc. Phase  $\beta$  avec traces de phase  $\gamma$ . En haut: Gr.=200; en bas: Gr.=500.



Fig. 16. — Alliage recuit à 56,1 % atom. de zinc. Mélange des phases  $\beta$  (sombre) et  $\gamma$  (claire). Gr.=200.

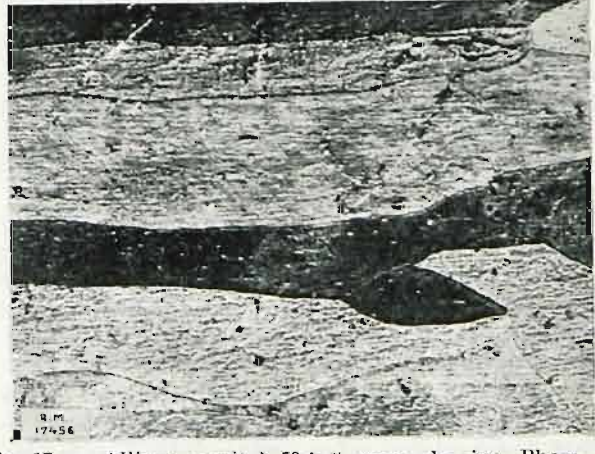


Fig. 17. — Alliage recuit à 59,4 % atom. de zinc. Phase  $\gamma$ . La coloration des cellules est due à l'orientation des cristaux. Gr.=200.

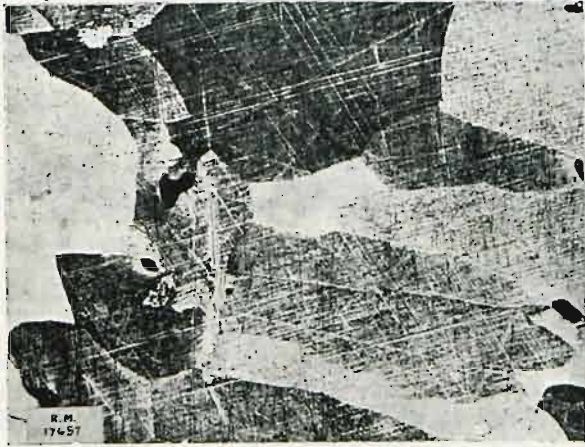


Fig. 18. — Alliage recuit à 66,6 % atom. de zinc. Phase  $\gamma$  à composition  $\text{CuZn}^2$ . La coloration des cellules est due à l'orientation des cristaux. Gr.=200.



Fig. 19. — Alliage recuit à 68,7 % atom. de zinc. Phase  $\gamma$  (claire) et  $\epsilon$  (sombre). Gr.=200.

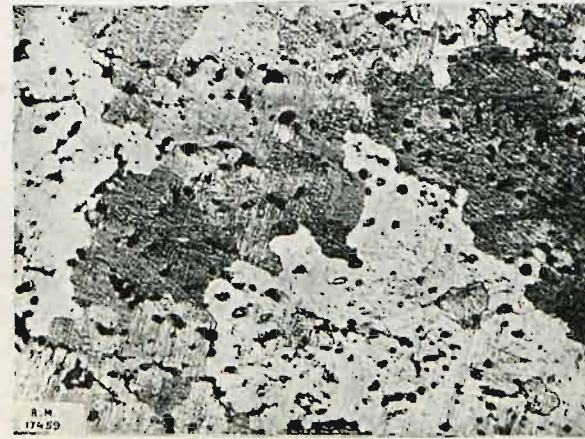


Fig. 20. — Alliage recuit à 79,2 % atom. de zinc. Phase  $\epsilon$ . Gr.=200.

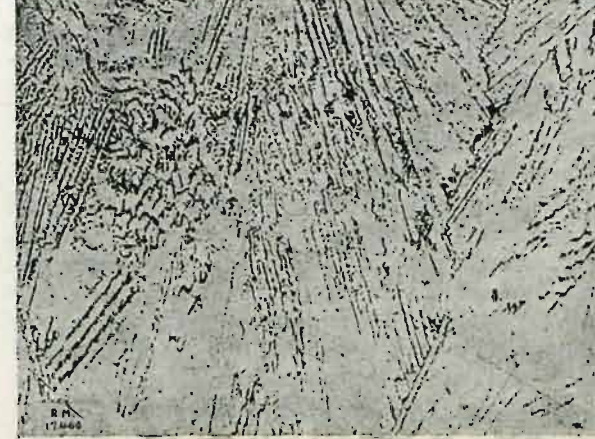


Fig. 21. — Alliage recuit à 85,9 % atom. de zinc. Phase  $\epsilon$  voisine de la composition  $\text{CuZn}^6$ . Gr.=200.

solution solide  $\gamma$ , saturée en zinc, peut donc être fixée au voisinage de 67 % atom. de zinc.

Ce nombre est inférieur à celui de M. Shepherd, de M. Tafel et de M. Imai, mais s'accorde avec les résultats de M. Jitsuka et de MM. Bauer et Hansen.

Dans nos conditions de recuit (3.000 heures), la phase  $\epsilon$  n'apparaît jamais parfaitement homogène. On y voit dans toute son étendue soit des petites taches (fig. 20), soit des raies plus sombres (fig. 21). Ce constituant additionnel ne varie pas sensiblement en proportions, toujours faibles, et fait l'impression d'être le produit d'une transformation ou d'une décomposition partielle de la phase  $\epsilon$ .

Ce fait introduit quelque incertitude dans la détermination des limites de la phase  $\epsilon$  qui peuvent être fixées approximativement à 79 et 87 % atomiques de zinc.

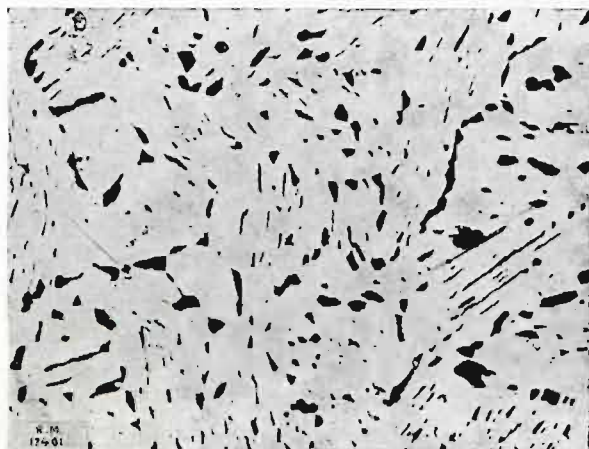


Fig. 22. — Alliage recuit à 87,8 % atom. de zinc. Mélange des phases  $\epsilon$  claire et  $\eta$  sombre. Gr.=200.

Le nombre indiqué pour la limite de saturation de la phase  $\epsilon$  en cuivre est inférieur à celui de M. Shepherd et de M. Paravano, s'accorde bien avec les données de M. Tafel et de M. Jitsuka et se trouve supérieur au nombre indiqué par MM. Bauer et Hansen.

Le nombre indiqué pour la limite de saturation de la phase  $\epsilon$  en zinc s'accorde avec les données sensiblement uniformes de la majeure partie des expérimentateurs.

A 87,8 % atom. de zinc on voit apparaître, très nettement, la phase  $\eta$  (fig. 22) qui occupe environ les deux tiers de la surface observée pour 94,9 % (fig. 23) et sa totalité à 98,1 % atom. de zinc (fig. 24).

La limite de la solution solide  $\eta$  paraît donc être

voisine de 98 % atom. de zinc. Ceci nous fait admettre une limite de la solution solide voisine de celle qui est observée au liquidus et quelque peu

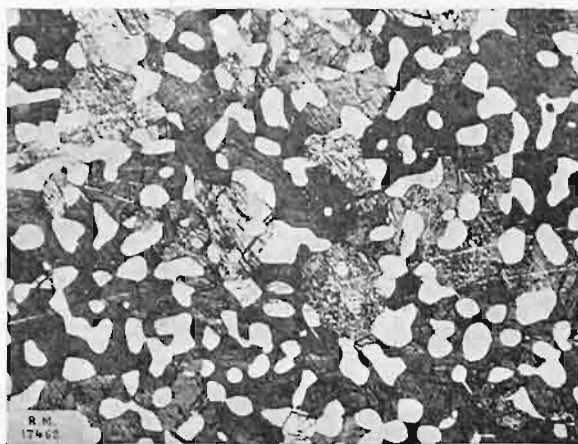


Fig. 23. — Alliage recuit à 94,9 % atom. de zinc. Mélange des phases  $\epsilon$  claire et  $\eta$  sombre. Gr.=200.

supérieure à la limite observée par MM. Haughton et Bingham (1) dans des conditions analogues aux nôtres.

*Structure des alliages.* — La structure des alliages cuivre-zinc à la température ordinaire, établie par cette étude, s'accorde bien avec les résultats énoncés par un de nous (Broniewski, 1915) dans une étude de compilation. La formation de trois combinaisons  $\text{CuZn}$ ,  $\text{CuZn}^2$  et  $\text{CuZn}^6$  peut être admise avec un degré de probabilité satisfaisant.

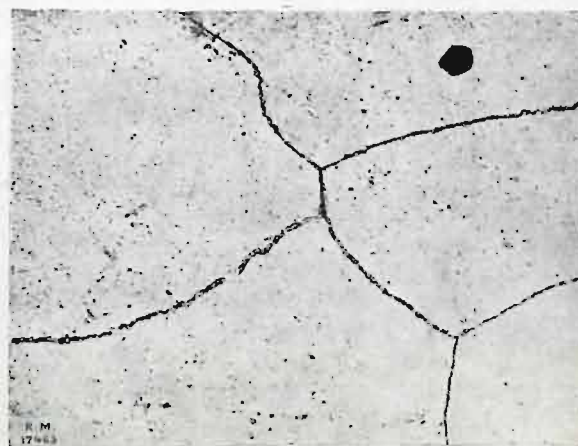


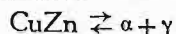
Fig. 24. — Alliage recuit à 98,1 % atom. de zinc. Phase  $\eta$ . Gr. =200.

(1) Haughton et Bingham, Proc. Roy. Soc., A, IC, 47 (1921).

Sur toutes les courbes apparaissent des points singuliers au voisinage de la composition CuZn. L'existence d'un composé de cette teneur se trouve aussi confirmé par les roentgenogrammes de MM. Westgren et Phragmen (1).

Afin d'admettre cette combinaison il serait pourtant nécessaire d'expliquer ce fait particulier que le maximum de la courbe de conductivité, du coefficient de la température de la résistance électrique et du pouvoir thermo-électrique des alliages recuits ne correspond pas exactement à 50 % atomiques, mais à une composition un peu plus riche en cuivre, voisine de 49,6 % atom. de zinc.

Nous croyons que ce fait pourrait être expliqué par l'hypothèse d'une dissociation partielle, assez faible, de la combinaison



La combinaison formerait ainsi un alliage pseudo-binaire dont l'équilibre réversible serait dépendant de la température et des additions de corps étrangers.

Une addition de cuivre tendrait, conformément au principe de Le Châtelier, à réduire la dissociation du composé et par suite à augmenter sa conductivité électrique et son pouvoir thermo-électrique.

Par contre, l'addition d'un corps comme le vanadium (2) contribuerait à accroître la dissociation et à la rendre observable par la micrographie.

Pendant l'étude de la variation du pouvoir thermo-électrique intervient la température comme facteur nouveau de l'équilibre qui peut ainsi devenir plus favorable pour la combinaison pure non additionnée de cuivre.

De même pour les alliages bruts de coulée, voisins de CuZn et restant à l'état d'équilibre instable, le degré de dissociation peut être autre que pour les alliages recuits.

L'existence des alliages pseudo-binaires avait été surtout envisagée, jusqu'à présent, en présence d'une phase liquide (3). Il n'y a pourtant aucun obstacle à étendre cette notion à un équilibre de phases solides pouvant introduire des perturbations dans les règles établies pour les alliages binaires.

Le composé CuZn<sup>2</sup> se manifeste surtout sur les diagrammes du coefficient de température de la résistance électrique ( $\alpha$ , fig. 3), de la variation du pouvoir thermo-électrique avec la température (2B,

fig. 4), de la force électro-motrice de dissolution (fig. 5), de la variation du coefficient de dilatation avec la température (2b, fig. 7). Moins nettement il apparaît sur les courbes de conductivité électrique (C, fig. 3) et de la dilatation ( $\alpha$ , fig. 7).

Sur la courbe de dureté (fig. 8) des alliages recuits, la combinaison CuZn<sup>2</sup> n'apparaît pas, mais elle se manifeste très nettement par un minimum sur le diagramme des alliages bruts de coulée. Il est à remarquer que même sur les courbes où la combinaison CuZn<sup>2</sup> est mise en évidence pour les alliages recuits et bruts de coulée, elle est plus accentuée pour ces derniers (fig. 3 et 4). Il ne paraît donc pas impossible que pour ce composé une dissociation partielle puisse avoir lieu en s'accroissant avec l'abaissement de la température.

Moins évidente que les autres apparaît la combinaison CuZn<sup>6</sup> indiquée surtout sur les diagrammes du coefficient de température de la résistance électrique ( $\alpha$ , fig. 3) et de la variation du pouvoir thermo-électrique (2B, fig. 4). Sur ces deux diagrammes le maximum correspondant à la combinaison apparaît moins nettement pour les alliages bruts de coulée que pour les recuits, comme si la combinaison se formait au recuit ou diminuait le degré de sa dissociation.

On peut se demander si le maximum de la courbe du pouvoir thermo-électrique (A, fig. 4) à 62,6 % atom. de zinc n'indique pas la combinaison Cu<sup>3</sup>Zn<sup>5</sup>. Cet alliage est micrographiquement homogène, faisant partie de la solution solide  $\gamma$ , donc la combinaison, si elle existait, devrait être entourée de solutions solides et, par conséquent, se manifester sur les courbes de la conductivité électrique, du coefficient de température de la résistance et de la variation du pouvoir thermo-électrique. Aucun de ces diagrammes ne l'indique pourtant pas plus que les autres méthodes indirectes en dehors du pouvoir thermo-électrique déjà cité. Cette indication, toute seule, nous paraît donc trop insuffisante pour faire admettre l'existence de la combinaison Cu<sup>3</sup>Zn<sup>5</sup>.

Nous n'avons pas non plus trouvé de base pour la confirmation d'autres combinaisons, assez nombreuses, supposée dans les alliages cuivre-zinc.

Notamment les compositions Cu<sup>2</sup>Zn, Cu<sup>2</sup>Zn<sup>3</sup> et CuZn<sup>4</sup> s'appliquent approximativement à des solutions solides limites, alors que l'alliage correspondant à la composition Cu<sup>4</sup>Zn<sup>9</sup> se trouve constitué par un mélange de phases  $\gamma$  et  $\epsilon$ .

Les combinaisons présumées Cu<sup>14</sup>Zn<sup>13</sup> et Cu<sup>21</sup>Zn<sup>31</sup> se confondent pratiquement avec CuZn et Cu<sup>2</sup>Zn<sup>3</sup>.

Certains diagrammes indiquent, en plus des com-

(1) Westgren et Pragmén, Phil. Mag. L, 311 (1925).

(2) Carpenter, J. Inst. Metals, VIII, 51 (1912).

(3) B. Roozeboom et Aten, Zs. Phys. Chem., LIII, 449 (1905).

Résumé dans la Revue de Métallurgie, VIII, 7 (1911).

binaisons, les limites de quelques solutions solides, en confirmant les indications de la micrographie.

Ainsi, la limite de la solution solide  $\alpha$  est mise en évidence par un minimum ou par une inflexion sur les courbes de la conductivité électrique, du coefficient de température de la résistance, de la variation du pouvoir thermo-électrique, de la force électro-motrice de dissolution, du coefficient de dilatation et de la dureté.

La limite de la solution solide  $\beta$ , saturée en cuivre, n'est marquée que par les phénomènes thermo-électriques.

La limite de la solution solide  $\gamma$ , saturée en cuivre, est marquée par des minima sur les courbes de conductivité électrique, du coefficient de température de la résistance, du pouvoir thermo-électrique et de sa variation ainsi que par un point d'inflexion de la courbe de dilatation et par le maximum de la dureté.

La limite de la solution solide  $\epsilon$ , saturée en cuivre, se manifeste sur les courbes du coefficient de température de la résistance, sur les diagrammes des propriétés thermo-électriques, de la force électro-motrice de dissolution, du coefficient de dilatation et de sa variation ainsi que de la dureté.

Enfin, la limite de la solution solide  $\eta$  est mise en évidence sur les diagrammes de la variation du pouvoir thermo-électrique, de la force électro-mo-

trice de dissolution, du coefficient de dilatation et de sa variation.

## CONCLUSIONS.

1° L'étude des alliages cuivre-zinc bruts de coulée et recuits a été faite en établissant les diagrammes de la conductivité électrique, du coefficient de température de la résistance électrique, du pouvoir thermo-électrique, de sa variation avec la température, de la force électro-motrice de dissolution, du coefficient de dilatation, de sa variation avec la température et de la dureté. Les résultats furent vérifiés par la micrographie.

2° L'examen de ces diagrammes et des micrographies conduit à admettre l'existence probable des combinaisons  $\text{CuZn}$ ,  $\text{CuZn}^2$  et  $\text{CuZn}^6$ .

3° Le décalage de l'emplacement de la combinaison  $\text{CuZn}$  sur certains diagrammes a été interprété par l'hypothèse de sa dissociation partielle et l'équilibre variable des produits de la dissociation.

4° L'existence des combinaisons  $\text{Cu}^2\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}^{14}\text{Zn}^{13}$ ,  $\text{Cu}^{21}\text{Zn}^{31}$ ,  $\text{Cu}^2\text{Zn}^3$ ,  $\text{Cu}^3\text{Zn}^5$ ,  $\text{Cu}^4\text{Zn}^9$  et  $\text{Cu}^4\text{Zn}$  n'a pas été confirmée.

5° Les limites des solutions solides pour les alliages recuits ont été fixées :  $\alpha$  de 0 à 35;  $\beta$ , de 46 à 50;  $\gamma$ , de 59 à 67;  $\epsilon$ , de 79 à 87 et  $\eta$  de 98 à 100 % atomiques de zinc.

