

MÉMOIRES

Sur la structure des alliages aluminium-zinc

par MM. W. BRONIEWSKI, J. KUCHARSKI et W. WINAWER

HISTORIQUE

Gautier (1) détermine le liquidus de ces alliages et trouve qu'il se compose de deux branches se coupant au point eutectique. Au même résultat arrivent Heycock et Neville (2). Shepherd (3) essaye de fixer par l'étude micrographique les limites des solutions solides du côté du zinc et du côté de l'aluminium, et parachève ainsi le diagramme de solidification, simple en apparence.

Cette structure des alliages aluminium-zinc, composée, à l'état recuit, de deux solutions solides limites et d'un mélange de ces solutions, a été confirmée par l'étude des propriétés électriques exécutée par un de nous (4).

La complexité réelle de la structure des alliages zinc-aluminium fut mise en évidence pour la première fois dans l'étude de MM. Ewen et Turner (5), qui remarquent sur le diagramme de solidification (I, fig. 1) un arrêt vers 250° se manifestant depuis 2 à 50 % d'aluminium avec un maximum d'intensité aux environs de la composition $AlZn_2$. Sur la courbe de dureté apparaissait un minimum vers 30 % d'aluminium et sur la courbe de la résistance à la traction vers 40 % d'aluminium.

La particularité découverte sur la courbe de solidification par MM. Ewen et Turner a été étudiée plus à fond par MM. Rosenhain et Archbutt (6). Le diagramme de solidification établi par ces auteurs (II, fig. 1) montre une ligne de transition à

443° et sur cette ligne un péritectique à 22 % d'aluminium correspondant à la composition de Al_2Zn_3 . Ce composé paraissait se former à 443° et se dissocier à 256° en manifestant à cette température un effet thermique maximum encore vers 22 % d'aluminium. L'étude micrographique confirmait l'hypothèse de la formation et de la dissociation ultérieure d'une nouvelle phase de composition Al_2Zn_3 .

Le diagramme précédent n'était pas complet, laissant ouverte la question de la limite des solutions solides du côté de l'aluminium et fut complété, sous ce rapport, par MM. Bauer et Vogel (7) (III, fig. 1).

Le diagramme de MM. Rosenhain et Archbutt, ainsi que celui de MM. Bauer et Vogel, montraient le composé Al_2Zn_3 comme inapte à dissoudre ni le zinc ni l'aluminium. Une étude plus complète, exécutée par M. Hanson et Mlle Gayler (8) avait montré que le péritectique à 443° devait être placé vers 29 % d'aluminium et que le domaine de la phase β ainsi formée pouvait être repéré par la micrographie des alliages trempés à différentes températures (IV, fig. 1). La dissociation de la phase β à 256° aurait lieu sous la forme d'un eutectoïde de teneur Al_2Zn_3 , mais les auteurs n'admettent pas la présence de ce composé sans pourtant préciser la nature de la phase considérée.

L'étude de M. Tanabe (9), basée sur la résistance électrique et la dilatation, diffère peu par ses conclusions de l'étude précédente. La forme attribuée à la solution solide β différencie plus nettement le péritectique de la solution solide limite (V, fig. 1). La ligne de dissociation indiquée pré-

(1) Gautier « Bull. Soc. Encour. », 5^e série, 1896, I, p. 1293.

(2) Heycock et Neville, « J. Chem. Soc. » 1897, 71, p. 383.

(3) Shepherd, « J. Phys. Chem. » 1905, 9, p. 534.

(4) Broniewski, « Ann. Chim. et Phys. » 8^e série, 1912, 25, p. 1.

(5) Ewen et Turner, « J. Inst. Met. » 1910, 4, p. 128.

(6) Rosenhain et Archbutt, « J. Inst. Met. », 1911, 6, 236.

(7) Bauer et Vogel, « Intern. Zs. f. Metallkunde », 1916, 8, 101.

(8) Hanson et Mlle Gayler, « J. Inst. Met. », 1922, 27, 267.

(9) Tanabe, « J. Inst. Met. » 1924, 32, 415.

cédemment à 256° était obtenue au refroidissement, alors que la température de 270°, indiquée par M. Tanabe, constitue la moyenne de la réaction observée à l'échauffement (280°) et au refroidissement (de 250° à 265°).

Le diagramme de M. Isihara (1) a été obtenu par l'étude de la résistance électrique à l'échauffement et au refroidissement (VI, fig. 1). Il diffère des diagrammes précédents surtout par l'indication des points d'arrêts à 340-350° qui n'avaient

La limite de la solubilité du zinc dans l'aluminium n'a pas encore été déterminée avec une précision satisfaisante. Sur les diagrammes de la fig. 1, la proportion du zinc soluble dans l'aluminium au solidus varie, suivant les auteurs, de 40 à 70 %, alors que pour la température ordinaire les indications varient de 18 à 45 % de zinc.

L'étude micrographique de MM. Sander et Meissner (2) met en évidence à la température ordinaire une solubilité de 8 % environ de zinc, alors

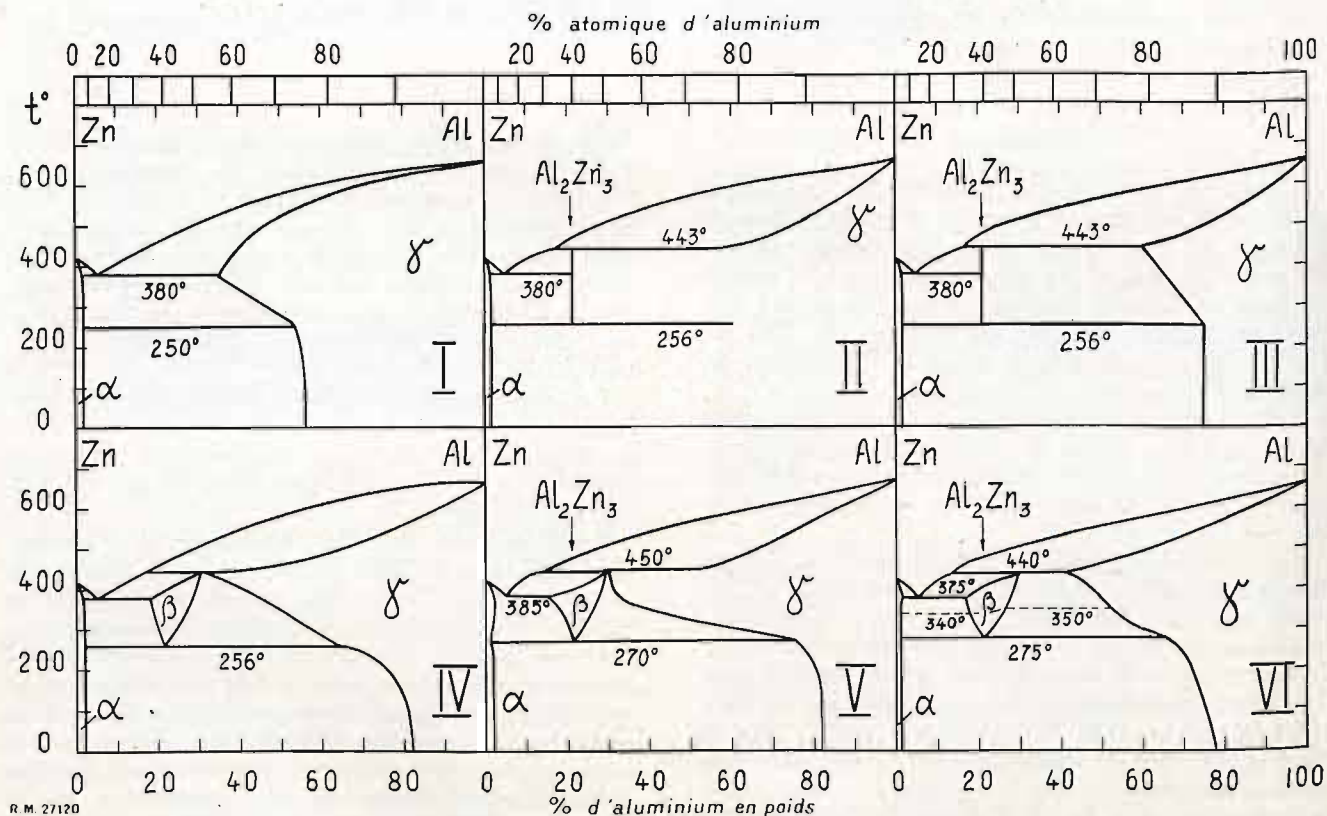


Fig. 1. — Diagrammes de solidification des alliages zinc-aluminium. — I. Ewen et Turner; II. Rosenhain et Archbutt; III. Bauer et Vogel; IV. Hanson et Gayler; V. Tanabe; VI. Isihara.

pas encore été mentionnés. L'auteur attribue ces points à une transformation de la phase β .

La détermination des limites des solutions solides dans les alliages zinc-aluminium a été l'objet d'études assez nombreuses.

Le zinc paraît dissoudre environ 1 % d'aluminium aux environs du solidus, et cette limite se trouve encore réduite avec l'abaissement de la température.

(1) Isihara, « Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ. » 1924, 25, 13.

que l'étude roentgénographique de MM. Schmid et Wassermann (3) n'indique à 100° qu'une solubilité de 5 % de zinc, ce qui montrerait une tendance à une dissociation presque complète vers la température ordinaire.

La vitesse de dissociation des phases β et γ a été soumise à l'étude. Suivant M. Hanson et Mlle Gayler (l. c.) l'alliage voisin, par sa composition,

(2) Sander et Meissner, « Zs. f. Metallk. » 1922, 14, 385.

(3) Schmid et Wassermann, « Zs. f. Metallk. » 1934, 145.

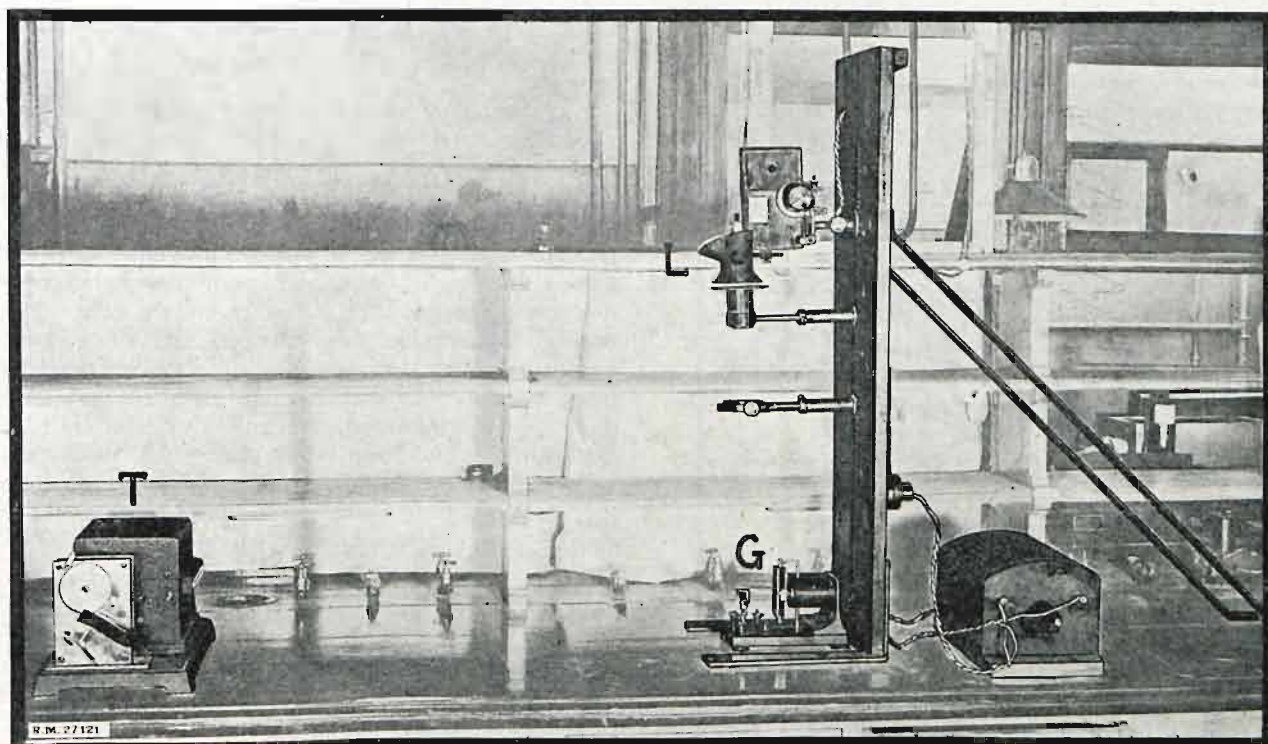


Fig. 2. — Installation pour l'enregistrement des courbes de solidification à refroidissement rapide. — G. galvanomètre enregistreur; L. lampe à arc; T. tambour enregistreur.

de Al_2Zn_3 , trempé à 360° , montre immédiatement après trempe une dureté voisine de 50 unités Brinell; en 5 minutes cette dureté double, en passant par un maximum, et revient à sa valeur d'après trempe en 24 heures environ. Pendant la réaction, la température de l'échantillon monte de sorte qu'on observe lors du maximum de dureté une surchauffe d'une cinquantaine de degrés. Si, après trempe, l'échantillon est maintenu dans l'eau glacée, la dissociation se trouve ralentie 20 fois environ.

Ces résultats ont été confirmés par M. Tanabe (l. c.), qui complète cette étude par la méthode dilatométrique.

Malgré le nombre considérable d'études faites sur les alliages zinc-aluminium, ni la forme du diagramme de fusion, ni la nature de la phase β ne paraissent pas définitivement établis, alors que l'intérêt théorique s'attachant au cas curieux d'une phase stable seulement entre des limites bien déterminées de température justifie une étude nouvelle.

Cette étude se rapporte à l'analyse thermique exécutée dans différentes conditions et à l'étude

de la phase β effectuée parallèlement par plusieurs méthodes.

ANALYSE THERMIQUE

Afin d'établir si des équilibres labiles n'ont pas lieu pendant la solidification des alliages zinc-aluminium, l'analyse thermique a été effectuée à l'échauffement, au refroidissement moyen et au refroidissement rapide.

Les échantillons destinés à l'analyse thermique à l'échauffement étaient coulés dans des creusets devant servir pendant l'analyse thermique. Puis l'alliage subissait une homogénéisation de 3 heures environ à une température peu inférieure au solidus et un recuit par refroidissement lent avec le four, en 6 heures environ, jusqu'à la température ambiante. Dans le lingot était réservée une ouverture destinée au thermocouple.

L'analyse thermique était faite par enregistrement photographique à l'aide de l'appareil Rengade (1) où la courbe de fusion température-temps est directement tracée par le mouvement d'un point lumineux déplacé par un galvanomètre (tem-

(1) W. Broniewski, « Introduction à l'étude des alliages », p. 84, Paris, 1918, Delagrave, édit.

pérature) et tombant sur un tambour en rotation (temps).

L'échauffement se faisait au four à résistance électrique avec une vitesse moyenne de 10° par minute.

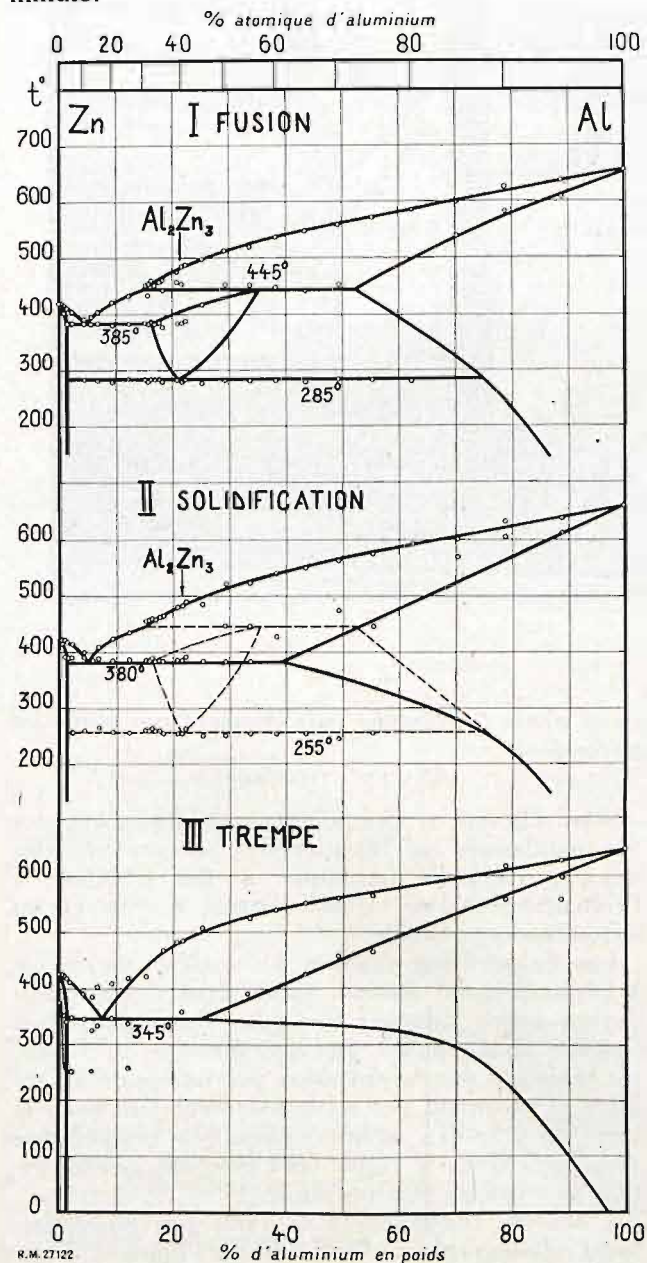


Fig. 3. — Courbes d'équilibre des alliages zinc-aluminium. — I. à l'échauffement; II. au refroidissement à vitesse moyenne; III. au refroidissement rapide.

La courbe de solidification à vitesse moyenne fut tracée par le même appareil pour le même échan-

tillon avec une vitesse de refroidissement se rapprochant, autant que possible, de celle à l'échauffement.

La courbe de solidification à refroidissement rapide était obtenue à l'aide d'une installation reproduite sur la figure 2.

Dans cette installation, les courbes de solidification température-temps étaient tracées comme pour la solidification à vitesse moyenne, mais le galvanomètre (G) employé pour l'enregistrement des températures était à électro-aimant et avait un temps d'oscillation très court, 1/200 de seconde environ, ce qui lui permettait de tracer correctement la courbe de solidification en quelques secondes. Le point lumineux traçant la courbe était obtenu au moyen d'une lampe à arc (L), et le tambour enregistreur (T) devait être recouvert d'un papier très sensible, afin de pouvoir enregistrer la courbe à une vitesse de 10 secondes par tour environ.

L'alliage était fondu dans des petits creusets en tôle de fer de 0,1 de mm. et trempé avec le creuset dans de l'eau glacée. Le couple thermoélectrique, marquant la température, avait ses fils isolés par des tubes en silice, mais trempait sa soudure directement dans l'alliage liquide.

Les résultats de l'analyse thermique ainsi effectués sont indiqués sur le tableau I et reproduits sur la figure 3.

Le diagramme de fusion (I, fig. 3) reproduit le plus exactement l'état d'équilibre stable, étant donné que les réactions s'effectuent à l'échauffement avec un retard bien moindre qu'au refroidissement très lentement, trop lentement pour l'analyse thermique, afin d'obtenir un diagramme semblable. Sur le diagramme de solidification à vitesse moyenne (II, fig. 3) on ne remarque pas d'arrêts sur la ligne de transition à 445°, de sorte que le diagramme prend la forme primitive que lui attribuaient Gautier (l. c.) ainsi que Heycock et Neville (l. c.). La phase β se forme pourtant en grande partie, comme le montre la ligne à 255°, marquant nettement sa dissociation, mais cette formation a lieu avec retard, particulièrement à la température de l'eutectique à 380°.

Le diagramme obtenu par la trempe des alliages marque le solidus vers 345°, ce qui paraît indiquer, à cette température, l'existence d'un eutectique labile. Cette ligne s'identifie probablement avec les arrêts électriques observés par M. Ishihara entre 340 et 350° (VI, fig. 1). Comme on pouvait s'y attendre, étant donné la vitesse de refroidissement, la réaction ne s'achève pas toujours à 345°, et on

voit une série de points d'arrêts encore à une trentaine de degrés au dessous de cette température marquant les réactions en retard. Quelques points d'arrêts dispersés entre 220 et 250° font preuve que, malgré la vitesse de refroidissement, une certaine proportion de la phase β, très faible d'ailleurs, avait réussi de se former.

En superposant les trois courbes de la fig. 3, on obtient le diagramme synthétique reproduit sur la figure 4.

Le domaine des phases β et γ n'étant pas marqué par l'analyse thermique, a été tracé conformément aux observations micrographiques sur des alliages trempés à différentes températures. Pour la dissociation de la phase β a été admise la température moyenne, observée à l'échauffement et au refroidissement. A l'échauffement des alliages recuits, ou au refroidissement très lent, s'applique le diagramme de l'équilibre stable tracé en ligne continue où A E L B indique le liquidus et C D P S B le solidus.

La phase β paraît correspondre aux solutions solides entourant le composé Al_2Zn_3 , qui ne devient stable qu'au-dessous de 445°, température

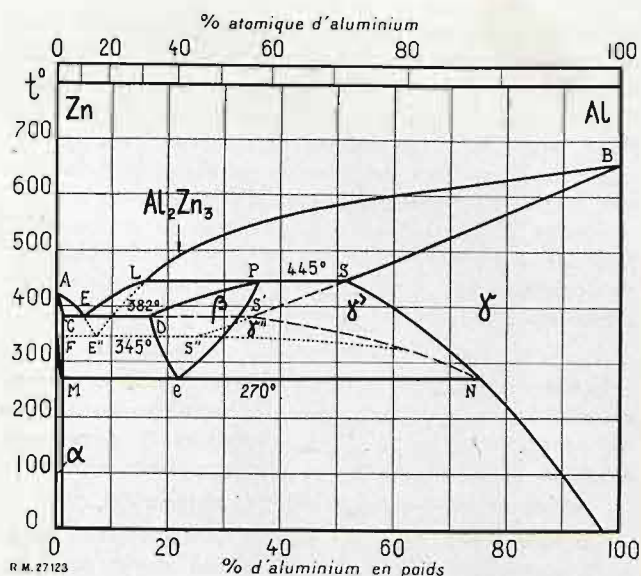


Fig. 4. — Diagramme d'équilibre des alliages zinc-aluminium. La ligne continue indique l'état d'équilibre stable; la ligne pointillée, l'équilibre labile complet; la ligne interrompue, l'équilibre labile incomplet.

Tableau I. — Analyse thermique des alliages zinc-aluminium

Composition		Fusion			Solidification					Trempe			
% de Al en poids	% atom. de Al	1 ^{er} arrêt	Solidus	2 ^e arrêt	Liquidus	Liquidus	1 ^{er} arrêt	Solidus	2 ^e arrêt	Liquidus	Solidus	1 ^{er} arrêt	2 ^e arrêt
0	0		419		419	421		421		424	424	374	
0,42	1		414		417	420		414		424	424	353	
0,84	2		401		415	420		388		423		351	
1,27	3		382		410	415		387		418	330		
2,14	5		383		405	412		387		411	347		(250)
4,40	10	281	383		390	397		387	255	391	344		
5,83	13		370		395			387	258	385	321		(250)
6,81	15	280	383		390	397		387	263	403	330		
9,39	20	278	370		420	421		383	256	408	345		
12,13	25	284	383		432	433		385	254	418	335		(255)
15,08	30	284	382		451	453		384	257	420			
15,70	31	279	381	433	453	455		384	258				
16,32	32	284	385		460	459		388	261				
16,06	33	284	381		451	455		382	257				
17,60	34	283	384		456	460		383	257				
18,25	35	278	375	422	460	463		381	252	466			
20,94	39	281	381	451	475	476		384	252	480			
21,62	40	276	383	454	485	480		383	252	482	359		
22,36	41	282	386		487	486		389	261				
25,31	45	275	416		497	482		382	249	506			
29,30	50	280	—	452	513	520	445	380	249				
33,61	55	280	—	451	520	520	444	381	252	522	389		
38,32	60	280	447		537	537	425		252	537			
43,48	65	278	441		548	548			252	549	422		
49,20	70	283	454		560	561			252	558	456		
55,42	75	281	—		571	573		473	243	552	462		
62,35	80	279	—		586	591		444	252	562			
70,15	85	—	540		600	600							
78,80	90	—	583		628	631		568					
88,80	95	—	607		639	639		604		617	557		
100	100	—	657		657	665		612		627	597	(557)	
								655		648	648		

de la ligne de transition L S. La solidification d'un alliage correspondant à la composition Al_2Zn_3 paraît se faire suivant la règle générale indiquée par un de nous (1) pour les alliages zinc-cuivre. C'est donc vers 580° qu'apparaissent dans l'alliage liquide les premiers cristaux de la solution solide γ ; lorsque la température atteint 445° , se trouvent en présence le liquide de composition L et les cristaux de composition S qui réagissent en donnant des cristaux de composition P de la solution solide limite de l'aluminium dans Al_2Zn_3 .

cristaux S + liquide L \rightleftharpoons cristaux P.

Etant donné que le péritectique P a une teneur en aluminium plus forte que l'échantillon considéré de composition Al_2Zn_3 , les cristaux S s'épuisent avant le liquide L et la réaction continue ainsi :

cristaux P + liquide L \rightleftharpoons cristaux Al_2Zn_3 .

Le fait que le péritectique P ne correspond pas à la composition Al_2Zn_3 n'exclue donc pas la formation de ce composé comme le supposaient M. Hanson et Mlle Gayler (l. c.).

Les solutions solides entourant le composé Al_2Zn_3 et constituant le domaine de la phase β , se forment à la solidification très lente d'une façon analogue au composé. Avec l'abaissement de la température les limites de ces solutions solides marquées par des lignes Pe et De se rétrécissent, de sorte que vers 270° ni l'aluminium, ni le zinc ne sont plus solubles dans le composé qui se décompose alors suivant la réaction :

composé Al_2Zn_3 \rightleftharpoons solution solide limite M + solutions solide limite N.

Les causes probables de cette décomposition avaient déjà été indiquées par un de nous (2). Etant donné que le composé Al_2Zn_3 se forme avec l'abaissement de la température, c'est un dégagement de chaleur qui doit accompagner cette formation suivant le principe de Le Chatelier (3), et on pouvait s'attendre à sa stabilité définitive au-dessous de sa température de formation. Comme cause de la décomposition de Al_2Zn_3 , on peut envisager la transformation allotropique du zinc indiquée par H. Le Chatelier à 350° et qui se manifeste à la trempe dans nos essais à 374° . Suivant M. Latchenko (4), le passage du zinc de la modi-

fication β stable à haute température à la modification α stable à basse température est accompagnée d'un dégagement de 1,82 calories par gramme du métal. Les conditions de stabilité de la combinaison changent donc, car d'ésothermique par rapport au zinc β elle devient endothermique par rapport au zinc α si la chaleur moléculaire de sa formation est inférieure aux 357 calories dégagées par la transformation allotropique de 3 Zn. L'ensemble de la réaction, constituée par la décomposition de Al_2Zn_3 et la transformation du zinc, devra donc dégager de la chaleur et la dégage effectivement.

Etant donné que le zinc contenant de l'aluminium en solution se transforme à une température plus basse que le métal pur, la décomposition de Al_2Zn_3 a lieu vers 270° .

La décomposition eutectoïdale du composé Al_2Zn_3 dépouillé auparavant de ses solutions solides apparaît analogue à la décomposition du composé $AlCu_3$, mais les causes de ces deux réactions ne sont pas les mêmes (5).

Lorsque la solidification des alliages zinc-aluminium a lieu très rapidement, la réaction à 445° n'est pas amorcée et la précipitation de la solution solide γ continue au-dessous de cette température suivant la ligne S—S'—S'' alors que l'alliage liquide continue à s'enrichir en zinc suivant la courbe L—E'' jusqu'à 345° . A cette température, l'alliage surfondu par rapport à l'état d'équilibre stable tombe sur un état d'équilibre labile par rapport auquel il n'est pas surfondu et finit sa solidification sous la forme d'un eutectique à 7 % d'aluminium environ, constitué par la solution solide du côté du zinc à 1 % d'aluminium et par une solution solide du côté de l'aluminium contenant 75 % de zinc environ.

Si le refroidissement des alliages est assez rapide jusqu'à 270° , la phase β ne se forme qu'en quantité minime et l'on observe surtout la décomposition rapide de la solution solide γ'' qui se rétrécit par le dépôt de la solution solide riche en zinc à 1 % d'aluminium. Pour ce mode de solidification, le liquidus du diagramme est indiqué par les lignes AE''LB et son solidus par AFS''SB.

Lorsque la solidification se fait à une vitesse moyenne, on observe des réactions intermédiaires entre l'état stable et l'équilibre labile. La formation de la phase β ne s'amorce pas sur la ligne de transition à 445° , mais au-dessous de cette température, particulièrement à 382° , par l'action du liquide de composition eutectique E, à 5 % d'alu-

(1) Broniewski, « Revue de Métall. » 1936, p. 222.

(2) Broniewski, « Introduction à l'étude des alliages », p. 135, Paris 1918.

(3) H. Le Chatelier, « C. R. » 1890, III, p. 454 ; « J. de Phys. » 1891, 10, p. 369.

(4) Latchenko, « J. Soc. Chim. Russe », 1913, 45, p. 552 (en russe).

(5) Hanemann, « Intern. Zs. f. Metallographie », 1913, 4, p. 209.

minium, sur les cristaux de la solution solide limite S' du côté de l'aluminium contenant environ 65 % de zinc. Dans ces conditions, la formation de la phase β est incomplète, ses limites sont plus étroites que lorsque le refroidissement est très lent, mais les conditions de sa décomposition sont les mêmes. Le liquidus est tracé dans ces conditions par la ligne AELB et le solidus par ACS'SB.

Nous voyons que, suivant les conditions de la solidification des alliages considérés, la limite de solubilité du zinc dans l'aluminium varie dans de larges limites. A l'état d'équilibre stable, la limite de dissolution du zinc dans l'aluminium est marquée au solidus par le point S à 48 % de zinc; à la vitesse moyenne de solidification, la solution solide s'étend jusqu'à S' à 60 % de zinc et au refroidissement rapide jusqu'au point S'' à 75 % de zinc. Dans ce dernier cas, la solution solide γ'' pénètre dans le domaine de la phase β , de sorte qu'on peut établir par la trempe une continuité de solutions solides entre la phase γ et la phase β , comme cela avait été observé à l'aide de la méthode roentgéographique par MM. Owen et Picup (1). Il est pourtant à remarquer que les solutions solides β , γ'' , γ' et γ ne se trouvent pas dans les mêmes conditions, la première et la dernière étant à l'état stable alors que les deux intermédiaires sont à l'état labile et tendent à se dissocier.

MICROGRAPHIE

La micrographie des alliages zinc-aluminium étant amplement reproduite dans les travaux antérieurs, nous n'avons pas cru utile de reprendre l'ensemble de cette étude et nous nous sommes bornés à la compléter.

En particulier, il nous a paru intéressant de contrôler notre diagramme par l'aspect de la filiation zinc-aluminium (fig. 5).

Cette filiation présente l'apparence d'alliages solidifiés à une vitesse moyenne. De haut en bas on peut y remarquer l'aluminium, la solution solide γ , la phase β apparaissant en noir, l'eutectique et la solution solide riche en zinc.

Lorsqu'une telle filiation est recuite à 350° et trempée, son aspect change sensiblement. Les cristaux de l'eutectique s'agglomèrent et il ne se distingue plus sur la filiation, la phase β s'homogénéise, prend l'aspect osmonditique et peut être facilement prise pour l'eutectique disparu. Dans ce constituant eutectoïdal, on voit d'un côté pénétrer les cristaux α riches en zinc et de l'autre les cristaux γ

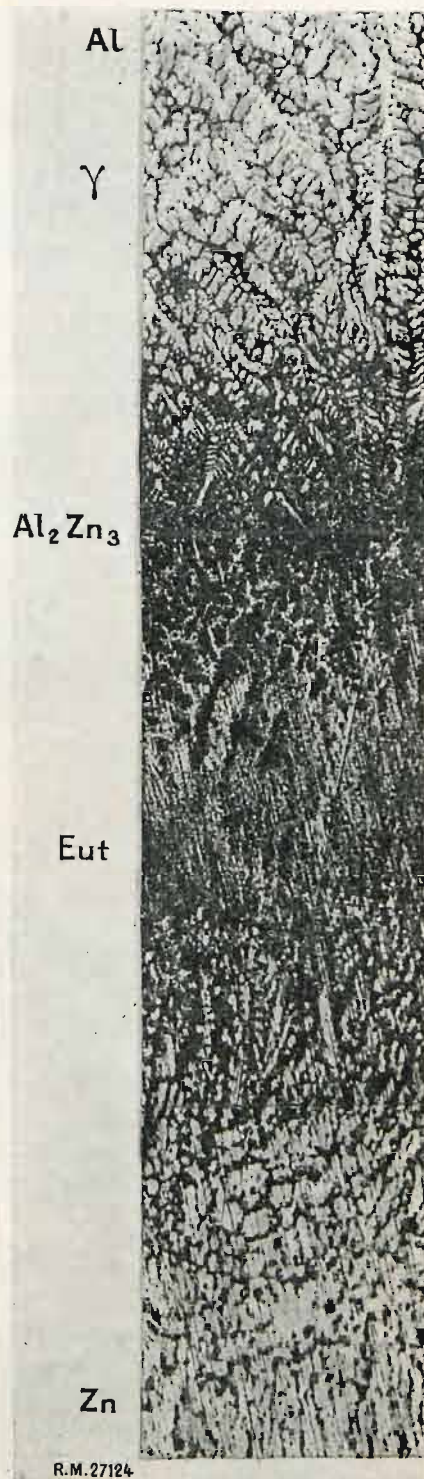


Fig. 5. — Filiation zinc-aluminium à l'état brut après solidification, attaquée par de l'acide azotique en solution aqueuse de 5 %. Gross. = 150.

(1) Owen et Picup, « Phil. Mag. » 1935, 20, p. 761.



Fig. 6. — Piliation zinc-aluminium recuite à 350° pendant 100 heures et trempée à cette température. Attaquée successivement par de l'acide fluorhydrique et l'acide azotique à 5 % en solution aqueuse. Gross.=200.

riches en aluminium. La figure 6 reproduit un tel aspect de la filiation.

La structure de l'eutectique stable à 5 % d'aluminium et celle de l'eutectique labile à 7 % est reproduite sur la fig. 7.

Nous y voyons l'eutectique stable à 5 % d'aluminium (I et II, fig. 7) s'agglomérer et perdre son aspect classique par un recuit à 340°. L'eutectique labile à 7 % d'aluminium montre une faible pro-

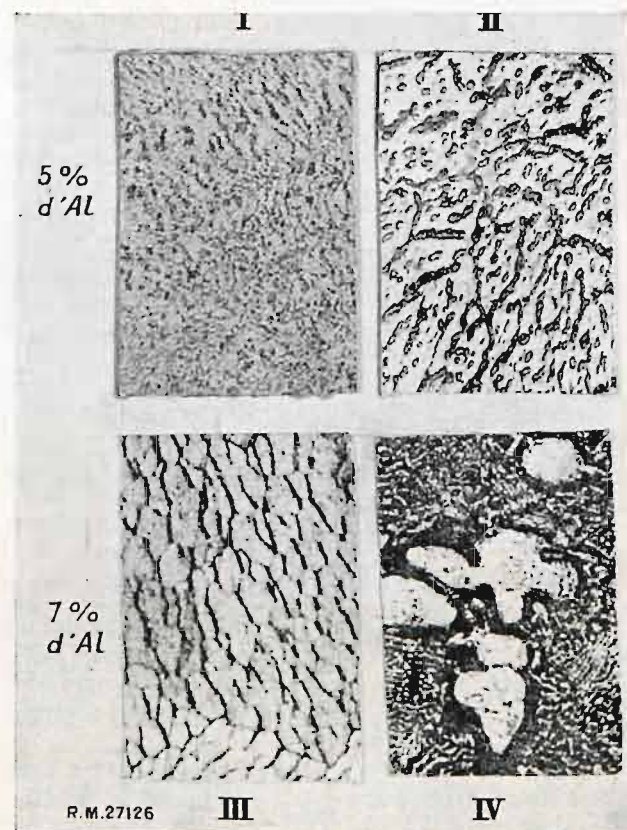


Fig. 7. — I. eutectique à 5 % d'Al, brut de coulée; II. le même recuit pendant 100 heures à 340°; III. alliage à 7 % d'Al coulé dans l'eau glacée; IV. le même lentement refroidi. Gross.=400.

portion de zinc (en sombre), étant donné que la solution solide riche en aluminium (en clair) contient en solution presque deux fois plus de zinc que la phase analogue dans l'eutectique stable (III, fig. 7). Une structure toute différente montre cet alliage lentement refroidi (IV, fig. 7). On y voit sur un fond d'eutectique stable à 5 % d'aluminium, des cristaux clairs riches en aluminium enveloppés d'une solution solide riche en zinc apparaissant en sombre.

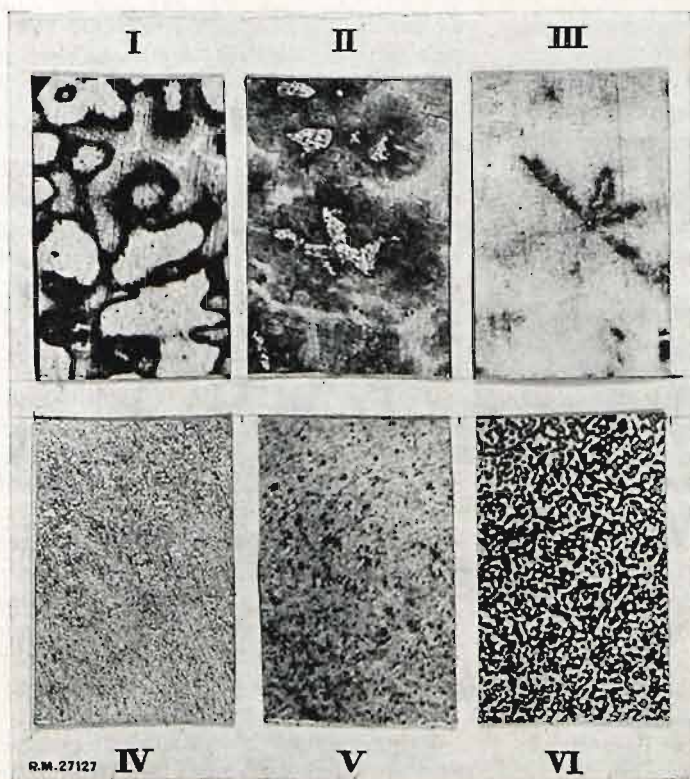
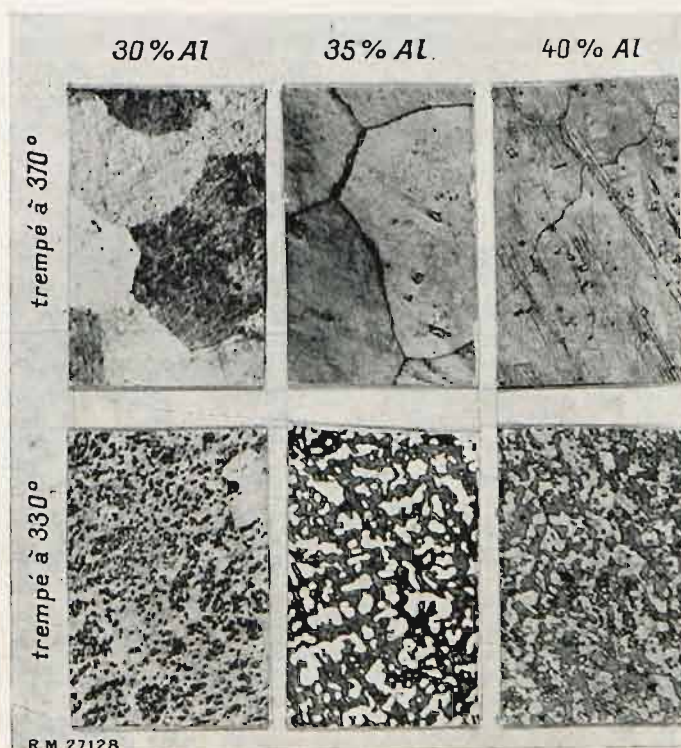


Fig. 8. — Formation et dissociation du composé Al_2Zn_{11} : I. l'alliage après coulée ; II. recuit 15 min. à 350° ; III. recuit 24 heures à 350° ; IV. immédiatement après trempe ; V. 2 heures après trempe ; VI. recuit vers 250° . Gross. = 400.

Fig. 9. — Dissociation des solutions solides. En haut: Alliages à 30, 35 et 40 % d'Al immédiatement après trempe à 370° formant respectivement les phases β , γ'' et γ' . — En bas: Les mêmes alliages manifestant des mélanges après trempe à 330° . Gross. = 400.



La formation et la dissociation du composé Al_2Zn_3 est reproduite sur la fig. 8.

Après coulée (I, fig. 8), l'alliage met en évidence des cristaux clairs de la solution solide riche en aluminium entourés de l'alliage péritectique (P, fig. 4) sombre partiellement formé sous l'influence du liquide en excès solidifié en dernier lieu entre les cristaux. En 15 min. à 350° , la diffusion à l'état solide parachève presque la transformation des cristaux clairs en alliage péritectique apparaissant en sombre (II, fig. 8), mais il faut un recuit de 24 heures à cette température pour former la combinaison Al_2Zn_3 apparaissant en clair avec des restes de l'alliage péritectique non transformés qui se manifestent en sombre (III, fig. 8). Le composé Al_2Zn_3 se désagrège spontanément après trempe, d'abord en un mélange osmonditique très fin (IV, fig. 8), puis prend un aspect sorbitique (V, fig. 8) pour s'agglomérer par recuit sous une forme eutectoïdale (VI, fig. 8).

Le diagramme d'équilibre (fig. 4) fait supposer un passage continu de solutions solides entre la phase β et la solution solide limite γ .

La micrographie paraît confirmer cette thèse, étant donné que les alliages à 30, 35 et 40 % d'aluminium sont rendus homogènes par la trempe à 370° en formant respectivement les phases β , γ'' et γ' , alors qu'une trempe à 330° , donc au-dessous de la température de l'eutectique labile (345°), ne met en évidence que des mélanges (fig. 9) des phases β et γ (en clair).

ETUDE DE LA PHASE β

L'interprétation de la phase β dans les alliages zinc-aluminium est encore sujette à discussion. Rosenhain et Archbutt (1) expliquent sa présence par la formation du composé Al_2Zn_3 sur la ligne de transition à 443° et sa dissociation à 256° . Cette opinion est confirmée par Bauer et Vogel (2), mais se trouve contredite par d'autres. Ainsi, M. Hanson et Mlle Gayler (3) n'admettent pas l'existence du composé Al_2Zn_3 , ayant constaté que, contrairement aux travaux précédents, le péritectique sur la ligne de transition ne correspond pas à cette composition, mais à une teneur plus élevée en aluminium, alors que l'eutectoïde formé par la dissociation de la phase β correspondrait bien à la composition Al_2Zn_3 .

M. Tanabe (4) ne trouve sur la courbe de la conductivité électrique à 350° des alliages aluminium-zinc aucun point singulier à la composition Al_2Zn_3 .

(1), (2), (3), (4) L. cit.

Enfin, l'analyse spectrographique aux rayons X (5) à une température où la phase β est stable, indique pour elle le même réseau de cube à face centrée que pour la solution solide γ du côté de l'aluminium.

Il est à remarquer, comme nous l'avons déjà fait dans le chapitre consacré à l'analyse thermique, que le péritectique ne doit pas nécessairement correspondre à la composition de la combinaison et que le cas en question ne témoigne pas contre la présence du composé Al_2Zn_3 , mais indique seulement la solubilité de l'aluminium dans la combinaison.

Pour ce qui est de la conductibilité électrique, les mesures à température élevée sont souvent entachées d'erreurs dues aux forces thermoélectriques parasites, tant qu'on n'a pas pris un soin particulier de les éliminer.

Enfin, au point de vue de l'analyse spectrographique aux rayons X, une combinaison ne diffère d'une solution solide que par l'ordonnance déterminée des atomes dans le réseau, ordonnance assez difficile à établir lorsque la molécule comporte un nombre relativement grand d'atomes, comme cela serait le cas pour Al_2Zn_3 .

Si, pourtant, l'absence de la combinaison Al_2Zn_3 était prouvée, il aurait fallu tenter de rattacher directement le domaine de la phase β au domaine de la solution solide γ , ce qui force à la négation de la ligne de transition à 445° (ou 443°) dont l'existence a été pourtant bien établie par une série de travaux successifs.

Par ces considérations, il nous a paru intéressant de reprendre l'étude de la phase β par la méthode de dilatation et la méthode de la résistance électrique.

Dilatation. — Les mesures étaient faites entre la température ambiante (18°) et la température d'ébullition de l'eau (100°), de la naphthaline (218°) et du mercure (356°). La dernière de ces températures était dans le domaine de stabilité de la phase β , les autres au-dessous.

La méthode employée, décrite dans un mémoire précédent (6), a l'avantage d'être applicable à l'alliage ayant atteint l'état d'équilibre à une température parfaitement fixe.

Les résultats de ces mesures sont indiquées au tableau II et sur la figure 10.

(5) Schind et Wassermann, « Zs. Metallkunde », 26, 1934, p. 145; Oven et Iball, « Phil. Mag. », 17 (1934), p. 433; Oven et Picup, « Phil. Mag. », 20 (1935), p. 761.

(6) Broniewski et Strasburger, « Revue de Metall. », 28 (1931), p. 25.

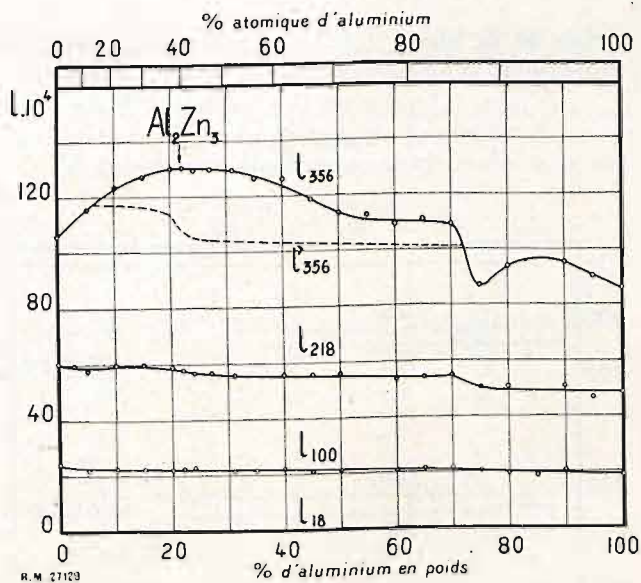


Fig. 10. — Accroissement de longueur observée et rapportée à 1 cm; l_{100} , de 18 à 100°; l_{218} , de 18 à 218; l_{356} , de 18 à 356; l'_{356} , valeur calculée pour 356, à partir de l_{100} et l_{218} .

Nous voyons (fig. 10) que seule la courbe l_{356} présente des points singuliers assez nets, soit un maximum plat correspondant à la composition de Al_2Zn_3 et un point singulier vers 70 % d'aluminium correspondant à la limite de la présence de la phase β dans les alliages.

La différence entre les courbes l_{356} et l'_{356} montre un maximum net à la composition Al_2Zn_3 correspondant à l'amplitude maxima de la transformation.

Résistance électrique. — L'étude de la résistance électrique des alliages zinc-aluminium en fonction de la température a été faite par enregistrement photographique en se servant de l'installation indiquée par un de nous (1) et permettant d'éliminer les phénomènes parasites d'ordre thermoélectrique.

L'enregistrement était fait à l'appareil Le Chatelier-Broniewski (2). Afin d'obtenir des barres de 60 à 70 cm. de longueur nécessaires pour ce mode d'enregistrement, l'alliage après fusion était aspiré dans un tube de pyrex de 5 mm. de diamètre, chauffé par un four électrique et relié à un réservoir à vide. Pendant l'enregistrement, les extrémités de la barre étaient maintenues à température constante dans du pétrole.

Sur la courbe enregistrée on mesurait la résis-

(1) Broniewski, « Ann. Chim. et Phys. », série 8, 25 (1912), p. 1, chapitre VI.

(2) H. Le Chatelier et Broniewski, « Revue de Métallurgie », 9 (1912), p. 133.

tance à 350° et à 100°. La résistance électrique spécifique des alliages à 100° était en plus déterminée directement, ce qui donnait les éléments nécessaires pour l'établissement de la résistance électrique spécifique à 350°.

Les nombres ainsi obtenus sont indiqués au tableau II et sur la figure 11.

Nous voyons (fig. 11) sur la courbe ρ_{350} qu'en effet aucun point singulier ne paraît marquer la composition Al_2Zn_3 . Par contre, on voit des points singuliers à cette teneur pour les courbes ρ_{100} et K. De même, l'amplitude de l'accroissement de la résistance électrique à la formation de la phase β égale à la différence $\rho_{350} - \rho'_{350}$ manifeste un maximum à la composition Al_2Zn_3 comme l'avait déjà observé M. Tanabe. Ainsi, la courbe $\rho_{350} = K \rho_{100}$ ne met en évidence aucun point singulier à la composition où les deux facteurs du produit manifestent un maximum net et un minimum plat qui se nivellent mutuellement. Le point d'inflexion à 70 % d'aluminium, visible sur les courbes ρ_{350} et ρ_{100} paraît correspondre comme sur la courbe de dilatation (fig. 10) à la limite de la présence de la phase β .

Ainsi l'existence du composé Al_2Zn_3 paraît se manifester :

Tableau II. — Dilatation et résistance électrique.

Dilatation rapportée à l'unité de longueur entre la température ambiante (18°) et la température d'ébullition de l'eau (100°), de la naphthaline (l_{218}) et du mercure (l_{356}).

Résistance électrique de 1 cm³ en ohms à 100°/ ρ_{100} °, à 350°/ ρ_{350} ° et le rapport $K = \rho_{350} : \rho_{100}$.

% d'Al	Dilatation $\times 10^4$			Résistance électrique $\times 10^6$		
	l_{100}	l_{218}	l_{356}	ρ_{100}	ρ_{350}	$\frac{\rho_{350}}{\rho_{100}} = K$
0	24,0	60,1	105,8	7,65	13,53	1,77
5	21,9	57,5	115,5	7,94	14,50	1,82
10	22,2	59,5	123,5	7,39	14,05	1,91
15	22,1	59,5	127,2	7,22	13,69	1,90
20	21,9	58,3	130,2	6,70	13,19	1,97
22	21,9	57,6	130,4	6,42	12,79	1,99
25	22,3	56,7	129,6	6,60	12,86	1,95
27		56,5	129,9	6,20	12,14	1,96
30	21,3	55,5	129,6	6,34	12,04	1,90
35	21,4		126,4	6,26	11,75	1,88
40	21,8	55,4	126,1			
45	20,8	55,3	118,6	6,28	10,80	1,72
50	21,0	55,5	113,2	6,30	11,06	1,75
55			112,9	6,36	10,85	1,71
60	20,6	53,4	109,0	6,38		
65	21,1	53,9	110,9	6,87	10,94	1,60
70	21,3	54,4	109,2	7,14	10,95	1,53
75	20,1	50,2	86,8	6,34	9,56	1,51
80	19,7	50,3	93,8	5,68	8,00	1,42
85	19,2			5,30	7,56	1,43
90	20,2	50,6	94,9	4,93	7,42	1,51
95		46,6	90,1	4,50		
100	19,2	48,2	85,8	3,87	6,26	1,62

a) Par la position de l'eutectoïde formé par la dissociation de la phase β (fig. 3 et 4) qui montrerait une analogie avec la dissociation du composé Al Cu_3 .

b) Par un maximum de la courbe de dilatation (I_{350} , fig. 10) et par le changement de volume maximum à la formation de la phase β (I_{350} - I'_{350} , fig. 10).

c) Par le maximum de la résistance électrique à 350° rapportée à la résistance à 100° (K , fig. 11) et par le maximum du changement de la résistance à la formation de la phase β (ρ_{350} - ρ'_{350} , fig. 11).

Par contre, aucun fait observé ne paraît être nettement opposé à l'existence du composé Al_2Zn_3 .

En admettant la présence du composé Al_2Zn_3 sur la base de ces faits, il apparaît pourtant utile de faire remarquer que les points singuliers qui manifestent sa position dans le domaine de la phase β ne sont de règle pas très nets.

Ceci pourrait être dû en partie à la formation incomplète de ce composé qui, comme nous l'avons vu (fig. 8), demande pour être parachevée plus de 24 heures à 350° .

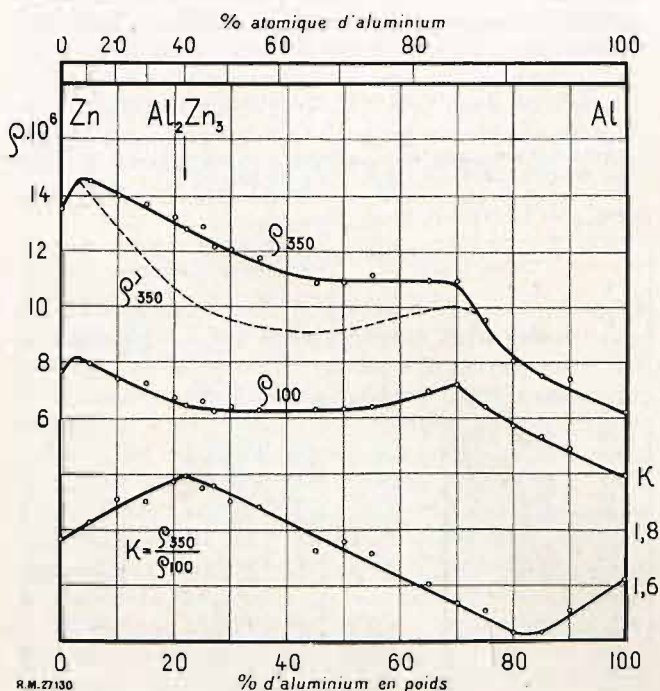
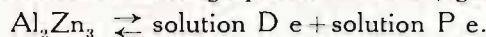


Fig. 11. — ρ_{350} , résistance électrique spécifique observée à 350° ; ρ'_{350} , résistance électrique calculée pour 350° ; ρ_{100} , résistance électrique spécifique à 100° ; $K = \frac{\rho_{350}}{\rho_{100}}$.

Même lorsque la formation du composé Al_2Zn_3 est parachevée, sa dissociation partielle dans le do-

maine de la phase β est probable avec formation consécutive d'un alliage pseudo-binaire (fig. 4) :



ce qui expliquerait en grande partie les faits observés à l'analyse spectrographique aux rayons X.

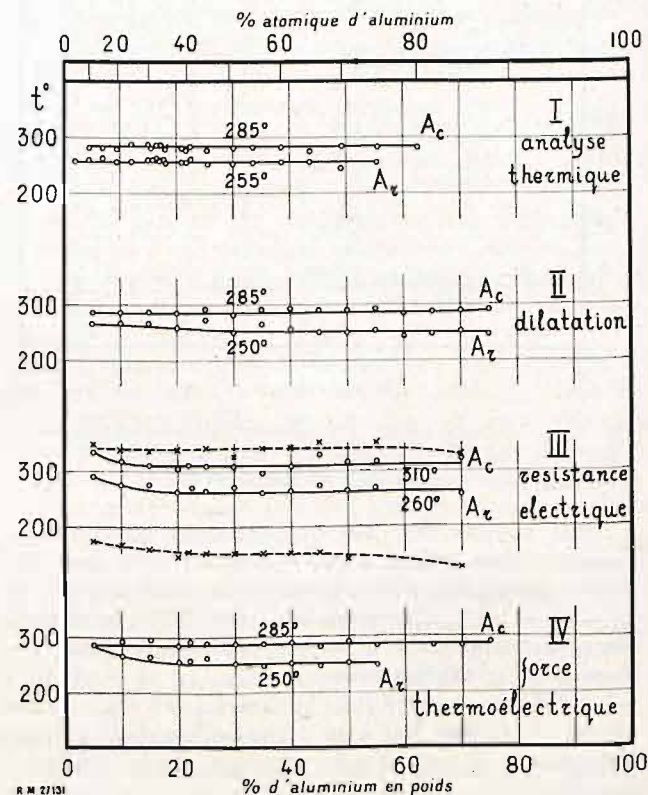


Fig. 12. — Température de formation de la phase β à l'échauffement (A_c) et de sa dissociation au refroidissement (A_r) indiquée par l'analyse thermique (I), la dilatation (II), la résistance électrique (III) et par la force thermoélectrique (IV).

Dissociation. — La température de dissociation de la phase β au refroidissement diffère assez sensiblement de sa température de formation à l'échauffement.

L'établissement de ces deux températures a été fait par quatre méthodes à l'enregistrement photographique.

Les résultats de l'analyse thermique avaient déjà été indiqués au tableau I.

Les courbes de dilatation, de la résistance électrique et de la force thermoélectrique par rapport à l'argent ont été enregistrées à l'aide de l'appareil Le Chatelier-Broniewski (1) à une vitesse moyenne de 5° par minute.

(1) I. cit.

Tableau III. — Température de formation et de dissociation de la phase β établie par l'enregistrement des courbes de dilatation, de la résistance électrique et de la force thermoélectrique.

% d'Al	Dilatation		Résistance électr.		Thermoélectr.	
	échauff.	refroid.	échauff.	refroid.	échauff.	refroid.
5	284	264	331	289	285	—
10	284	266	315	273	292	265
15	284	265	307	275	296	266
20	283	257	302	260	286	256
22			310	268	293	257
25	280	269	307	263	288	261
30	279	248	305	270	287	250
35	289	263	295	258	288	245
40	289	255	307	263	287	250
45	288	247	328	273	280	245
50	288	247	314	262	291	250
55	290	250	315	268	282	248
60	279	240			—	—
65	286	245			282	—
70	287	249	320	255	282	—
75	290	244	273	245	289	—

Les résultats de ces mesures sont indiqués au tableau III et reproduits sur la fig. 12.

Nous voyons (fig. 12) que l'analyse thermique, la dilatation et la force thermoélectrique marquent d'une façon parfaitement concordante la température de formation de la phase β (A_c) à 285° et sa température de dissociation (A_r) entre 250 et 255° .

La méthode de la résistance électrique (III, fig. 12), qui paraissait la plus sensible, donne des nombres plus élevés aussi bien pour A_c que pour A_r , tant que la température du point critique est considérée comme marquée par le point de la plus rapide ascendance de la courbe où, autrement dit, par sa dérivée maxima.

Les courbes de la résistance électrique paraissent manifester que la formation et la dissociation de la phase β n'est pas parachevée aux points A_c et A_r , mais s'étend sensiblement au-dessus et surtout au-dessous de ces températures entre les limites

marquées par des lignes interrompues sur le diagramme (III, fig. 12).

Résumé. — I. — L'étude des alliages zinc-aluminium comprenait l'analyse thermique, la micrographie et la détermination de la nature de la phase β .

2. — Par l'analyse thermique à l'échauffement des alliages recuits a été établi le diagramme à l'état d'équilibre stable. Par l'analyse thermique à la trempe a été établi le diagramme à l'état d'équilibre labile, différant de l'état stable particulièrement par l'absence de la ligne de transition à 445° et par la présence d'un eutectique labile à 345° contenant 7 % d'aluminium. Le diagramme d'équilibre complet des alliages zinc-aluminium est obtenu par la superposition des deux diagrammes ainsi obtenus.

3. — La micrographie a pu confirmer l'existence de l'eutectique labile, détermina les étapes successives de la formation de la phase β , ainsi que le passage continu, à certaines conditions de trempe, entre les phases β et γ . L'aspect général des alliages zinc-aluminium après trempe et après recuit a été reproduit par des filiations correspondantes.

4. — L'étude de la phase β a été faite par les mesures de dilatation et de résistance électrique en fonction de la température. Les deux méthodes font admettre que la phase β est constituée par les solutions solides du zinc et de l'aluminium dans le composé Al_2Zn_3 , partiellement dissocié en alliage pseudo-binaire.

La température de formation et de dissociation de la phase β a été établie par l'analyse thermique, la dilatation, la résistance électrique et la force thermoélectrique.

Nous tenons à remercier tout particulièrement M. J. Obrebski qui, par ses essais préliminaires, nous a beaucoup facilité l'étude des alliages zinc-aluminium. De même, l'aide de M. S. Bernadzikiewicz nous a été souvent utile.

