

LES TRAVAUX SUR LES ALLIAGES AU LABORATOIRE DU PROFESSEUR TAMMANN (1)

(GÖTTINGEN)

---

## LES ALLIAGES DE CUIVRE (2)

PAR

M. A. PORTEVIN

---

### Cuivre-or.

Voir *Revue de Métallurgie*, V, 186, avril 1908.

### Cuivre-aluminium.

Voir *Revue de Métallurgie*, V, 274, mai 1908.

### Cuivre-bismuth.

KONSTANTIN JERIOMIN, *Zeit. an. Chemie*, LV, 412-414. (1907.)

Les deux métaux ne forment pas de combinaisons et donnent un eutectique, très voisin du bismuth (fig. 1). L'examen microscopique indiquerait qu'il existe deux séries de cristaux mixtes à partir des métaux purs et dont les termes extrêmes seraient respectivement au-dessous de 0,5 0/0 Bi et 0,05 0/0 Cu.

Les résultats trouvés par Gautier seraient probablement dus à l'influence de l'oxydure de cuivre qui se forme pendant la fusion.

### Cuivre-calcium.

L. DONSKY, *Zeit. an. Chemie*, LVII, 185. (1908.)

Les essais de préparation des alliages Cu-Ca ont du être abandonnés par

(1) Voir *Revue de Métallurgie*, V, 144, mars 1908 (alliages d'argent), 182, avril 1908, (alliages d'or) et 274, mai 1908 (alliages d'aluminium).

(2) A propos de ces alliages, on a ajouté aux travaux exécutés au laboratoire de Göttingen, deux études sur les alliages Cu-Mn, Cu-Ni effectuées au laboratoire du prof. Kurnakow à Saint-Petersbourg et une étude sur le système cuivre-phosphore de Heyn et Bauer (laboratoire de Gross-Lichterfelde).

suite de la température élevée de fusion du cuivre et de la forte oxydabilité des alliages riches en calcium. Quand on met un petit morceau de calcium dans du cuivre fondu, il se dégage des vapeurs de calcium qui brûlent en crépitant.

Le point de fusion du cuivre est abaissé de  $8^{\circ}$  par 1 0/0 Ca et de  $74^{\circ}$  par

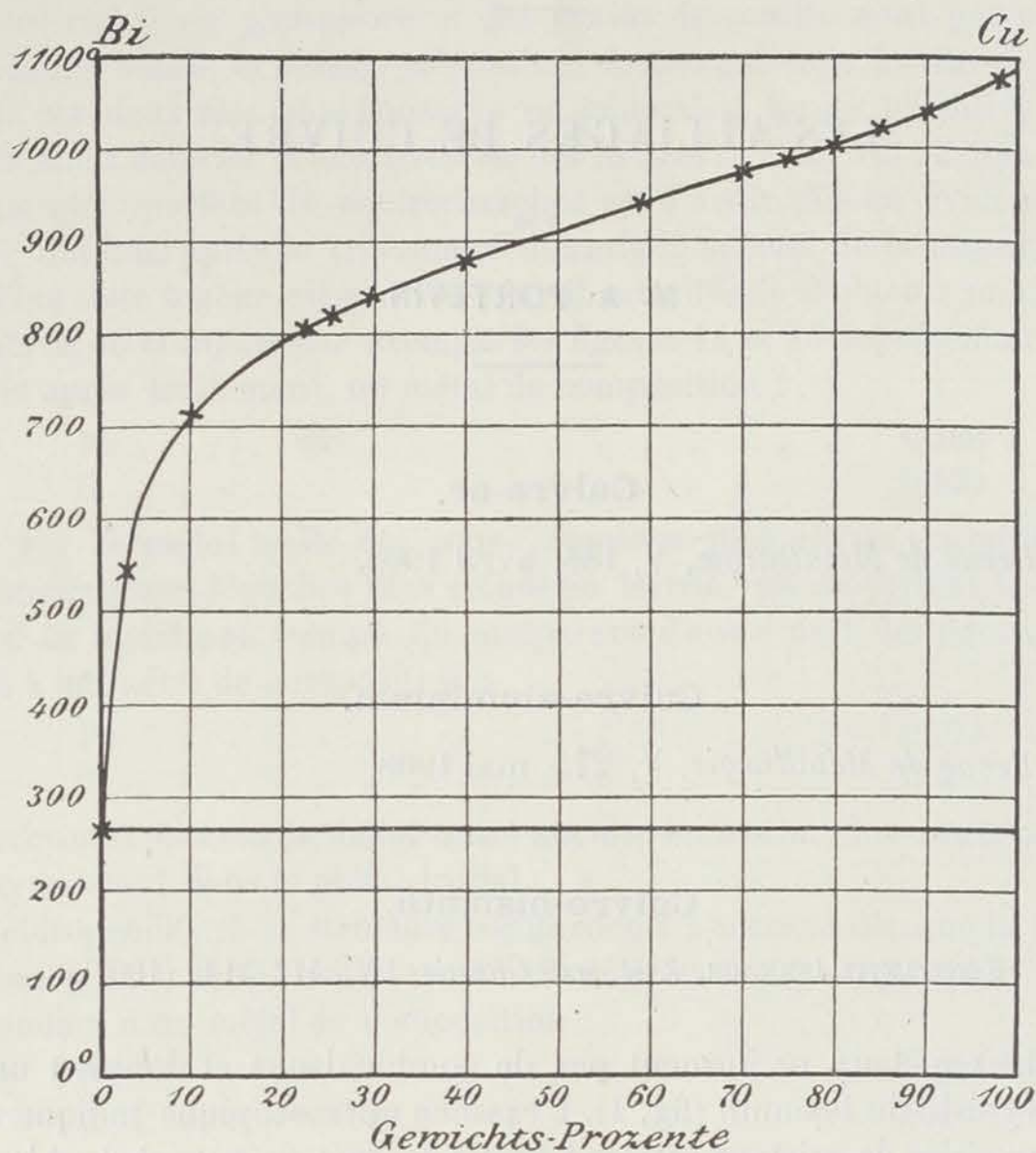


Fig. 1. — Diagramme des alliages Cu-Bi.

5 0/0 Ca et on observe à  $920^{\circ}$  un point d'arrêt eutectique sur les courbes de refroidissement. Après attaque avec l'acide azotique dilué, on observe au microscope des cristallites arrondis de cuivre entouré d'un eutectique sombre à grain fin.

Dès 1 0/0 Ca les alliages décomposent l'eau avec production d'hydrogène.

#### Cuivre-cadmium.

R. SAHMEN, *Zeit. an. Chemie*, XLIX, 301-310. (1906.)

Le cuivre et le cadmium forment, d'après le diagramme (fig. 2) deux com-

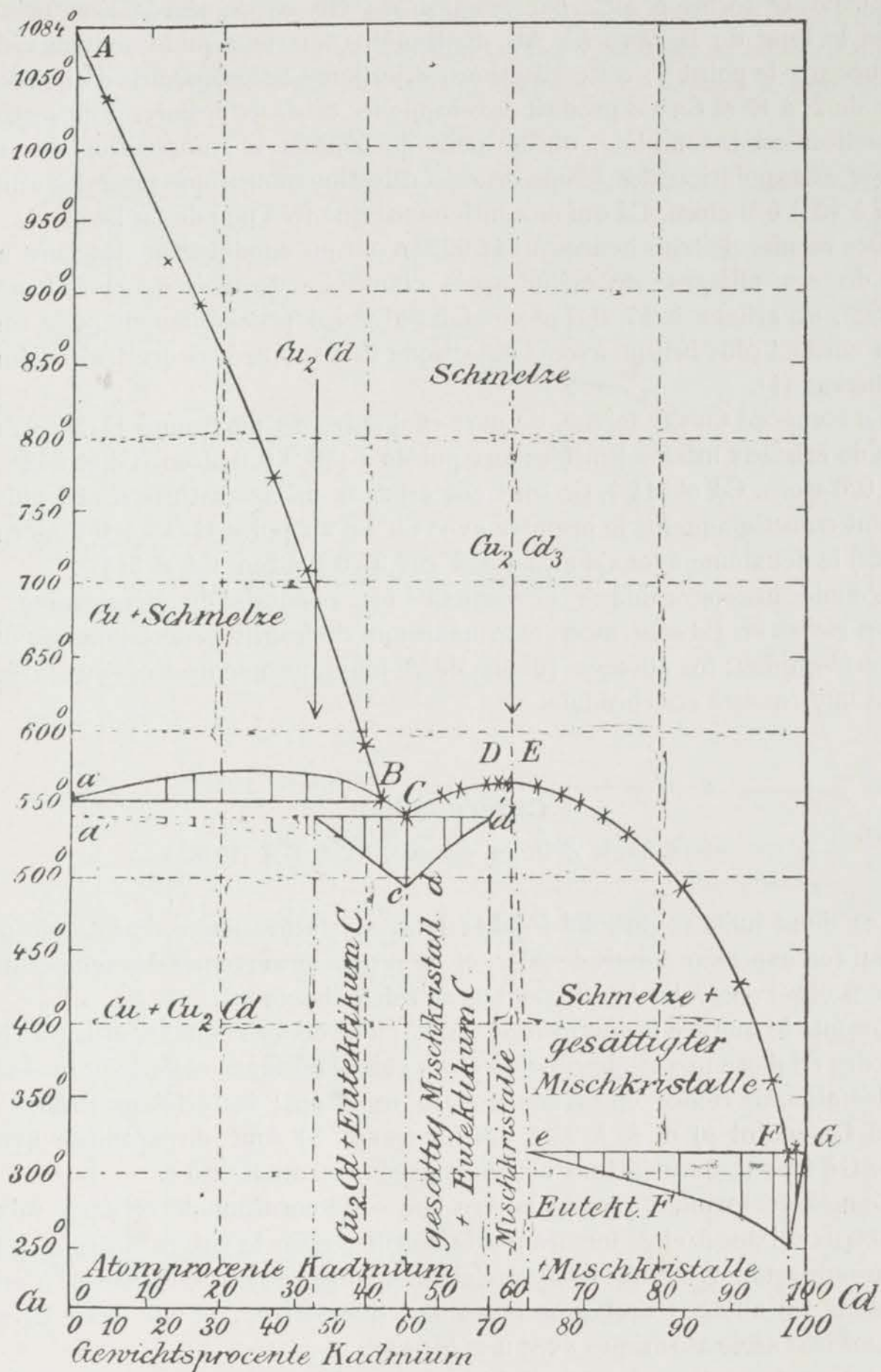


Fig. 2. — Diagramme des alliages Cu-Cd.

posés Cu<sup>2</sup>Cd et Cu<sup>3</sup>Cd<sup>3</sup>, ce dernier seul se solidifiant pur à partir de l'alliage liquide et correspondant au maximum E du liquidus.

$\text{Cu}^2\text{Cd}$  se forme à  $552^\circ$  par réaction du cuivre de ségrégation primaire déposé le long de la branche AB du liquidus sur le liquide de composition marquée par le point B; cette réaction est toujours accompagnée d'une recalescence de  $2^\circ$  à  $8^\circ$  et  $\text{Cu}^2\text{Cd}$  produit enveloppe les cristaux de cuivre; de sorte que la réaction est incomplète, on ne peut déterminer la composition du  $\text{Cu}^2\text{Cd}$  que par extrapolation des temps de cristallisation eutectique pour les alliages de 37 à 45,4 0/0 atom. Cd qui ne contiennent que très peu de Cu libre.

Des recuits de trois heures à  $542\text{--}552^\circ$  n'ont pu modifier la structure anormale de ces alliages; de même après chauffage de trois quarts d'heure à  $542\text{--}552^\circ$ , un alliage à 17 0/0 atom. Cd pulvérisé préalablement pour mettre Cu en contact plus intime avec l'eutectique C a montré encore trois éléments structuraux (1).

Le composé  $\text{Cu}^2\text{Cd}^2$  forme, de part et d'autre du maximum E ( $564^\circ$ ), deux séries de cristaux mixtes limitées aux points *d* (56,9 0/0 atom. Cd et  $542^\circ$ ) et *e* (62,6 0/0 atom. Cd et  $514^\circ$ ). Ce sont ces cristaux mixtes saturés *d* et *e* qui cristallisent eutectiquement, le premier avec  $\text{Cu}^2\text{Cd}$  au point C (45,4 0/0 atom. Cd et  $542^\circ$ ) le deuxième avec Cd au point F (97,97 0/0 atom. Cd et  $314^\circ$ ).

L'étude micrographique a confirmé les résultats du diagramme. Les alliages riches en Cd sont mous et le maximum de fragilité correspond au maximum du liquidus; les alliages voisins de ce maximum se brisent sous la scie et offrent une cassure conchoïdale.

### Cuivre-cobalt.

R. SAHMEN, *Zeit. an. Chemie*, LVII, 1-9. (1908.)

Les deux métaux ont été fondus dans une atmosphère d'azote, le poids total mis en expérience était de 20 g. et on a pris la moyenne des températures critiques observées à l'échauffement et au refroidissement.

Comme le montre le diagramme (fig. 3) il se dépose dans les alliages riches en Co des cristaux mixtes de cobalt  $\beta$  et de cuivre désignés sous le nom de  $\beta_1$  et dans les alliages riches en Cu des cristaux mixtes  $\beta_2$ ; les cristaux mixtes  $\beta_1$  à 10 0/0 Cu (point *a*) et  $\beta_2$  à 95,5 0/0 Cu (point *b*) sont en équilibre avec le liquide C à  $1.110^\circ$ , température marquée par l'horizontale *abc*.

Le nickel  $\beta$  formant avec le cuivre une série continue de cristaux mixtes, les cristaux mixtes  $\beta_1$  et  $\beta_2$  formés par le cobalt  $\beta$  avec le cuivre doivent appartenir à une seule et même classe cristallographique et l'on est autorisé à considérer dans les alliages Cu-Co non pas une série  $\beta$ , et une série  $\beta_2$  mais eulement une série atomique avec une lacune.

La transformation du cobalt  $\beta$  non magnétique en cobalt  $\alpha$  magnétique n'ayant pu être étudiée thermiquement, la température de cette transformation

(1) Les micrographies données par l'auteur, pour montrer les trois éléments structuraux Cu,  $\text{Cu}^2\text{Cd}$  et eutectique  $\text{Cu}^2\text{Cd}$  cristaux mixtes à 30 0/0 Cu étant très difficiles à reproduire, nous renvoyons à celle que nous avons donnée de ces alliages (Voir *Rev. de Mét.*, IV, 810, 1907). — (Note du traducteur.)

a été déterminée au moyen de l'action sur une aiguille aimantée et on a pu tracer ainsi les lignes  $ca_1b_1$  et  $d_1b_1e$  du diagramme. Les courbes  $cd$  et  $fg$  de fin de transformation ne pourraient être tracées qu'en ayant recours à une méthode

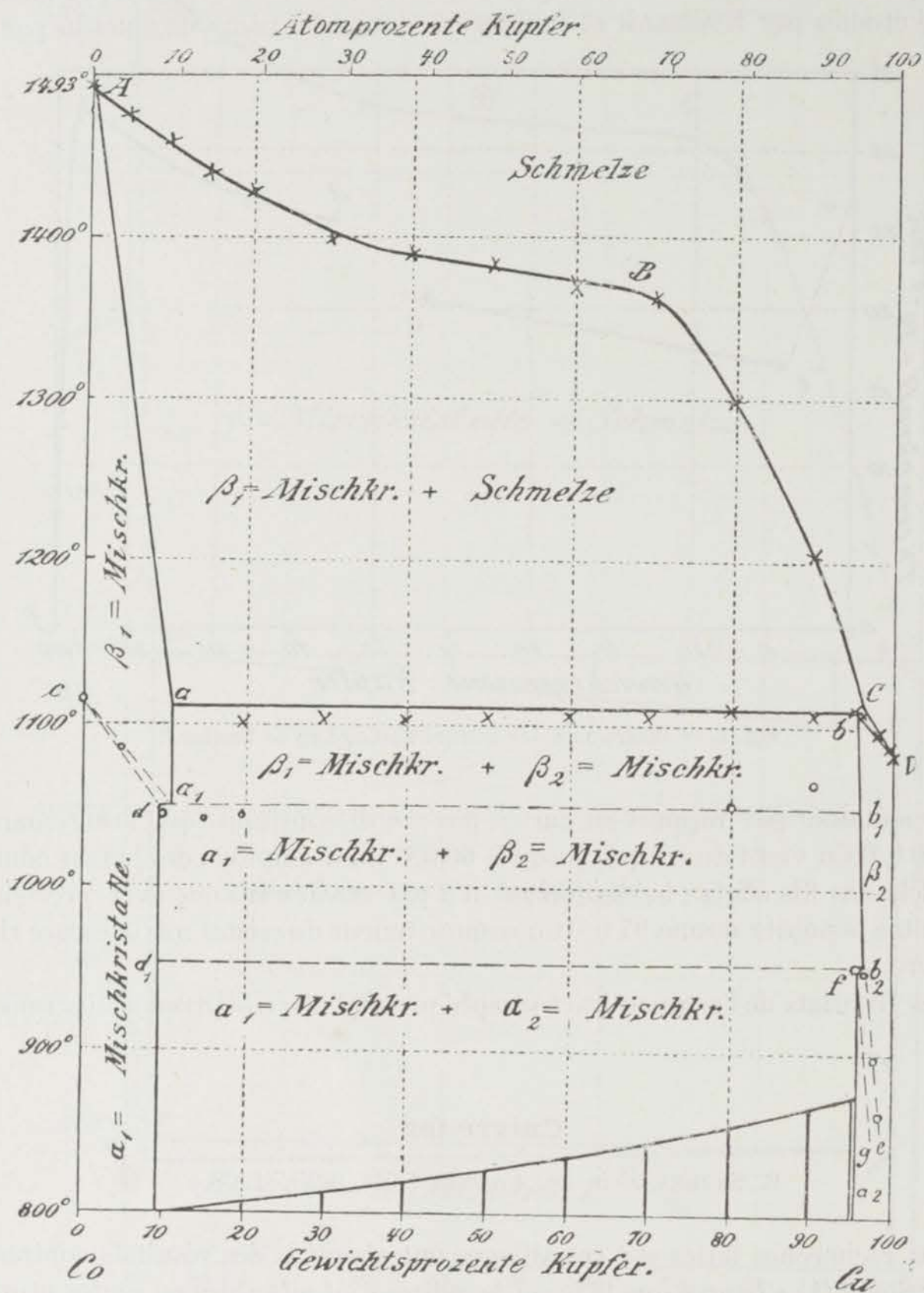


Fig. 3. — Diagramme des alliages Cu-Co.

quantitative. Les cristaux mixtes saturés  $d$  et  $f$  ont respectivement pour températures de transformation  $1.050^\circ$  et  $950^\circ$ ; suivant la quantité de chacun de

ces cristaux mixtes que contient l'alliage, l'une de ces deux transformations est plus marquée ou même est masquée par l'autre.

La concentration des cristaux mixtes saturés peut être également déterminée par la conductibilité électrique et la thermo-électricité; ces deux facteurs ont été étudiés par Reichardt et la figure 4 donne les résultats obtenus par cet

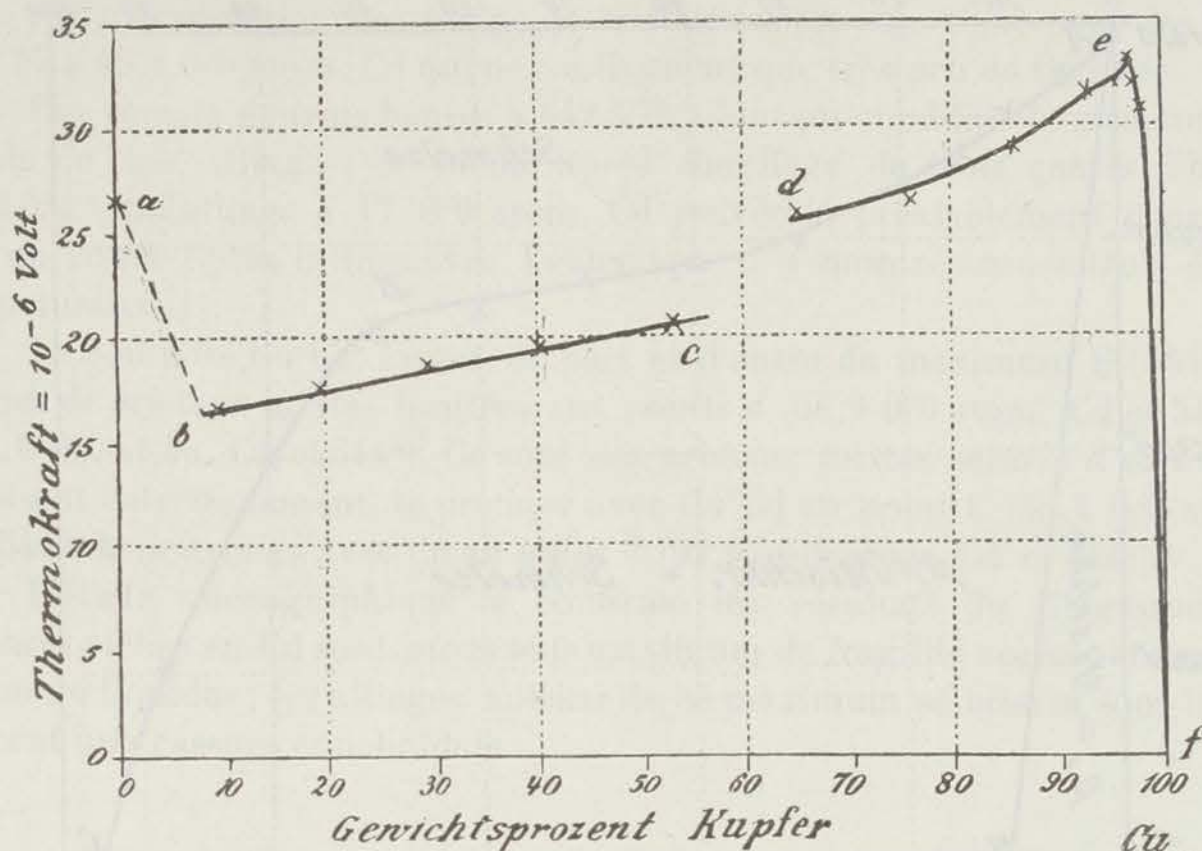


Fig. 4. — Diagramme des alliages Cu-Co, d'après Reichardt.

expérimentateur par rapport au cuivre pur; la discontinuité que l'on remarque pour 60 0/0 Cu vient de ce que jusqu'à 60 0/0 on a employé des barres coulées et au-delà des fils étirés; la portion *ab* n'a pas été déterminée avec précision; par contre le point *e* donne 97 0/0 Cu comme teneur du cristal mixte saturé riche en cuivre.

Les résultats de l'examen micrographique sont d'accord avec le diagramme.

### Cuivre-fer

R. SAHMEN, *Zeit. an. Chemie*, LVII, 9-20. (1908.)

Les recherches faites sur ces alliages ont abouti à des résultats contradictoires : Stead (1) a trouvé que le fer et le cuivre sont miscibles en toutes proportions; Pfeiffer (2) au contraire a déduit de l'examen microscopique, que le cuivre est, non pas en solution, mais en suspension dans le fer fondu.

(1) *Engineering*, LXXII, 851, 1901.

(2) *Metallurgie*, III, 281, 1906.

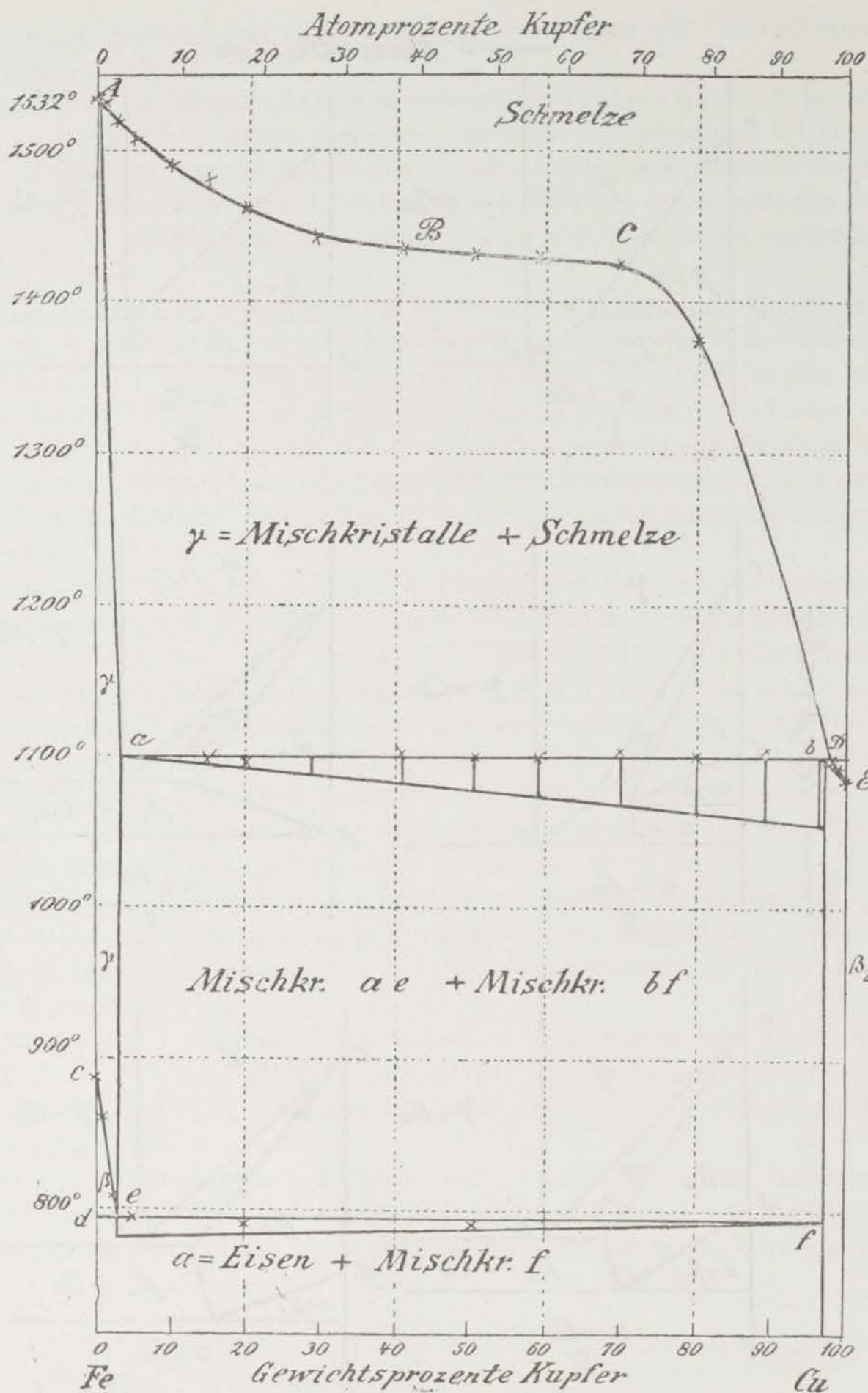


Fig. 5. — Diagramme des alliages Cu-Fe.

L'étude thermique faite par l'auteur a été effectuée sur des volumes constants (2,9 cm<sup>3</sup>) d'alliage en traçant les courbes de refroidissement et d'échauf-

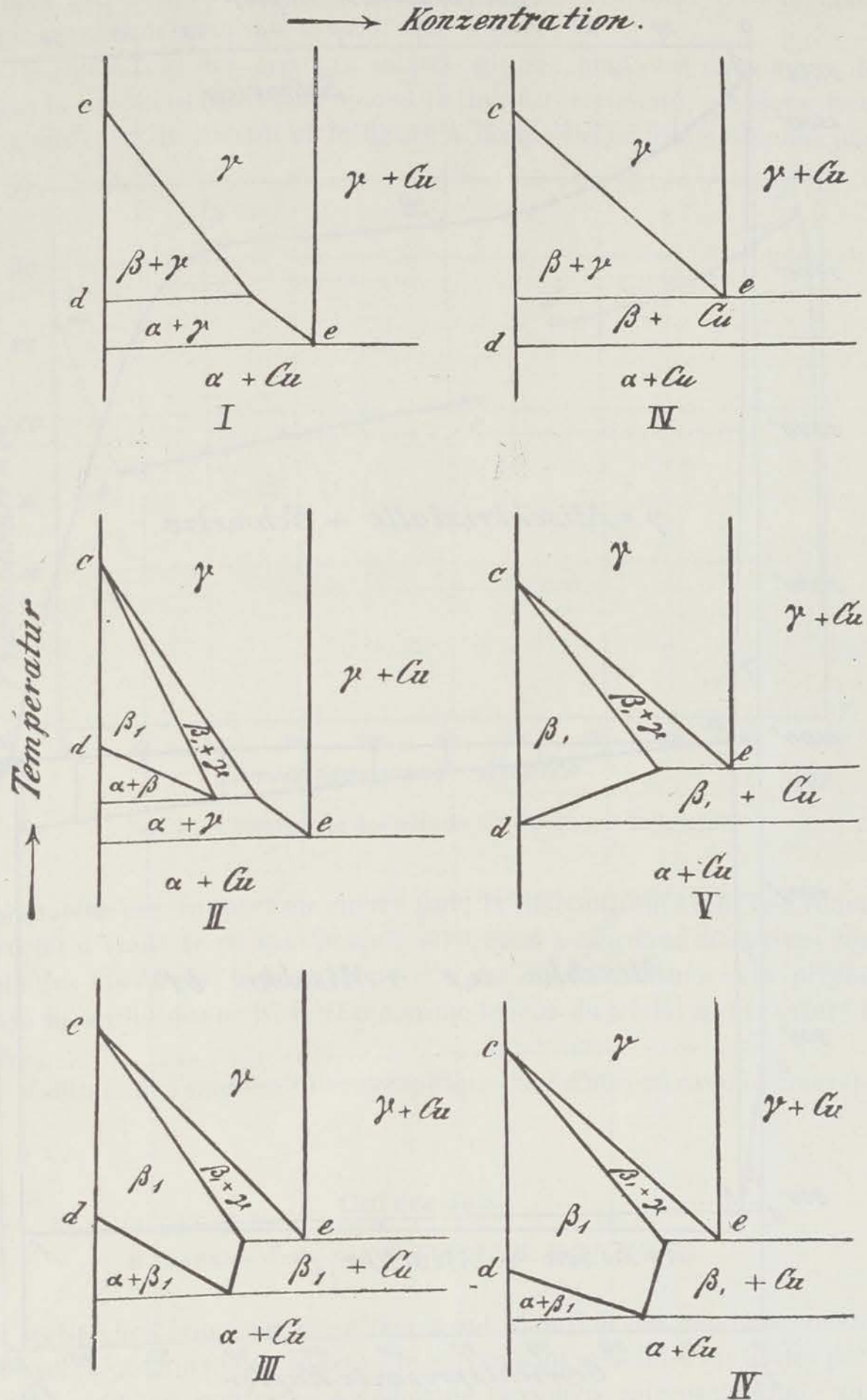


Fig. 6]

fement; la fin de fusion étant souvent mal marquée sur ces dernières courbes, on n'a utilisé pour le tracé du diagramme (fig. 5) que les résultats observés au



refroidissement, quoique leur différence avec ceux trouvés à l'échauffement atteigne rarement 10-12°.

Comme pour les alliages Cu-Co, il se présente des cristaux mixtes riches en fer et des cristaux mixtes riches en Cu avec un point de transition à 1.100°; à cette température les teneurs limites des cristaux mixtes sont respectivement 97 0/0 Cu et 3,5 0/0 Cu environ. Le début de solidification est marqué par des recalescences qui atteignent 40° mais que l'on a pu réduire à 15° au maximum par ensemencement.

Les températures de transformation du fer ont été déterminées thermiquement pour la transformation de  $\gamma$  en  $\beta$  et magnétiquement pour la transformation de  $\beta$  en  $\alpha$ ; la première est abaissée par l'addition de cuivre jusqu'à une teneur de 3 à 4 0/0 Cu pour devenir ensuite constante; elle dépend aussi du mode de refroidissement; si l'on continue à refroidir après solidification, la transformation de  $\gamma$  en  $\beta$  ne se produit qu'à 720° avec recalescence; si on chauffe à 900-1.000° la transformation se passe à 790° et reste à cette température après chauffage répété.

La température de la transformation magnétique  $d/f$  n'est pas influencée par le cuivre; il est donc probable que Cu ne forme pas de cristaux mixtes avec le fer  $\alpha$  (1). L'écart entre cette température (795°) et celle de la dissociation (791°) du cristal mixte  $e$  étant de l'ordre des erreurs d'expérience, on ne peut dire laquelle des deux transformations se passe la première au refroidissement et on a tracé le diagramme comme si les points  $d$  et  $e$  se trouvaient à la même température quoique cela soit en contradiction avec la règle des phases, car cela supposerait la coexistence des phases suivantes: cristal mixte de Cu avec fer  $\gamma$ , fer  $\beta$  (ou cristal mixte Cu fer  $\beta$ ) fer  $\alpha$  et cristal mixte riche en cuivre.

La fig 6 donne six diagrammes représentant les cas possibles, suivant que l'on suppose la température  $d$  de transformation de  $\beta$  en  $\alpha$  supérieure (schémas I, II et III) ou inférieure (schémas IV, V, VI) à la température  $e$  de dissociation du cristal mixte saturé riche en fer.

L'alliage à 98,7 0/0 Cu est magnétique à la température ordinaire, alors que celui à 99 0/0 Cu ne l'est plus; mais à 97,5 0/0 Cu, le magnétisme est si faible que l'on n'a pu déterminer la courbe de transformation magnétique des cristaux mixtes riches en cuivre.

L'examen microscopique fait après attaque par une solution ammoniacale de  $H^2O^2$  confirme les résultats du diagramme: la cassure d'un alliage à 85 0/0 Fe est rouge parce que ce sont les cristaux mixtes riches en cuivre qui se brisent.

(1) Pfeiffer a trouvé que l'on voit encore du cuivre libre dans un alliage à 0,5 0/0 Cu sous un grossissement de 1.500.

## Cuivre-magnésium.

R. SAHMEN, *Zeit. an. Chemie*, LVII, 26-33. (1908.)

Boudouard (1) a déterminé le liquidus et conclu à l'existence de trois combi-

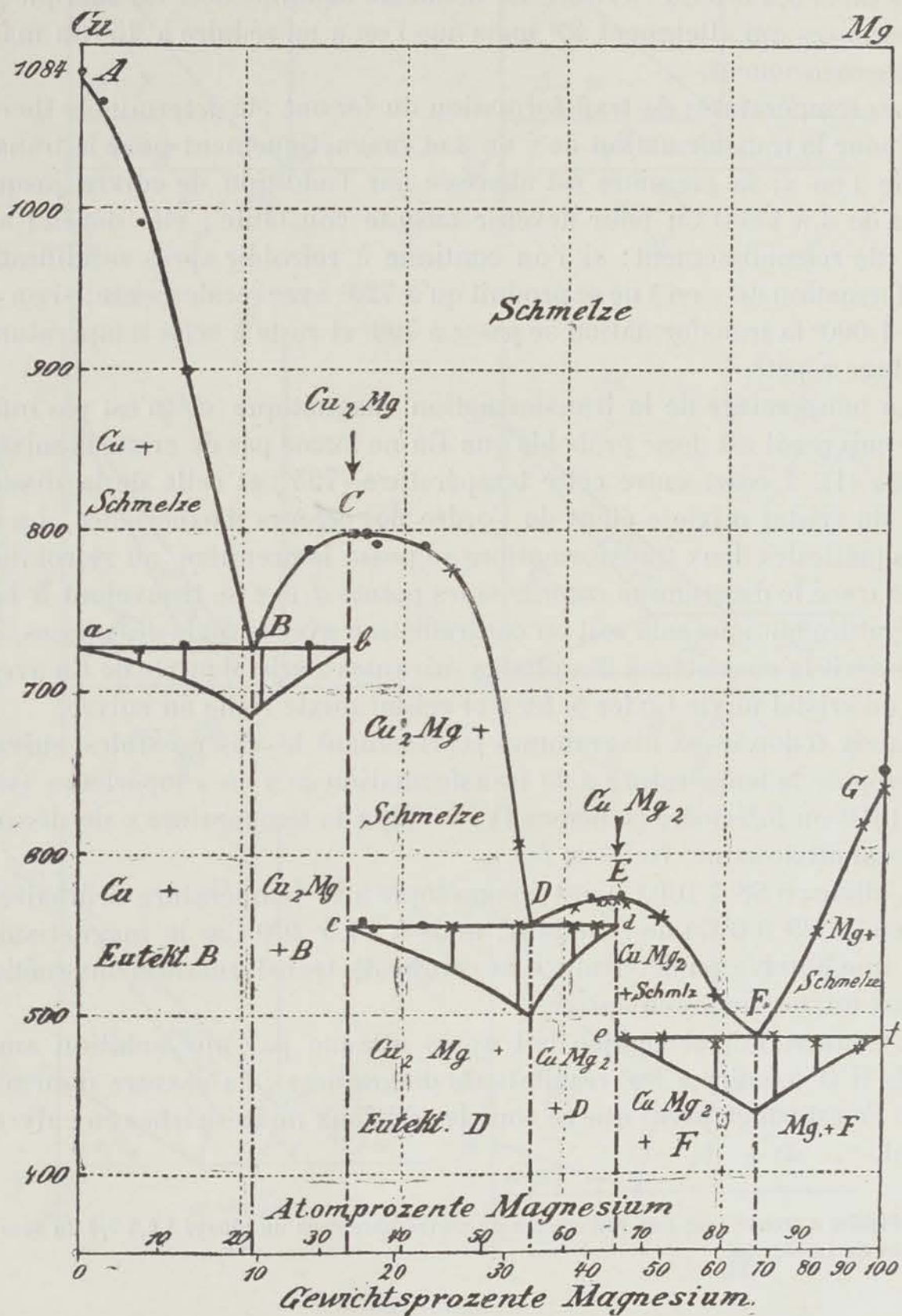


Fig. 7. — Diagramme des alliages Cu-Mg.

(1) C. R., CXXXV, 794, 1903 et *Bull. Soc. Enc.*, CII, 2, 200, 1903.

naisons  $\text{Cu Mg}^2$  (point de fusion  $550^\circ$ ),  $\text{Cu Mg}$  (point de fusion  $585^\circ$ ) et  $\text{Cu}^2 \text{Mg}$  (point de fusion  $940^\circ$ ).

Le diagramme (fig. 7) diffère de celui de Boudouard en ce qu'il n'indique que deux maximums, l'un ( $797^\circ$ ) correspondant à  $\text{Cu}^2 \text{Mg}$  et l'autre ( $570^\circ$ ) correspondant à  $\text{Cu Mg}^2$ . Ces maximums étant très aplatis, la composition de ces composés définis a été déterminée par la considération des durées de solidification des trois eutectiques  $\text{Cu-Cu}^2 \text{Mg}$  (point B : 21,5 at. 0/0 Mg et  $730^\circ$ ),  $\text{Cu}^2 \text{Mg-Cu Mg}^2$  (point D : 56 0/0 at. 0/0 Mg et  $550^\circ$ ) et  $\text{Cu Mg}^2\text{-Mg}$  (point F : 85 0/0 at. Mg et  $485^\circ$ ). Le solidus montre qu'il ne se forme pas de cristaux mixtes.

La position du point eutectique D est difficile à déterminer d'une façon cer-



Fig. 8. — 61,6 at. 0/0 Mg + 38,4 at. 0/0 Cu attaqué par H Cl.  $\times 68$ .

taine, en effet la branche CD descend rapidement, de sorte que les effets thermiques correspondants sont faibles; la branche DE coupe l'horizontale  $e d$  sous un angle très aigu et la proximité de ces deux dernières lignes rend délicate pour cette région l'évaluation de la durée de solidification eutectique.

L'examen micrographique confirme l'établissement du diagramme : il y a lieu de signaler le phénomène, analogue à celui indiqué par Levin à propos des alliages Au Tl (1), de l'existence simultanée (2) de gros cristaux de  $\text{Cu}^2 \text{Mg}$  et  $\text{Cu Mg}^2$  sur le fond d'eutectique formé par ces composés (fig. 8).

Les composés  $\text{Cu}^2 \text{Mg}$  et  $\text{Cu Mg}^2$  sont tous deux très fragiles et ont la couleur du Mg pur; il n'y a donc que les alliages très riches en cuivre qui soient colorés en rouge.

#### Cuivre-manganèse.

S. ZEMCZUZY, S. URASOW et A. RYKOWSKOW, *Zeit. an. Chemie*, LVII, 253-261. (1908.)

Les alliages ont été fondus dans un four à cryptol en protégeant contre l'oxydation par du chlorure de barium fondu; les courbes de refroidissement

(1) Voir *Revue de Métallurgie*, V, 200, avril 1906.

(2) Ce phénomène est identique à celui signalé en 1905 par Giraud (constitution du cuivre oxydé (*Rev. de Mét.*, II, 297, 1905), qui a indiqué que dans le cuivre oxydé on observait, par suite de surfusion, du cuivre, de l'oxydure de cuivre et de l'eutectique cuivre, oxydure de cuivre.

ont été tracées au moyen du pyromètre enregistreur de Kurnakow. On a ainsi obtenu, comme diagramme de solidification, un liquidus et un solidus continus ayant un minimum commun pour 33,5 0/0 atom. Mn et 868° (fig. 9); le commencement de solidification est marqué nettement sur les courbes; il n'en est pas de même de la fin de ce phénomène dont la température n'a pu être déterminée qu'approximativement et en la corrigeant comme l'a indiqué Tammann (1).

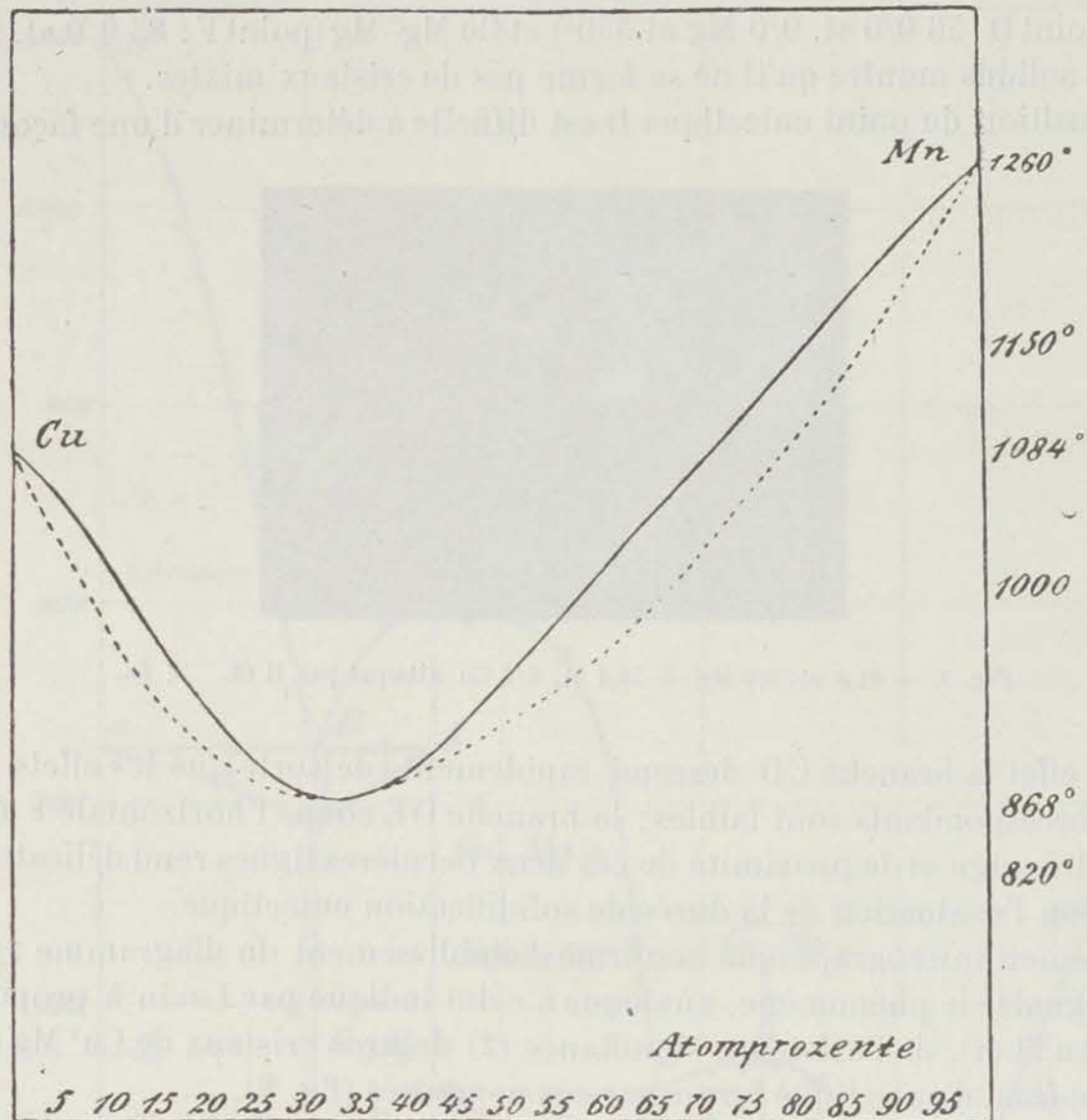


Fig. 9. — Diagramme des alliages Cu-Mn.

Les deux métaux forment donc une série continue de cristaux mixtes; ce fait est vérifié par la courbe de conductibilité électrique tracée par Feussner et Lindeck (2). Cette dernière affecte une forme continue avec un maximum aplati pour environ 33 0/0 at. Mn.

Les fig. 10 et 11 montrent deux micrographies d'un alliage 85,5 at. 0/0 Cu, dans la première, on voit des arborescences blanches à contours indécis formées par la solution solide riche en cuivre; la deuxième montre la ligne de séparation de deux polyèdres de la solution solide qui se comportent différem-

(1) Voir *Rev. de Mét.*, IV, 867, 1907.

(2) *Abhandl. d. phys.-tech. Reichanstalt*, II, 501, 1895.

ment sous l'action du réactif d'attaque (solution de chlorure de fer acidifiée par l'acide chlorhydrique); ce phénomène a été déjà signalé, en particulier pour les solutions solides formées par Ag et Mg et par Cu et Sb (Baykow).

Quant aux alliages riches en Mn, on voit également que le refroidissement a été trop rapide pour obtenir une complète homogénéité.

A 33,5 atom. 0/0 Mn on observe une structure complètement homogène, ce



Fig. 10. — 87,5 0/0 atom. Cu  $\times$  100.

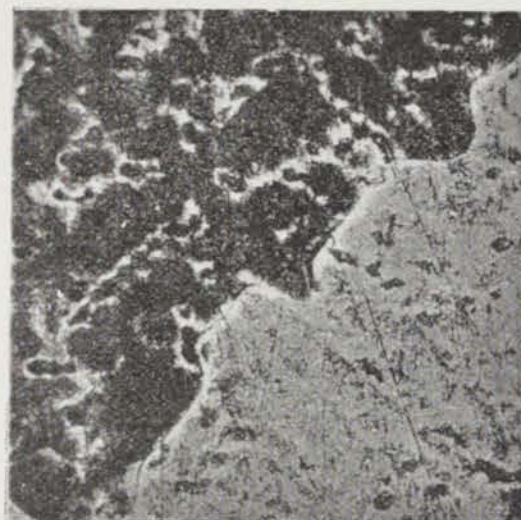


Fig. 11. — 87,5 0/0 atom. Cu  $\times$  100

qui devait arriver forcément, car on se trouve au minimum commun des deux courbes de solidification.

Les résultats différents obtenus par Wologdine (1) dans l'étude de ces alliages et notamment l'existence du maximum correspondant à Mn<sup>1</sup>Cu seraient dus à l'emploi d'une couche de charbon de bois pour préserver les alliages de l'oxydation à la fusion, ce qui aurait produit une carburation du Mn. Ce qui semblerait confirmer cette hypothèse, c'est le fait signalé par Wologdine que les alliages de 78 à 100 0/0 Mn se réduisent en poussière à l'air, alors que ceux préparés par fusion dans l'hydrogène sec ou sous le chlorure de barium restent inaltérés.

### Cuivre-manganèse.

R. SAHMEN, *Zeit. an. Chemie*, LVII, 20-26. (1908.)

Ce travail vérifie les conclusions du précédent en ce qui concerne l'existence d'une série continue de cristaux mixtes avec point de fusion minimum vers 66,5 atom. 0/0 (69,7 0/0 en poids) de Cu; les deux liquidus présentent un accord satisfaisant mais la forme des deux solidus diffère (comparer la fig. 12 avec la fig. 9).

Les alliages, d'un volume de 2,8 cm<sup>3</sup>, ont été fondus dans une atmosphère d'hydrogène; le tracé des courbes de refroidissement a été rendu difficile, d'une

(1) *Rev. de Mét.*, IV, 25, 1907.

part, par l'attaque du tube protecteur en porcelaine par le manganèse et d'autre part, par la viscosité des alliages liquides et la présence de cavités empêchant le contact intime du thermo-élément avec les métaux.

Comme l'a montré l'examen micrographique, la courbe A à B n'est pas la véritable limite du domaine des cristaux mixtes; elle indique à quelle température, pour une vitesse de refroidissement de 0,8 à 1° par seconde, la solidifica-

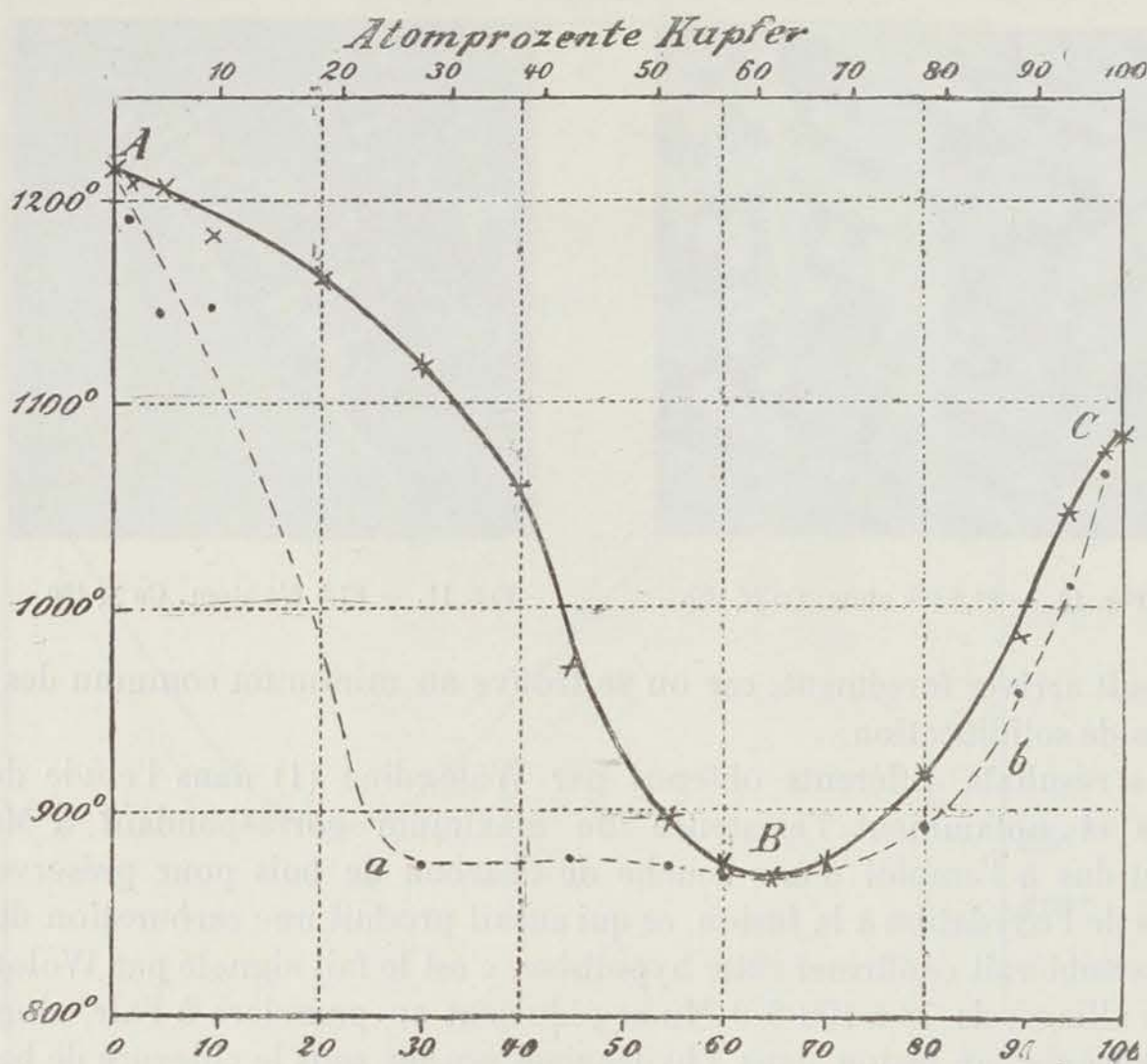


Fig. 12. — Diagramme des alliages Cu-Mn.

tion est terminée. On n'a pu refroidir plus lentement à cause de l'attaque de la porcelaine par le manganèse.

La fin de solidification est souvent peu marquée sur les courbes de refroidissement sauf pour les alliages entre 30 et 50 0/0 pour lesquels elle est indiquée par une brisure nette en raison de l'allure du diagramme dans cette région.

Jusqu'à 65 0/0 Cu, après solidification, les surfaces polies attaquées par l'acide sulfurique montrent une structure non homogène (sauf pour l'alliage à 65 0/0 correspondant au minimum) mais qui devient homogène après recuit. Au delà de 65 0/0 Cu après attaque électrolytique par l'acide sulfurique dilué, les alliages sont assez homogènes et la courbe B/C doit être assez voisine de la courbe d'équilibre.

La dureté décroît avec la teneur en manganèse et les alliages sont de couleur grise de 0 à 80 0/0 cuivre, au delà ils passent au jaune.

A la température ordinaire tous ces alliages sont non magnétiques.

### Cuivre-nickel.

W. GUERTLER et G. TAMMANN, *Zeit. an. Chemie*, LVII, 25-29. (1908.)

Le diagramme (fig. 13) se compose des courbes de solidification déterminées

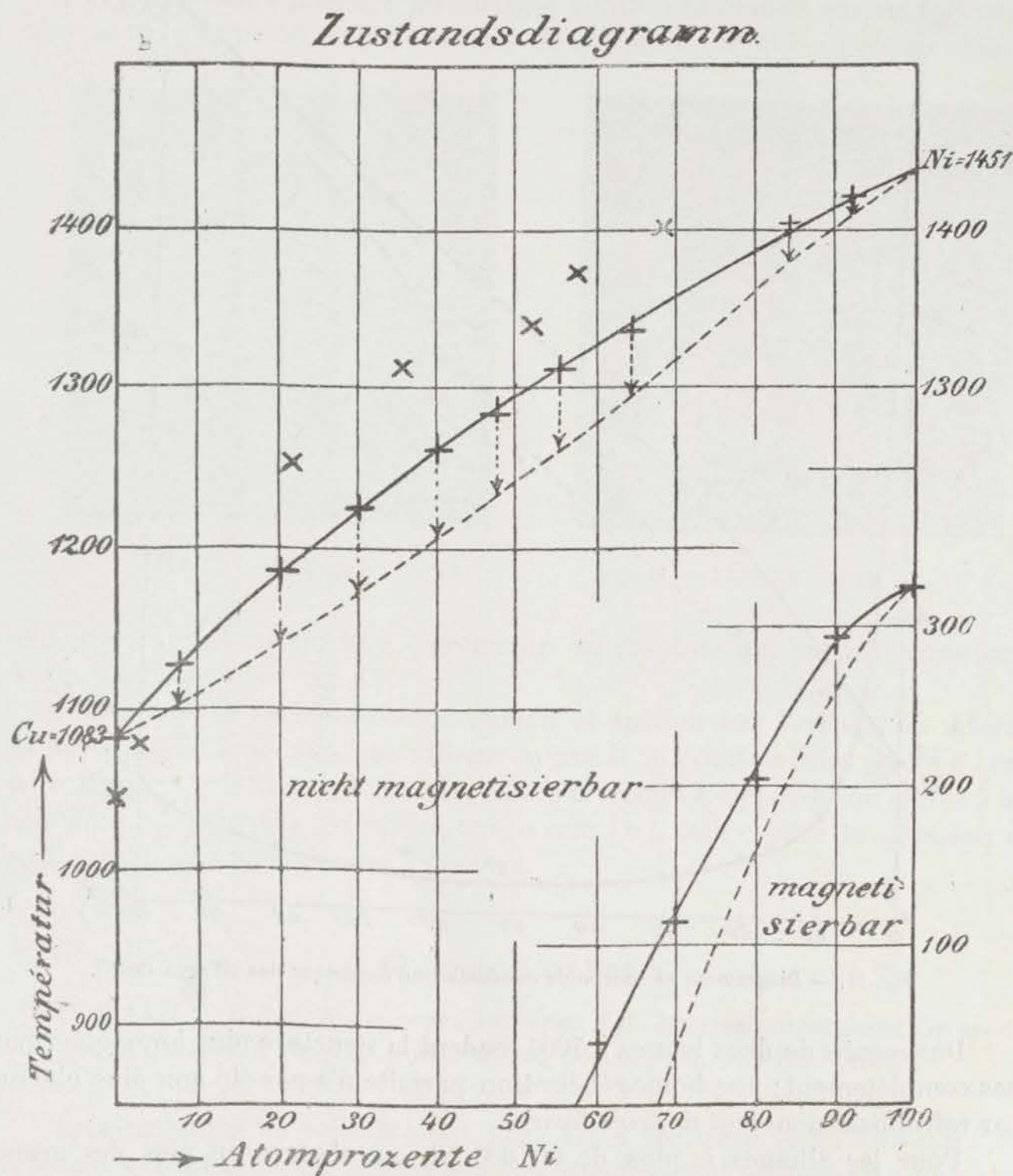


Fig. 13 — Diagramme des alliages Cu-Ni.

par la moyenne des observations faites à l'échauffement et au refroidissement, et

des courbes de transformation magnétique; cette dernière transformation n'ayant pas été étudiée thermiquement, on a fait des déterminations magnétiques qualitatives à l'échauffement et au refroidissement qui ont permis de tracer la courbe de commencement de transformation.

On n'arrive pas par trempe au-dessus de cette dernière courbe à faire disparaître le magnétisme mais seulement à l'atténuer.

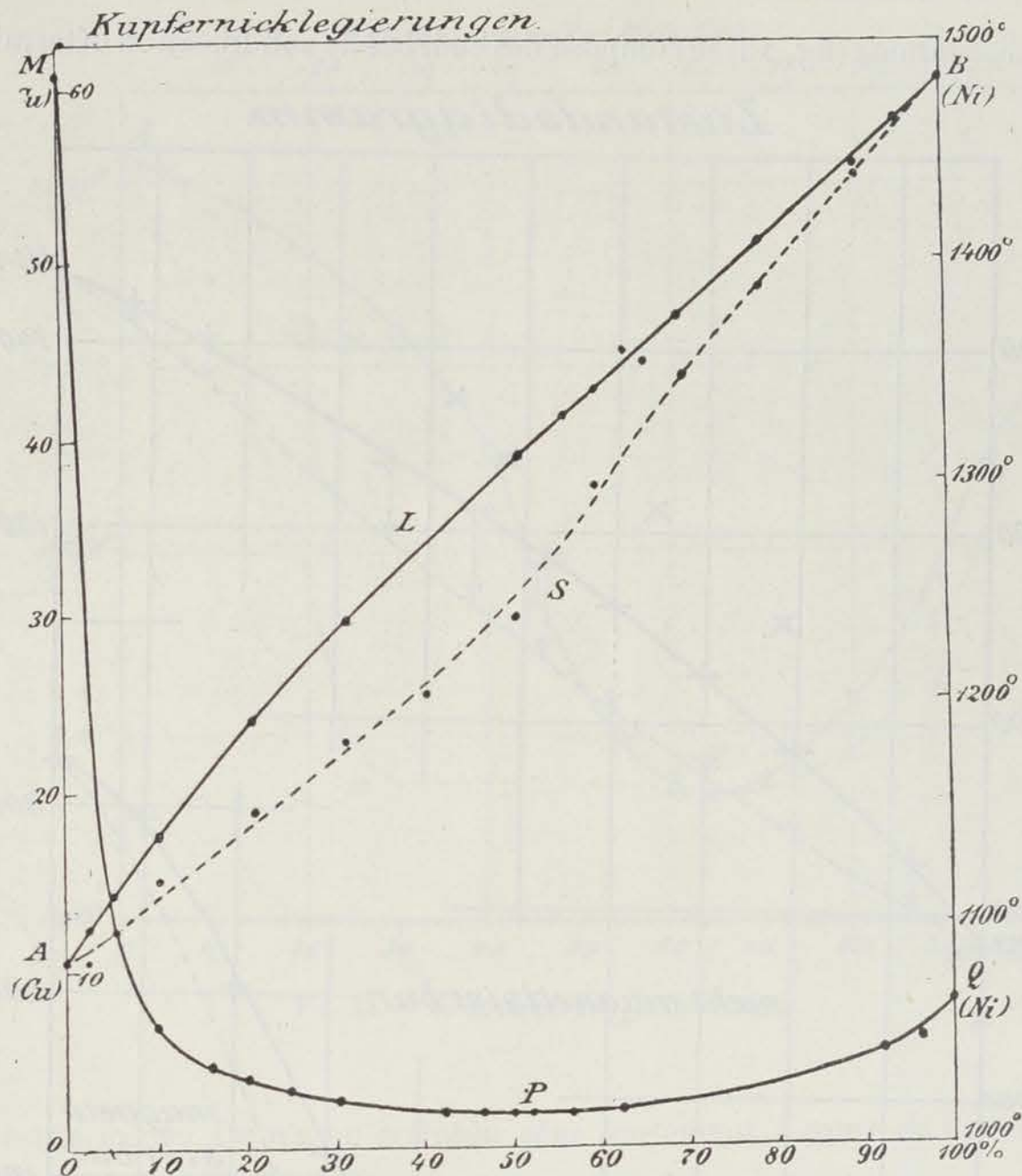


Fig. 14. — Diagramme et courbe de conductibilité électrique des alliages Cu-Ni.

Des recuits de deux heures à 700° rendent la structure plus homogène mais pas complètement; une homogénéisation parfaite n'a pas été non plus obtenue par refroidissement lent de trois heures.

Pour les alliages à plus de 60 0/0 Ni on observe en plus des grands polyèdres (qui ont de 0,3 à 1 mm. pour 90 0/0 Ni) de petits polyèdres qui sont probablement dus à la transformation magnétique.



### Cuivre-nickel.

N. S. KURNAKOW et S. F. ZEMCZUZYNY, *Zeit. an. Chemie*, LIV, 151-158. (1907.)

Les résultats sont conformes à ceux de l'étude précédente comme le montre la figure 14 sur laquelle est indiquée en outre des courbes de solidification la courbe de conductibilité électrique MPQ.

A la fusion, on a préservé les alliages contre l'oxydation par du charbon de bois et on a opéré dans des creusets de graphite, ce qui a produit dans les

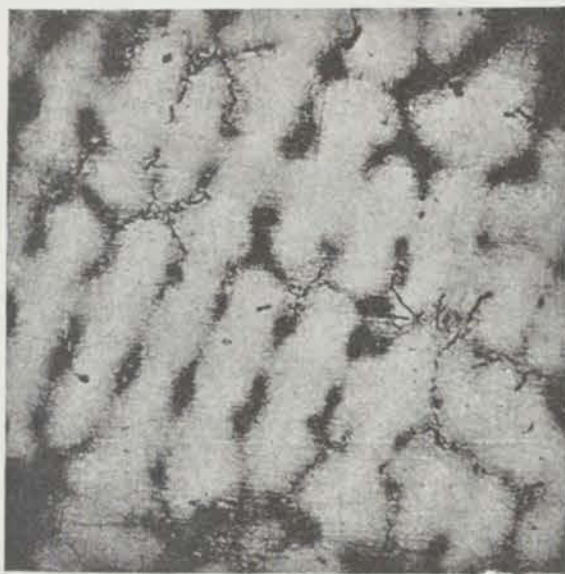


Fig. 15. — 66,07 0/0 Ni  $\times 60$ .

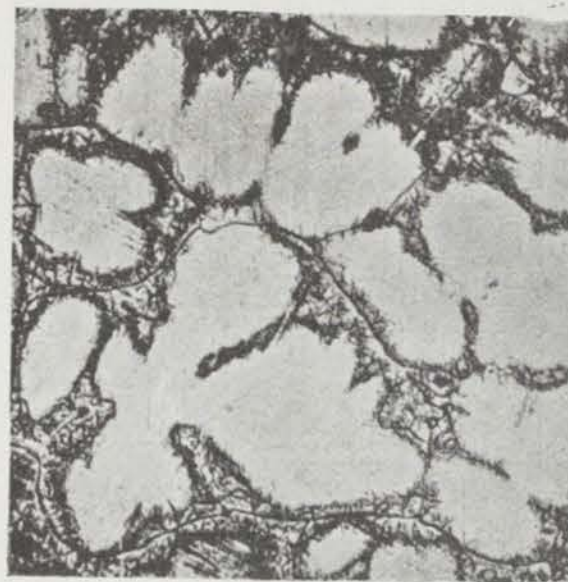


Fig. 16. — 50,35 0/0  $\times 60$ .

alliages riches en nickel une ségrégation de graphite qui apparaît sous forme de fines lignes noires (fig. 15).

Par attaque à l'acide azotique étendu et surtout par l'emploi du chlorure de fer la non-homogénéité des alliages apparaît au point de faire croire à l'existence de deux solutions solides (fig. 16). Par recuit à 800-900°, on arrive à une complète homogénéité en même temps que l'on fait croître la grosseur des grains qui deviennent visibles à l'œil nu.

### Cuivre-phosphore.

E. HEYN et O. BAUER, *Mitteilungen aus dem. Kgl. Materialprüfungsamt Gross-Lichterfelde*, 93, (1906), et *Zeit. an. Chemie*, LII, 129-151. (1907.)

Le diagramme de solidification (fig. 17) a été tracé jusqu'à 15 0/0 P par l'étude des courbes de refroidissement, les alliages étant obtenus en ajoutant au phosphore de cuivre à 15 0/0 P des quantités convenables de cuivre et les teneurs en P ont été déterminées par l'analyse. On observe une ligne eutectique à 707° et un point eutectique vers 8,25 0/0 P, les extrémités de cette ligne ont

été déterminées par voie micrographique; après attaque par la solution ammoniacale de chlorure cuivreux, les alliages à haute teneur en cuivre (voir fig. 18 0,75 0/0 P) montrent l'eutectique  $\delta$  entouré d'un halo clair  $\varepsilon'$  dans une masse sombre constituée par des cristaux mixtes  $\varepsilon$  renfermant environ 0,175 0/0 P, cette teneur, déterminée par la disparition de l'eutectique  $\delta$ , fixe le point E du diagramme; la disparition de l'eutectique s'observe d'autre part à 14 0/0 P, (point F) ce qui correspondrait à  $\text{Cu}_3\text{P}$  (14,1 0/0 P) ce corps est désigné sur les micrographies par  $\varphi$  et les cristaux mixtes plus riches en P par  $\gamma$ .

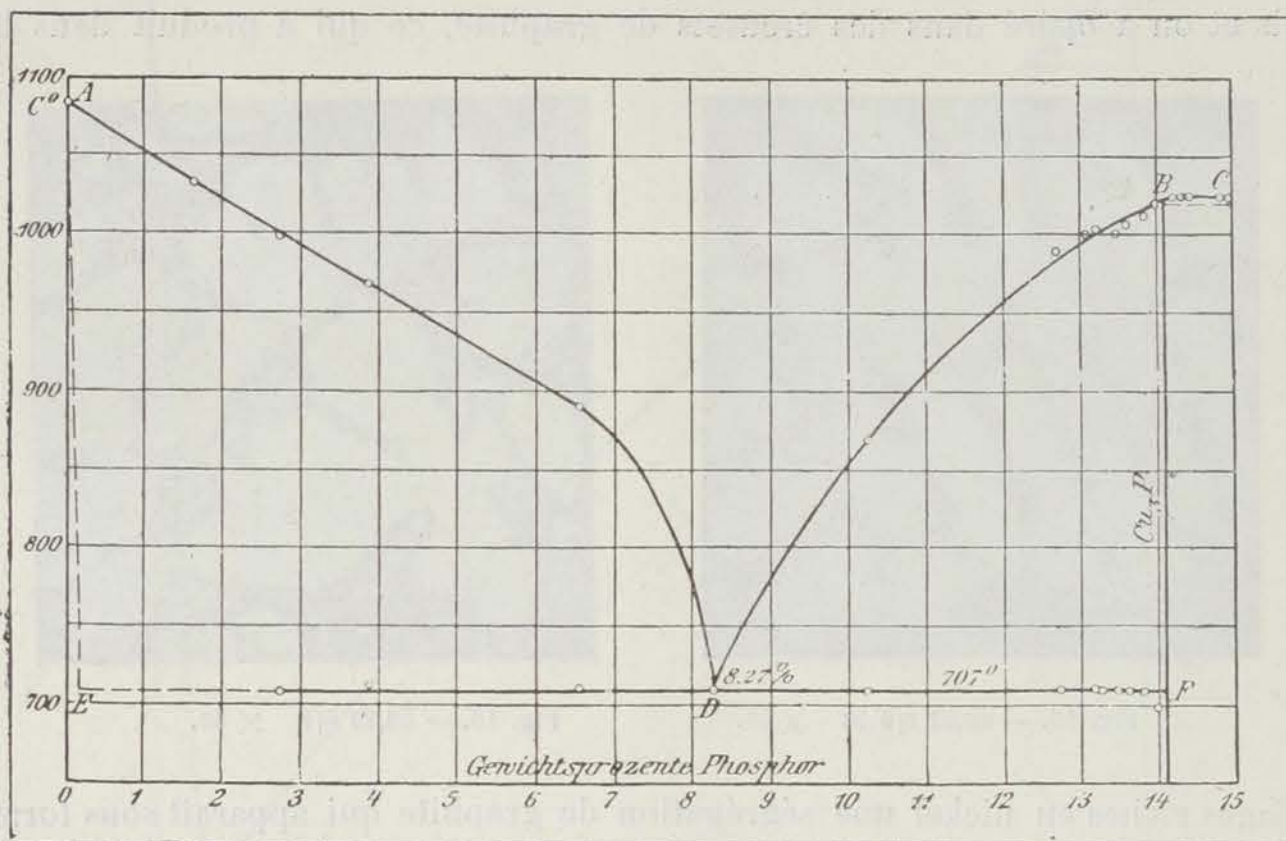


Fig. 17. — Diagramme de solidification.

La teneur en P de l'eutectique a été précisée par la micrographie et fixée à environ 8,16 0/0 P par des analyses dans un alliage renfermant les trois zones  $\delta + \varepsilon$ ,  $\delta$  et  $\delta + \varphi$  dont les trois figures (19, 20, 21) représentent l'aspect caractéristique, malgré cette observation de trois zones; il y a miscibilité complète à l'état liquide comme l'ont montré des prélèvements faits dans un alliage maintenu à 1.000° pendant trois quarts d'heure.

Pour vérifier que le constituant  $\varphi$  était bien le composé  $\text{Cu}_3\text{P}$ , on a mesuré la densité des alliages Cu-P et leurs différences de tension électrique par rapport au cuivre dans une solution normale de sulfate de cuivre; les résultats sont donnés par les figures 22 et 23.

À 14,10/0 P la tension électrique subit un brusque abaissement de  $b$  en  $c$ ; de  $a$  en  $b$  on a affaire à un mélange mécanique des cristaux mixtes  $\varphi$  et du composé  $\text{Cu}_3\text{P}$ ; de  $c$  en  $d$  et au-delà à des cristaux mixtes  $\gamma$  formés du composé  $\text{Cu}_3\text{P}$  et d'un autre composé probablement  $\text{Cu}^3\text{P}^2$ .



Fig. 18. — 0,75 0/0 P trempé vers 710° dans l'eau  $\times 350$ .

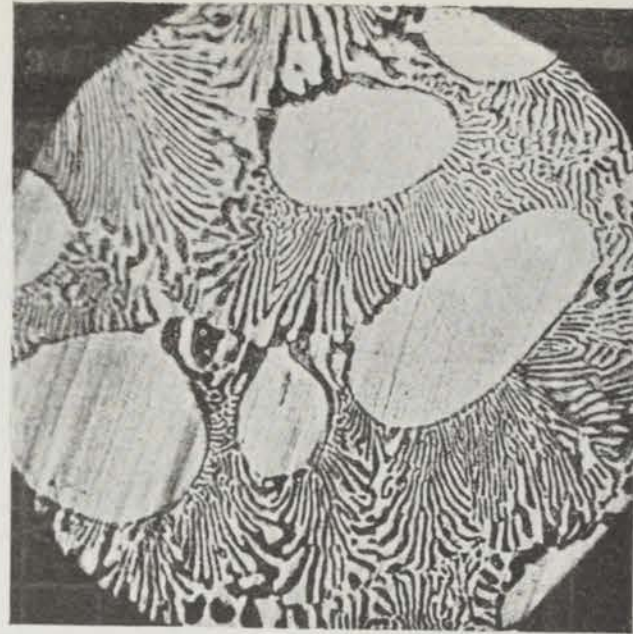


Fig. 19. — 9,06 0/0 P cristaux de phosphore dans l'eutectique.

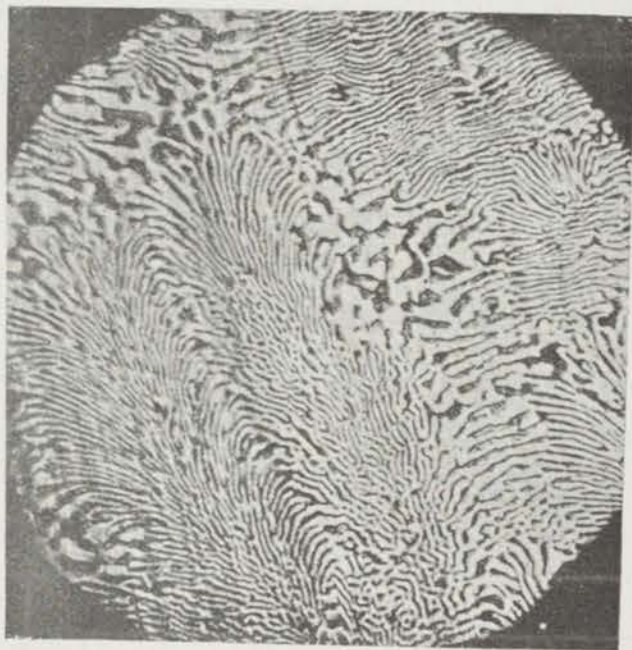


Fig. 20. — 8,20 0/0 P eutectique.

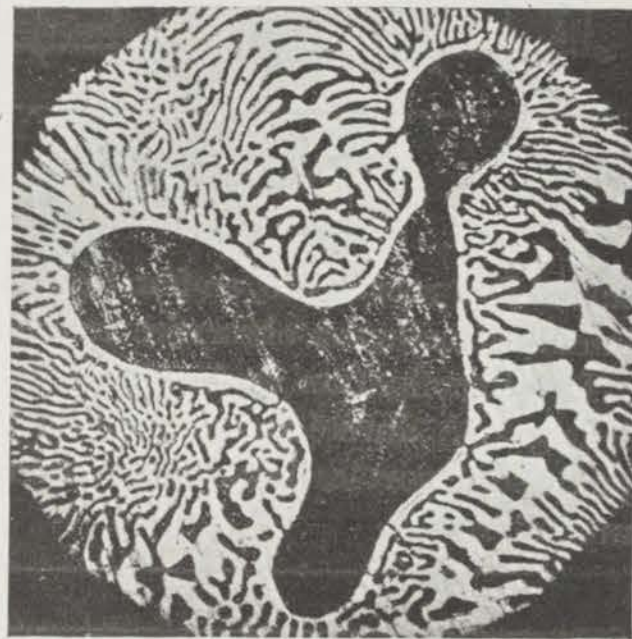


Fig. 21. — 7,25 0/0 P cristaux riches en cuivre entourés d'eutectique.

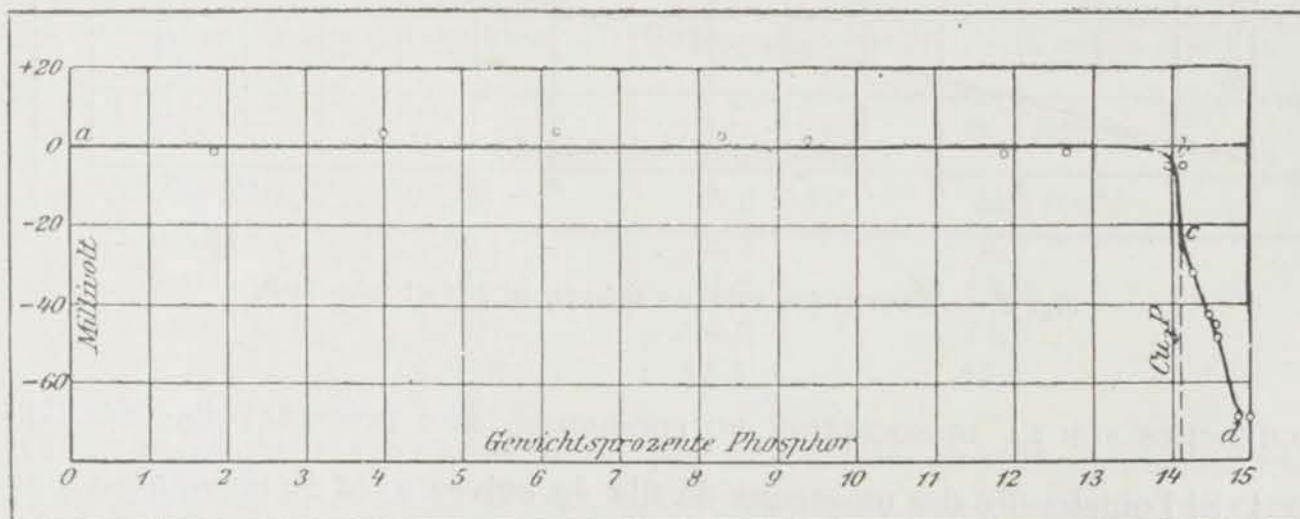


Fig. 22. — Courbe des différences de tension électrique des alliages Cu-P mesurées par rapport au cuivre dans une solution normale de  $SO^4 Cu$ .

Les courbes des densités (fig. 23) et des volumes spécifiques (fig. 24) permettent également de conclure en faveur du composé  $\text{Cu}_3\text{P}$ ; il y a lieu de remarquer que les courbes obtenues s'écartent de la ligne droite; il en est de

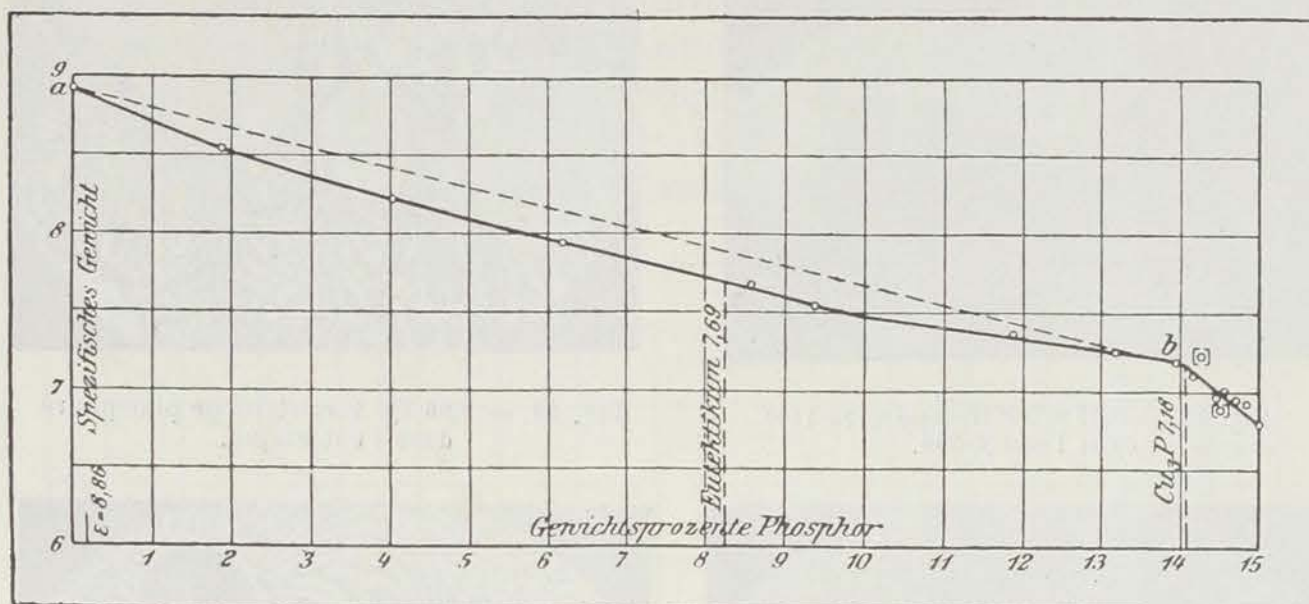


Fig. 23. — Courbe des densités des alliages Cu-P.

même si l'on représente, en fonction de la teneur en P, la variation des aires des éléments structuraux observées au microscope (fig. 25).

La détermination de la dureté de ces alliages avec l'appareil Martens fait voir la grande dureté du composé  $\text{Cu}_3\text{P}$ , ainsi qu'il ressort de la figure 26 dans laquelle sont portées les valeurs correspondantes du fer et de l'acier à outil rempé et recuit.

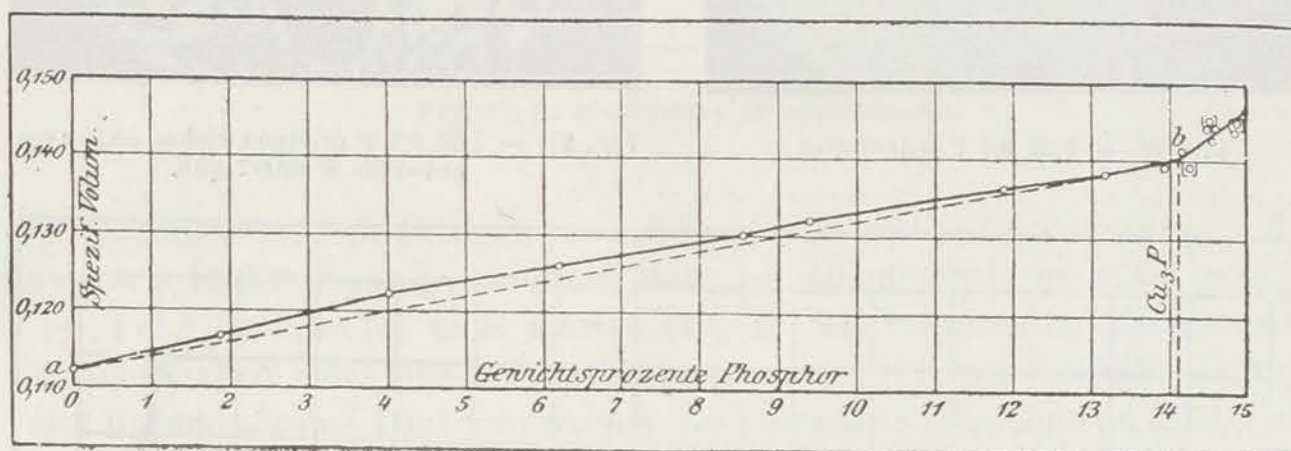


Fig. 24. — Courbe des volumes spécifiques des alliages Cu-P.

#### RECHERCHES SUR LA DISSOCIATION DU PHOSPHURE AUX TEMPÉRATURES ÉLEVÉES.

1° Si l'on chauffe des morceaux de fils de cuivre avec du phosphore rouge sous une couche de charbon de bois, on observe qu'ils sont transformés à la surface, laquelle est composée d'un constituant gris d'argent  $b_1$ , et d'un corps gris foncé  $b_2$ , ce dernier se décompose rapidement à l'air en formant des



la faute en est à la difficulté de maintenir invariable la température de 800°; la combustion du phosphore mis en liberté occasionnant une élévation notable de température, il peut se produire un état d'équilibre correspondant à une tempé-

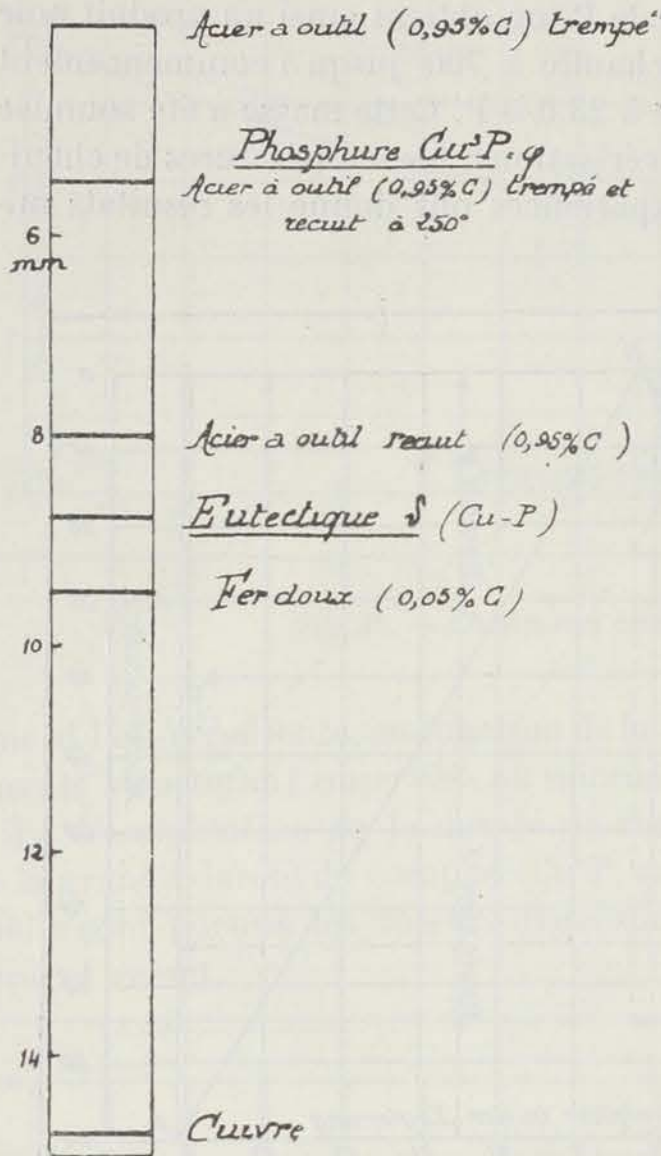


Fig. 26.

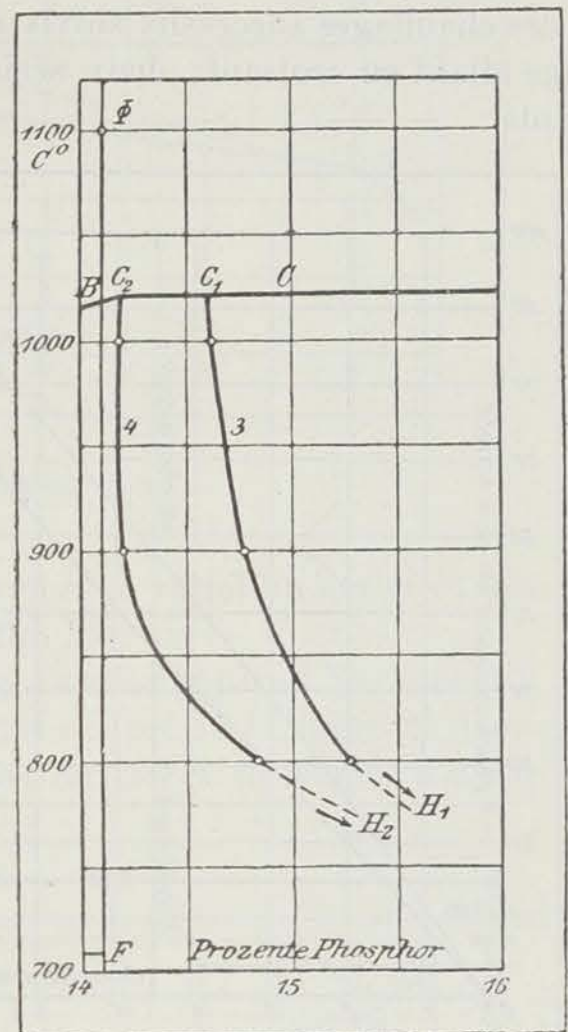


Fig. 27.

rature plus élevée. Si le chauffage et la fusion de Cu et de P s'effectuent plus rapidement que dans ces expériences, il peut arriver que les alliages n'aban-

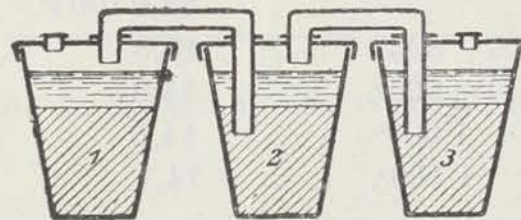


Fig. 28.

donnent pas le phosphore complètement jusqu'à l'état d'équilibre et alors le point C, ou C<sub>1</sub> recule plus loin, à droite, par exemple, jusqu'en C à 15 0/0 P environ. Jusqu'où arrive-t-on comme teneur en P? Cela dépend de la vitesse d

la fusion de la durée du surchauffage et aussi de la durée du refroidissement jusqu'au point de solidification.

Les auteurs proposent, pour obtenir des phosphures de cuivre à plus de 20 0/0 P une saturation méthodique du cuivre par le phosphore en plaçant des rognures de cuivre avec du phosphore rouge sous une couche de charbon de bois dans des creusets fermés par des couvercles et reliés par des tubes d'argile (fig. 28). Le phosphore qui se dégage du creuset le plus fortement chauffé était

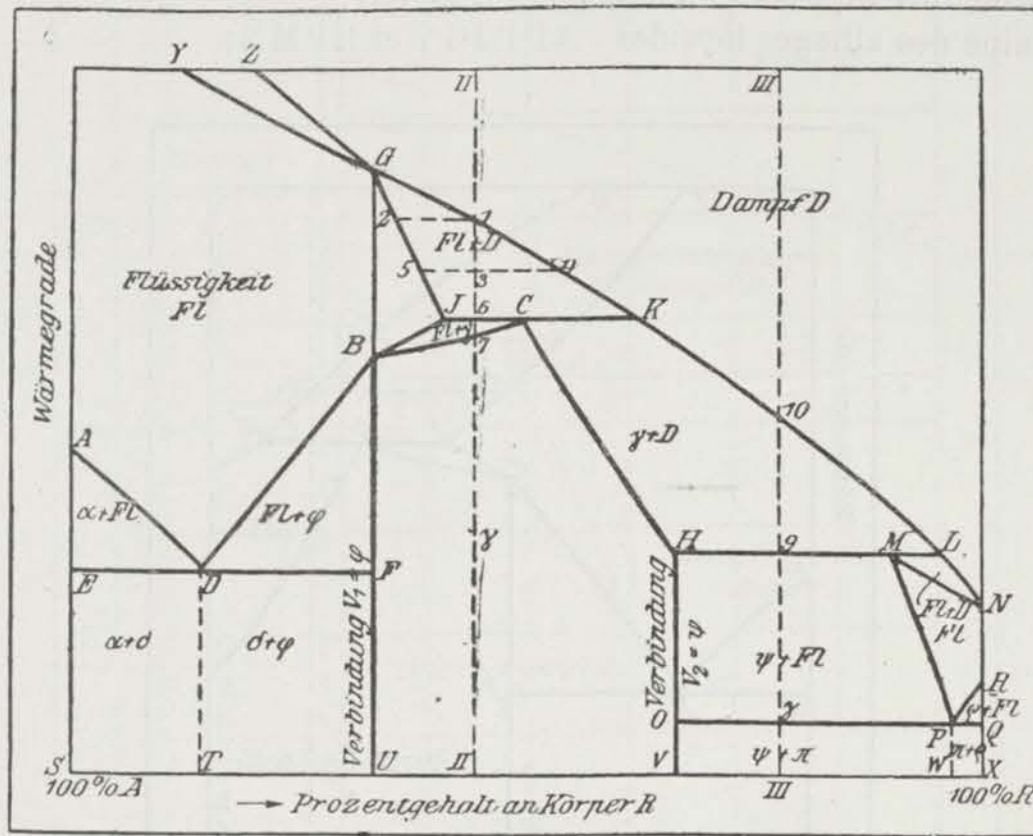


Fig. 29.

Wärmegrade = température.  
D = Dampf = vapeur.

Fl = Flüssigkeit = liquide.  
Verbindung = combinaison.

Prozentsgehalt an Körper R = Teneur 0/0 du corps R.

absorbé dans les creusets plus froids et on enlève chaque creuset dès qu'il ne dégage plus de phosphore.

Les phosphures de cuivre obtenus ainsi se présentent sous forme de masses noires friables que l'on peut utiliser comme agents de désoxydation.

INTERPRÉTATION DU DIAGRAMME DE B A C.

Les alliages à plus de 14,1 0/0 P se dissociant déjà en vapeurs au-dessous du point de fusion du phosphore, on se trouve dans le cas où le diagramme de solidification est coupé par le diagramme de vaporisation, c'est-à-dire par celui qui représente les conditions d'équilibre entre les alliages fluides et leurs vapeurs.

Pour expliquer un pareil cas, considérons deux corps A et R, formant deux composés définis  $V_1 = \varphi$  et  $V_2 = \psi$ ; A et  $V_1$  donnent une série d'alliages avec

point eutectique de même que  $V_2$  et R; les deux composés  $V_1$  et  $V_2$  forment en toutes proportions des cristaux mixtes homogènes  $\gamma$ . Soit G le point d'ébullition du composé  $V_1$ , par contre le composé  $V_2$  ne bout pas sans être décomposé. On obtient alors le diagramme figure 29 qui correspond en somme aux alliages cuivre-phosphore en le considérant au point de vue qualitatif et non quantitatif; la surface du diagramme est partagée en régions que l'on peut classer de la façon suivante :

Domaine des vapeurs : au-dessus de ZGKLN;

Domaine des alliages liquides : ADBJGY et RPMN;

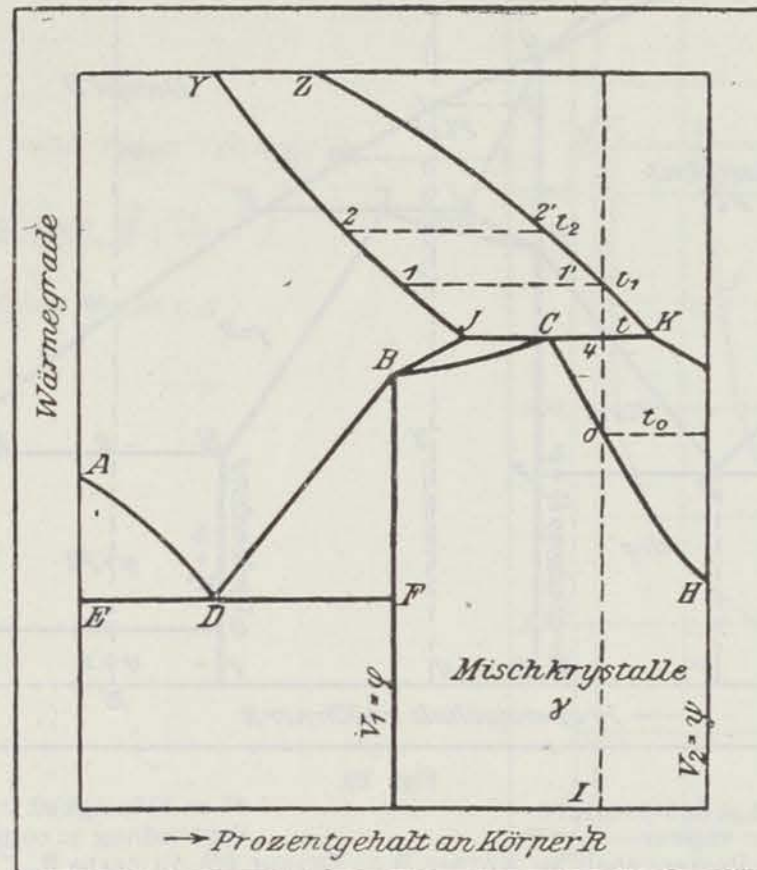


Fig. 30.

Domaine des alliages solides : EFBCHOQXSE;

Domaine des alliages liquides en équilibre avec les vapeurs : YGZ; GJCKG; MLN;

Domaine des alliages solides en équilibre avec les vapeurs : CKL'H;

Domaine des alliages liquides et solides en équilibre eux : ADBFA; BJC; HMPRQO.

Bien entendu ceci suppose que la pression reste la pression atmosphérique et que les vapeurs formées sont forcées de rester en contact avec les phases solides et liquides.

Voyons ce qui se passe pendant le refroidissement d'un alliage dont la composition correspond à la verticale II : complètement en vapeur au-dessus du point I, il commence à se condenser à partir de ce point un liquide de composition 2; à la température 3, par exemple, la composition du liquide et de la



vapeur qui coexistent est donnée par les points 5 et 4; en 6 la température reste stationnaire jusqu'à disparition de la phase vapeur K et pendant qu'il se forme des cristaux mixtes C; puis la solidification se continue par dépôt progressif de cristaux mixtes jusqu'à la température 7 où tout est solidifié. Les phénomènes se reproduisent dans l'ordre inverse si l'on chauffe progressivement l'alliage solide.

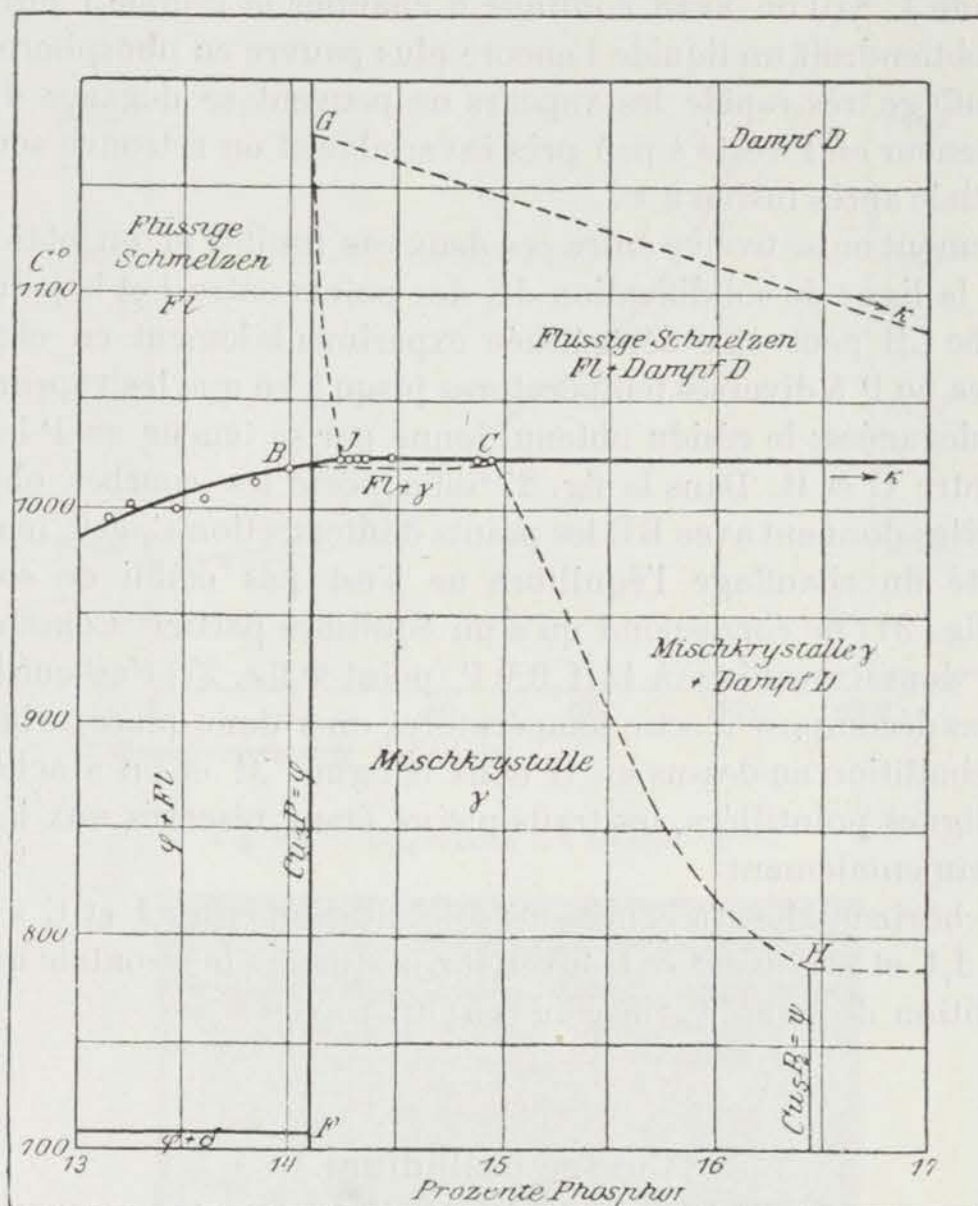


Fig. 31.

Le chauffage d'un alliage de composition III donne lieu aux transformations suivantes : au-dessus de la ligne eutectique OQ et au-dessous de 9 on a du liquide et le composé solide  $N_2 = \psi$ ; en 9 la température reste constante pendant que le liquide de composition M disparaît et qu'il se forme des vapeurs de composition L; le liquide étant épuisé, la température croît pendant que la composition du solide (cristaux mixtes  $\gamma$ ) et de la vapeur se modifie suivant les lignes HC et LK. La quantité de cristaux mixtes  $\gamma$  diminue jusqu'en 10 ou tout est complètement à l'état de vapeur.

Si l'on suppose maintenant que les vapeurs formées se dégagent et que l'on considère un alliage de composition I (fig. 30), ce dernier qui est constitué de

cristaux mixtes  $\gamma$  commence à émettre des vapeurs à  $t^{\circ}$ ; celles-ci se dégagent, la composition des cristaux mixtes se modifie, la température s'élevant progressivement, de  $o$  vers  $c$  à condition que l'échauffement soit assez lent pour que l'équilibre soit atteint à chaque température. A  $t^{\circ}$  les cristaux mixtes se transforment en un liquide J et en vapeur K, celle-ci s'échappe et il ne reste finalement que le liquide J; si l'on fait alors solidifier, l'alliage obtenu a pour teneur en phosphore celle du liquide J. Si l'on avait continué à chauffer le liquide J jusqu'à  $t^{\circ}$ , par exemple on obtiendrait un liquide I encore plus pauvre en phosphore.

Par chauffage très rapide les vapeurs ne peuvent se dégager d'une façon sensible; la teneur en P reste à peu près invariable et on retrouve sensiblement la teneur initiale après fusion à  $t^{\circ}$ .

Pratiquement on se trouve entre ces deux cas limites et on obtient comme extrémité de la ligne de solidification JK des points entre J et le point H.

La courbe CH peut être déterminée expérimentalement en chauffant des alliages riches en P à diverses températures jusqu'à ce que les vapeurs se soient entièrement dégagées; le résidu obtenu donne par sa teneur en P les abscisses des points entre C et H. Dans la fig. 27 on a porté les courbes obtenues par expérience, elles donnent avec BC les points d'intersection  $C_1$  et  $C_2$ , mais par suite de la rapidité du chauffage l'équilibre ne s'est pas établi de sorte que la courbe CH (fig. 31) ne correspond qu'à un équilibre partiel. Comme le chauffage à  $1.100^{\circ}$  donne un alliage à 14,1 0/0 P (point  $\Phi$  fig. 27) c'est que le composé  $Cu^2P$  n'est pas décomposé à cette température; on a donc placé arbitrairement son point d'ébullition au-dessus en G dans la figure 31 et on a achevé le diagramme en lignes pointillées, les traits pleins étant réservés aux lignes déterminées expérimentalement.

Le tracé horizontal de la courbe de solidification entre J et C s'explique à présent; car J, C et K doivent se trouver sur une même horizontale qui donne le point d'ébullition du liquide saturé de cristaux mixtes.

### Cuivre-palladium.

RUDOLF RUER, *Zeit. an. Chemie*, LI, 223-230. (1906.)

On a adopté  $1.541^{\circ}$  comme point de fusion du Pd conformément aux déterminations de Nernst et Wartenberg ( $1.535^{\circ}$  d'après Holborn et Henning) ce qui conduit à prendre  $1.451^{\circ}$  comme point de fusion du nickel au lieu de  $1.484^{\circ}$ , chiffre trouvé par Holborn et Day.

L'étude thermique des alliages Cu-Pd montre qu'on se trouve en présence d'une série continue de cristaux mixtes (fig. 32); la détermination des températures de début de solidification a été gênée par des recalescences qu'un brassage énergique des métaux en fusion n'a pu complètement empêcher; ainsi, on a pris la moyenne des températures relevées sur les courbes de refroidissement et d'échauffement.

L'examen micrographique, après attaque à l'acide azotique étendu, semble confirmer le diagramme; cependant les alliages à 30-70 0/0 Pd montrent après

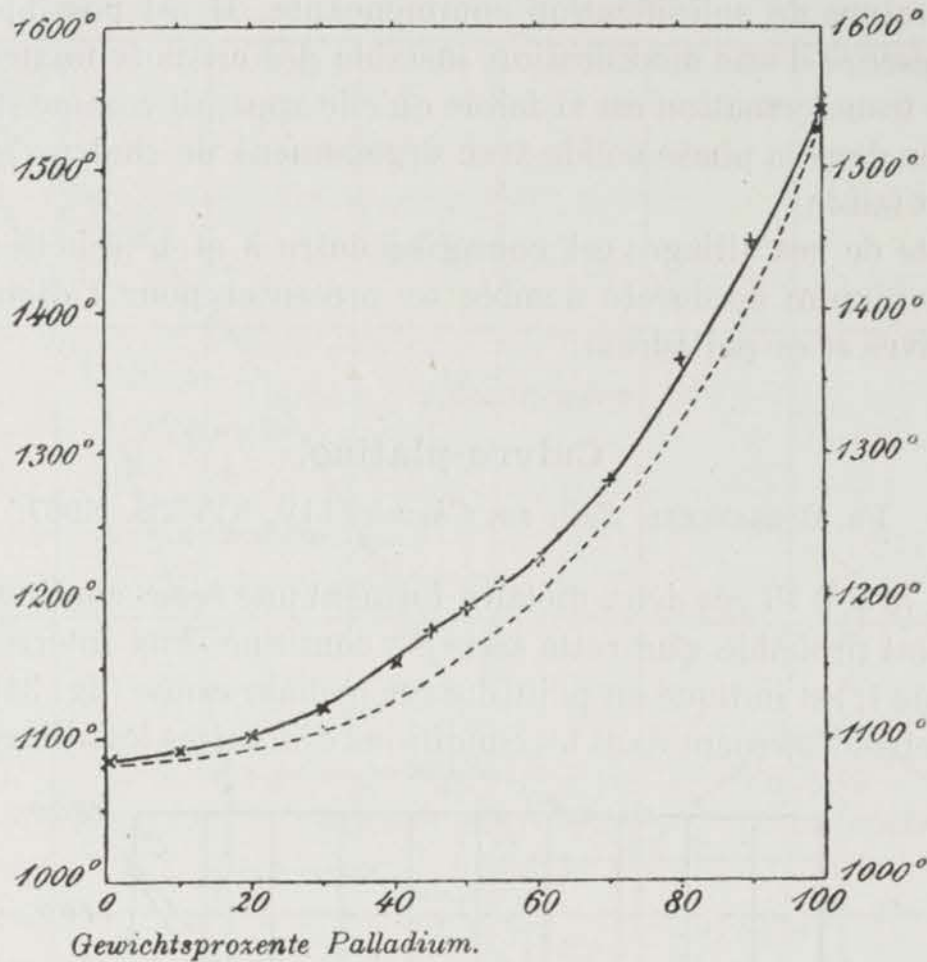


Fig. 32. — Diagramme des alliages Cu-Pd.

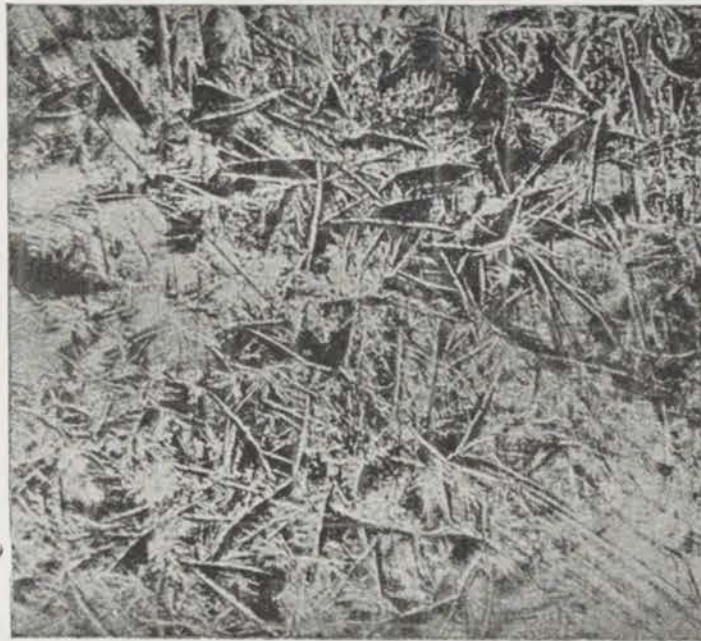


Fig. 33. — 30 0/0 Cu + 70 0/0 Pd, attaqué par l'eau régale étendue, puis repoli  $\times 70$ .

attaque à l'eau régale diluée des cristaux aciculaires rayonnants (fig. 33) en proportion variable mais ne dépassant pas 10 0/0. La quantité de cet élément structural n'est pas augmentée par un séjour de deux heures à 1.500° (ce qui devrait

avoir lieu si on se trouvait en présence d'un composé avec vitesse de formation très faible) ni diminué par recuit de deux heures à  $1.180^{\circ}$  c'est-à-dire au-dessous de la température de solidification commençante. Il est possible que l'on se trouve en présence d'une modification instable des cristaux mixtes Cu-Pd dont la vitesse de transformation est si faible qu'elle apparaît comme stable, ou bien d'une réaction dans la phase solide avec dégagement de chaleur correspondant extrêmement faible.

La dureté de ces alliages est comprise entre 3 et 4 (échelle de dureté de Mohs) le maximum de dureté semble se présenter pour l'alliage en parties égales de cuivre et de palladium.

### Cuivre-platine.

FR. DOERENCKEL, *Zeit. an. Chemie*, LIV, 335-338. (1907.)

Jusqu'à 70 0/0 Pt ces deux métaux forment une série continue de cristaux mixtes et il est probable que cette série se continue sans interruption jusqu'à Pt pur comme il est indiqué en pointillé sur le diagramme (fig. 34).

Après refroidissement dans les conditions ordinaires les alliages ne sont pas

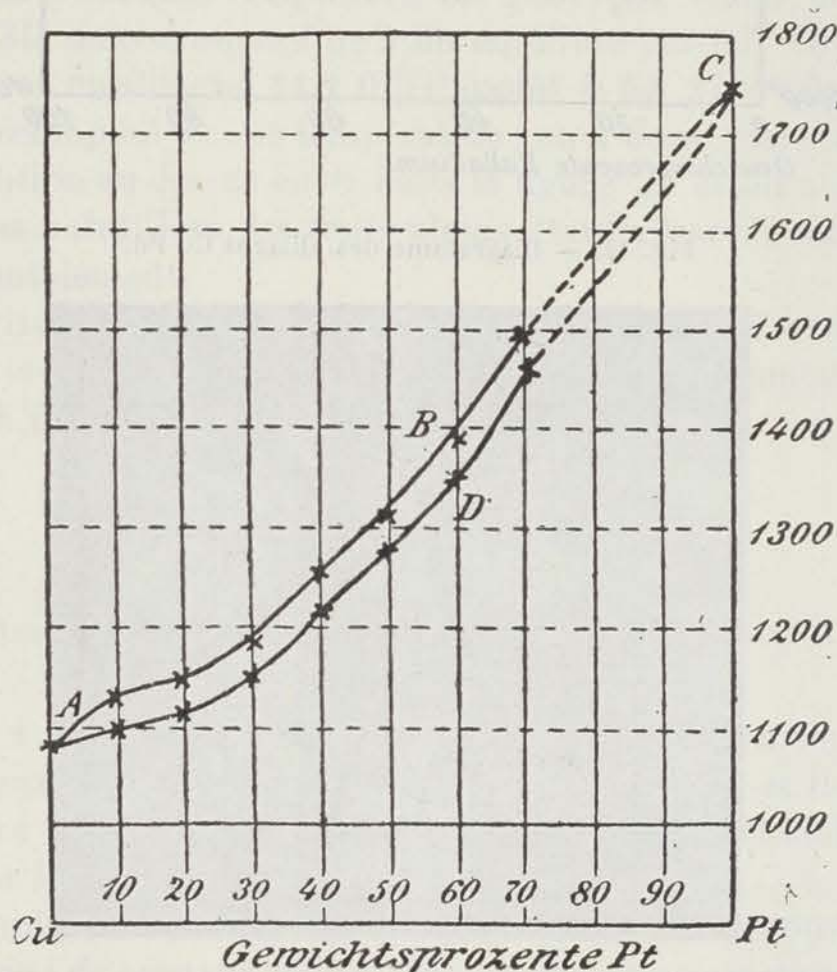


Fig. 34. — Diagramme des alliages Cu-Pt.

homogènes, la courbe ADC n'est donc pas exactement la courbe d'équilibre; un chauffage de deux heures dans le voisinage de cette courbe les rend complètement homogènes.

L'auteur a remarqué que, dans ces alliages, comme dans ceux Mn Si, il y a une tendance beaucoup moindre à la recalescence après des chauffages ré-

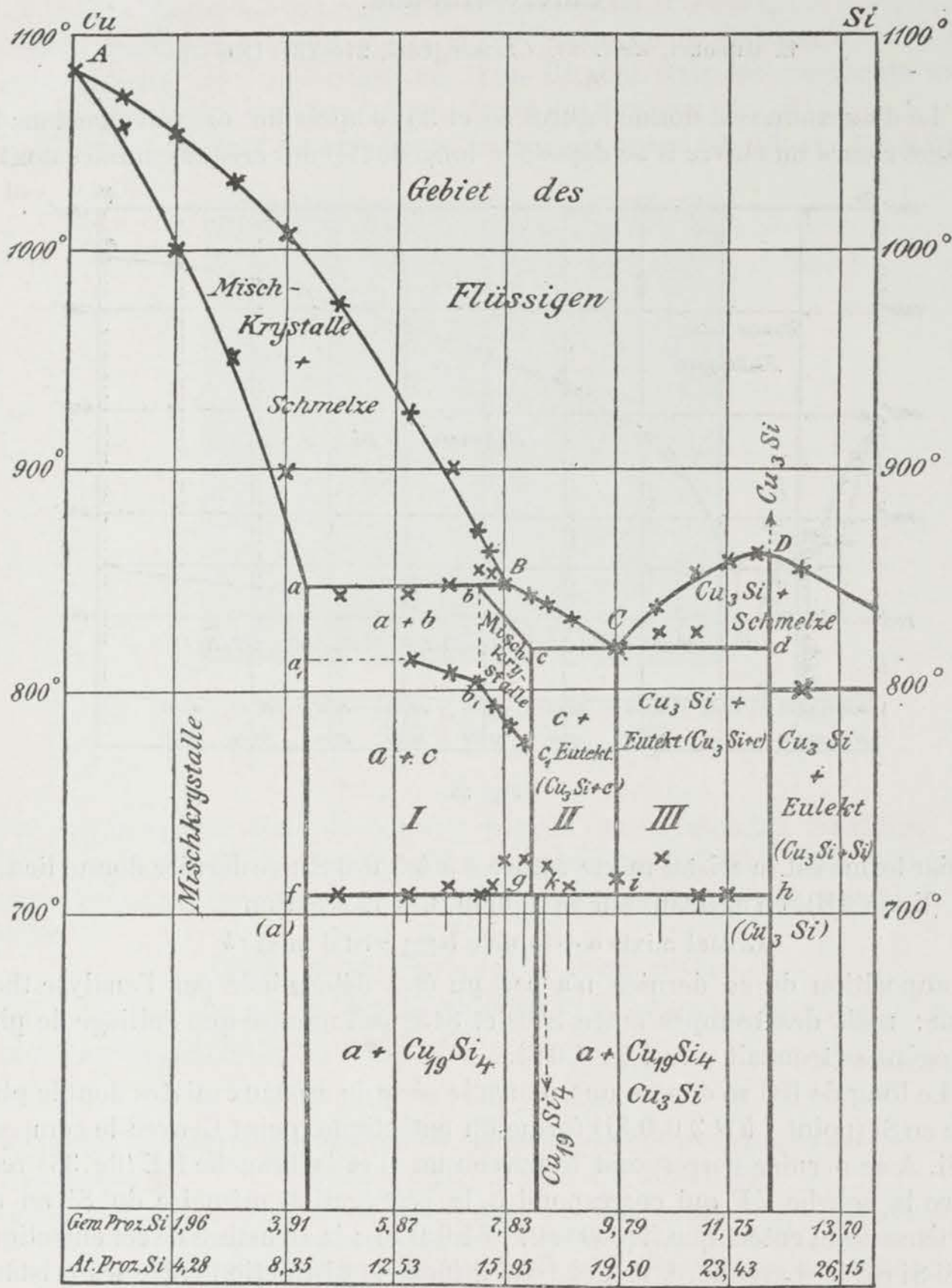


Fig. 35.

térés; de même la recalescence diminue si on maintient le mélange longtemps liquide à température élevée la première fois.

Ces alliages sont mous mais très tenaces et légèrement plus durs que les métaux constituants.

## Cuivre-silicium.

E. RUDOLFI, *Zeit. an. Chemie*, LIII, 216-227. (1907.)

Le diagramme est donné figures 35 et 36; d'après lui, on voit que dans les alliages riches en cuivre il se dépose le long de AB des cristaux mixtes dont le

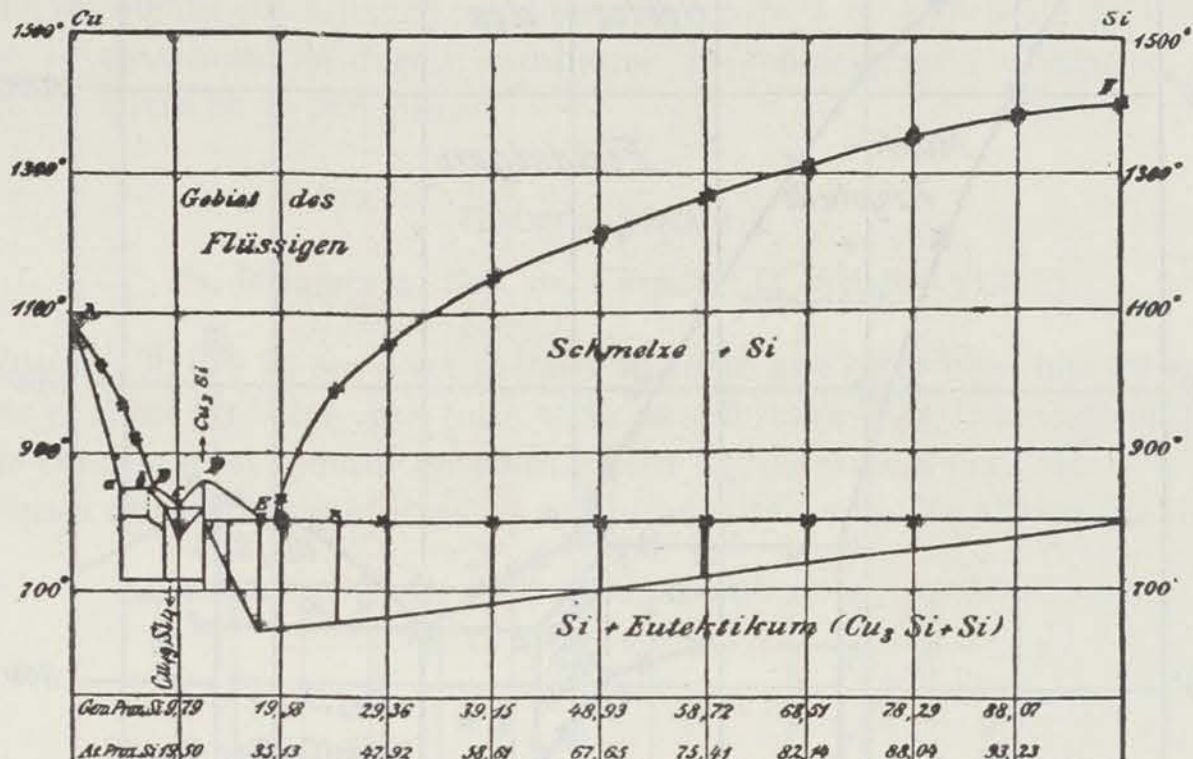
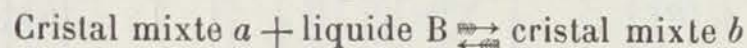


Fig. 36.

dernier terme est le cristal mixte saturé *a* à 4,5 0/0 Si; ce dernier donne lieu, à 649° (ligne *aB*), en agissant sur le liquide B, à la réaction



la composition de ce dernier n'a pas pu être déterminée par l'analyse thermique; mais des trempes entre 840° et 815° ont montré que l'alliage le plus homogène se trouvait vers 7,34 0/0 Si.

Le long de BC se dépose une nouvelle série de cristaux mixtes dont le plus riche en Si (point *c* à 8,3 0/0 Si) forme un eutectique (point C) avec le composé  $\text{Cu}_3\text{Si}$ . A ce dernier correspond le maximum D et la branche DE (fig. 36) rencontre la courbe EF qui correspond à la ségrégation primaire du Si en un deuxième point eutectique E (800° et 17,61 0/0 Si); la structure de cet eutectique  $\text{Cu}_3\text{Si-Si}$  est très grossière, ce qui rend difficile la distinction entre les cristaux primaires de Si et ceux qui entrent dans la composition de l'eutectique.

*Réactions après solidification.* — Entre 4,5 0/0 Si (point *a*) et 12,8 0/0 Si ( $\text{Cu}_3\text{Si}$  point *d*) il se passe dans les conglomerats cristallisés des réactions marquées par des phénomènes thermiques. Ces réactions seraient d'après l'auteur :

1° Entre 6,12 0/0 Si et 8,22 Si 0/0 on observe des points critiques, dont la

température constante (?) de  $a_1$  à  $b_1$  s'abaisse de  $b_1$  à  $c_1$ , dont le maximum de durée étant à 7,34 0/0 Si, et qui correspondraient à la réaction invariante.

Cristal mixte  $b_1 \rightleftharpoons$  cristal mixte  $a_1$  + cristal mixte  $c_1$ .

Après trempe à 775-750° (pour éviter la deuxième réaction à 710°) les alliages de cette zone sont constitués d'un élément clair qui augmente avec la teneur en Si de  $a_1$  à  $c_1$  et d'un élément foncé qui diminue (fig. 37);

2° A 710° pour les teneurs en Si comprises entre 4,5 0/0 et 12,8 0/0 on

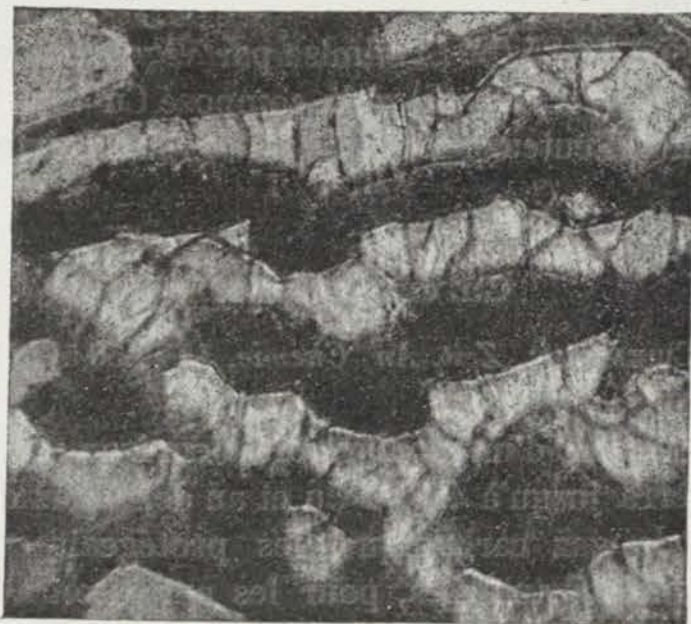


Fig. 37. — 7,34 0/0 Si + 92,66 0/0 Cu chauffé huit heures à 800° et trempé attaqué par Az O<sup>3</sup> H.  $\times 200$

trouve une deuxième série de points critiques dont l'intensité maximum est atteinte pour 8,56 0/0 Si correspondant au composé  $\text{Cu}^{19}\text{Si}^3$  à cette teneur la structure est sensiblement homogène; la réaction qui se passerait serait d'après l'auteur

Cristal mixte  $c \rightleftharpoons \text{Cu}^{19}\text{Si}^4$  + cristal mixte  $a$ ,

ce qui pour les alliages de 9,05 à 12,8 0/0 Si conduit à l'existence de trois éléments structuraux ( $\text{Cu}^3\text{Si}$ ,  $a$  et  $\text{Cu}^{19}\text{Si}^4$ ) (1).

(1) Au sujet des deux réactions indiquées par l'auteur on peut faire les remarques suivantes :

1° La réaction cristal  $b_1 \rightleftharpoons$  cristal mixte  $a_1$  + cristal mixte  $c_1$

correspondant aux équilibres invariants devrait se passer à température constante ce qui n'est pas le cas; de plus elle conduirait pour tous les alliages situés entre  $a_1$  et  $c_1$  à la structure  $a_1 + c_1$  dès que l'on serait au-dessous de l'horizontale du point  $b_1$ ; d'après le tracé des lignes du diagramme les cristaux mixtes de la série  $bc$  devraient, à partir de la ligne  $b_1 c_1$  au refroidissement, déposer progressivement du cristal  $a$  et par suite on devrait avoir sur les courbes de refroidissement des intervalles critiques et non des points critiques comme le mentionne l'auteur;

2° Le maximum de dégagement thermique correspondant à la deuxième réaction

cristal mixte  $c \rightleftharpoons \text{Cu}^{19}\text{Si}^4$  + cristal mixte  $a$

doit avoir lieu pour le cristal  $c$  or l'auteur l'a trouvé pour  $\text{Cu}^{19}\text{Si}^4$ . De plus cette réaction conduit à admettre pour les alliages entre  $k$  et  $h$  un état d'équilibre avec trois phases  $a$ ,  $\text{Cu}^{19}\text{Si}^4$ ,  $\text{Cu}^3\text{Si}$ .

L'addition de Si au cuivre augmente sa fragilité; tous les alliages de 8 à 100 0/0 Si peuvent être facilement pulvérisés. La dureté sensiblement constante jusqu'à 5 0/0 Si croît fortement de 5 à 10 0/0 Si, puis lentement de 10 à 60 0/0 pour devenir très peu inférieure à celle de Si pur. La dureté des alliages trempés ne diffère pas sensiblement de celle des alliages lentement refroidis.

Sous l'action de l'air sec ou humide les alliages de 6,25 à 25 0/0 Si, se colorent rapidement surtout ceux riches en  $\text{Cu}^3\text{Si}$ , au bout de quelques jours ils sont entièrement rouges.

Le composé  $\text{Cu}^3\text{Si}$  à 18,25 0/0 Si admise par Vigouroux et de Chalmot correspond à l'eutectique E ( $\text{Cu}^3\text{Si} + \text{Si}$ ) et le composé  $\text{Cu}^4\text{Si}$  à 10,5 0/0 Si indiqué par Lebeau correspond à l'eutectique C ( $\text{Cu}^3\text{Si} + \text{cristal mixte } c$ ).

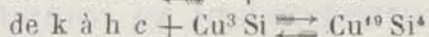
### Cuivre-tellure.

MASUMI CHIKASHIGÉ, *Zeit. An. Chemie*, LIV, 50-57. (1907.)

La fusion des alliages, d'un poids total d'environ 20 g., a été opérée, dans des tubes en verre jusqu'à 45 0/0 Cu et au delà dans des tubes en porcelaine; un courant de gaz carbonique les protégeait contre l'oxydation; quelques mélanges ont été analysés, pour les autres on a corrigé la composition d'après la perte de poids due à la volatilisation de Te.

A l'état liquide les deux métaux ne sont que partiellement miscibles et

Si le composé qui se forme est  $\text{Cu}^{10}\text{Si}^4$  on pourrait toujours interpréter sa formation au moyen de deux réactions (fig. 38).



Ces deux réactions se produisant à la même température, la somme des deux dégagements thermiques que l'on observe est bien maximum pour  $\text{Cu}^{10}\text{Si}^4$  comme le montre le schéma fig. 38.

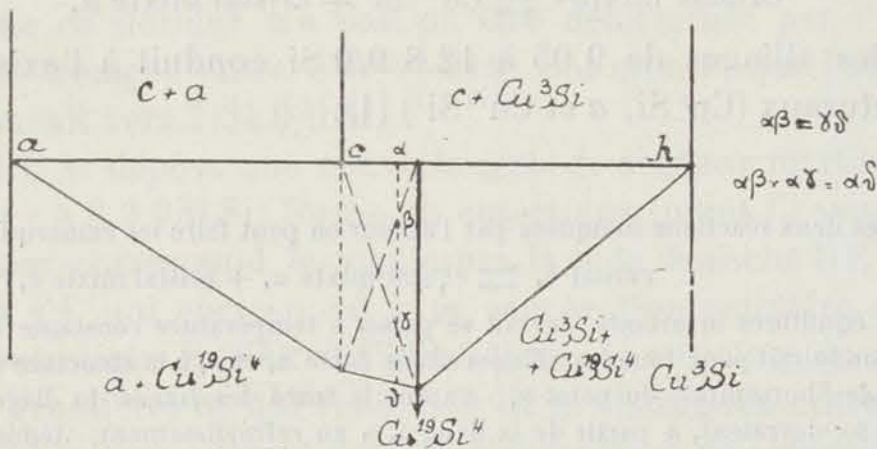


Fig. 38.

Ce cas serait analogue à celui de la formation  $\text{Fe}^3\text{As}^4$  dans les alliages Fe-As; ce composé se produit dans un système complètement solide à partir des quatre constituants  $\text{Fe}^2\text{As}$ ,  $\text{Fe}^3\text{As}^4$ , FeAs et cristal mixte à 46 0/0 As (voir Friedrich, Fer-Arsenic. *Metallurgie*, IV, 129-138, 1907 et *Rev. de mét.*, IV bis, 833, 1907).

(Note du traducteur.)



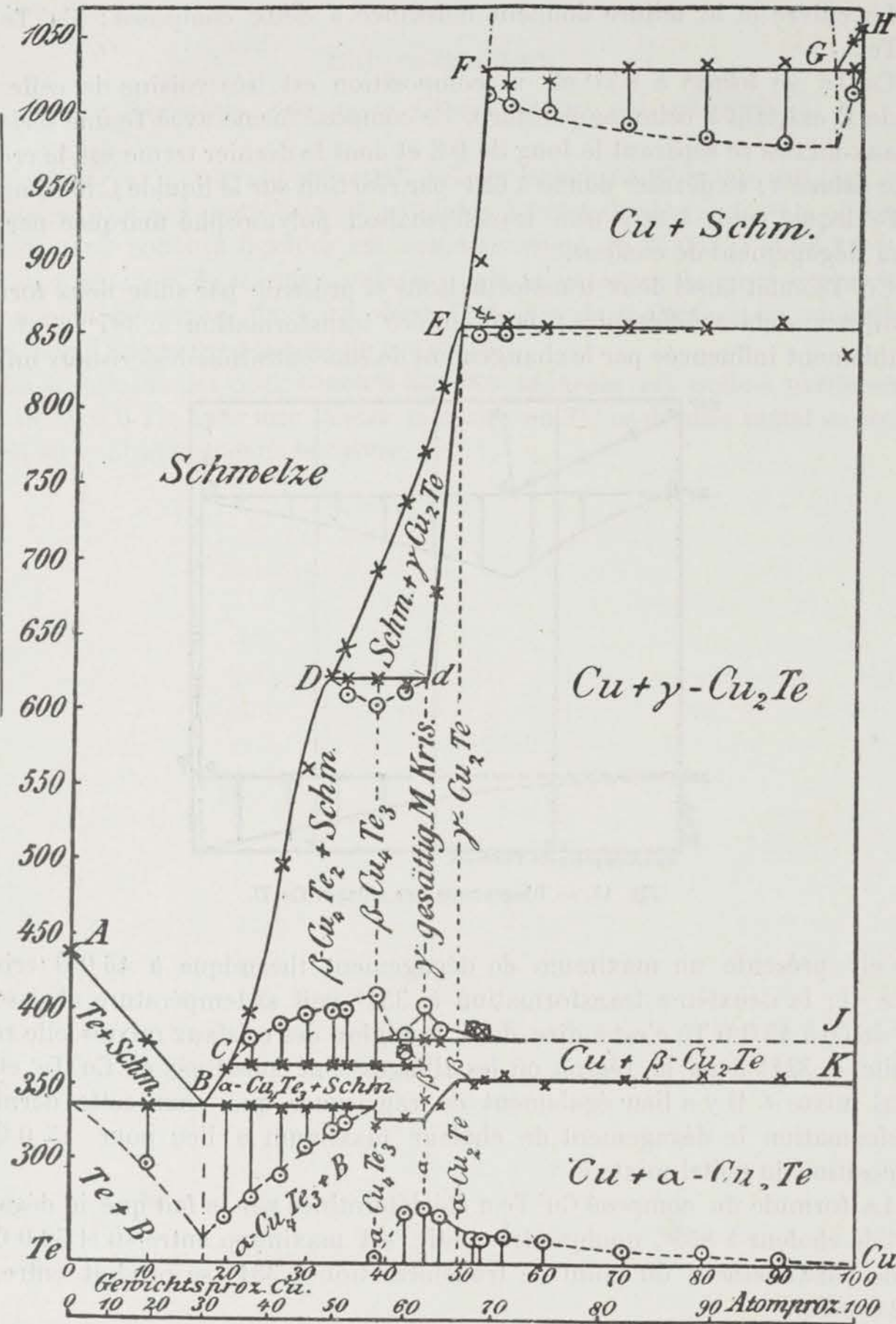


Fig. 39. — Diagramme des alliages Cu-Te.

dans la région correspondant à l'existence de deux couches liquides la solidification commence à 1.030° (ligne FG du diagramme fig. 39) par séparation du cuivre.

Le cuivre et le tellure donnent naissance à deux composés :  $\text{Cu}^2\text{Te}$  et  $\text{Cu}^4\text{Te}^3$ .

$\text{Cu}^2\text{Te}$  se forme à  $855^\circ$  et sa composition est très voisine de celle du liquide E existant à cette température. Ce composé forme avec Te une série de cristaux mixtes se séparant le long de DE et dont le dernier terme est le cristal mixte saturé  $\alpha$ ; ce dernier donne à  $623^\circ$  par réaction sur le liquide C le composé  $\text{Cu}^4\text{Te}^3$  lequel subit à  $365^\circ$  une transformation polymorphe marquée par un grand dégagement de chaleur.

$\text{Cu}^2\text{Te}$  subit aussi deux transformations et présente par suite deux formes cristallines stables différentes; la première transformation à  $387^\circ$  n'est pas sensiblement influencée par le changement de concentration des cristaux mixtes

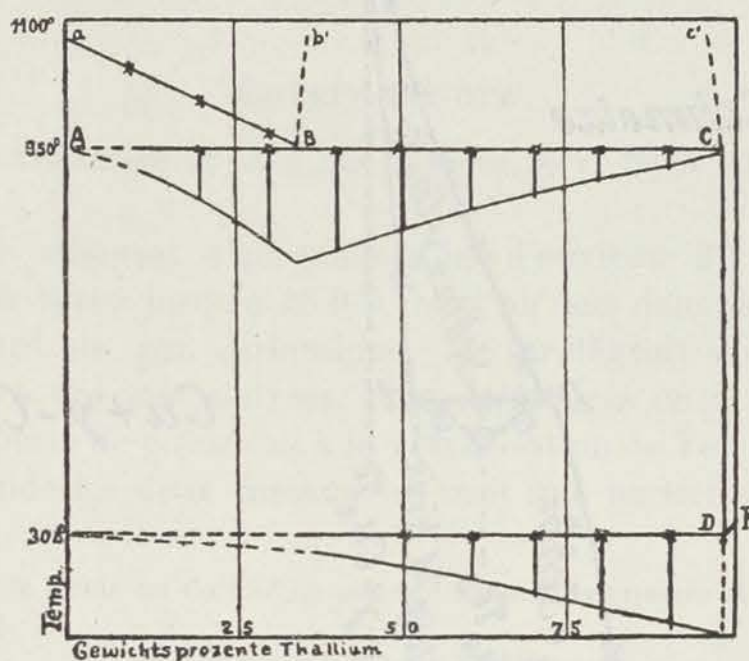


Fig. 40. — Diagramme des alliages Cu-Tl.

mais elle présente un maximum de dégagement thermique à 45 0/0 (cristal mixte  $\alpha$ ); la deuxième transformation à  $351^\circ$  voit sa température abaissée à  $334^\circ$  de 50 à 45 0/0 Te c'est-à-dire dans la région des cristaux mixtes elle reste ensuite à  $334^\circ$  dans la région où les alliages sont constitués de  $\text{Cu}^4\text{Te}^3$  et du cristal mixte  $\alpha$ . Il y a lieu également de remarquer que pour cette dernière transformation le dégagement de chaleur maximum a lieu pour 45 0/0 Te composition du métal mixte  $\alpha$ .

La formule du composé  $\text{Cu}^2\text{Te}$  a été déterminée par le fait que le dégagement de chaleur à  $855^\circ$ , quoique très petit, est maximum entre 40 et 52 0 0 Te et que l'abaissement du point de transformation à  $351^\circ$  se produit entre 47 et 52 0/0 Te.

L'étude micrographique confirme les résultats du diagramme,  $\text{Cu}^4\text{Te}^3$  se présentant sous forme de cristaux violets et  $\text{Cu}^2\text{Te}$  sous forme de cristaux gris. Les deux couches sont faciles à reconnaître de 55 à 90 0/0 Cu.

La présence de tellure dans le cuivre est encore nettement visible au microscope pour 0,05 0/0 Te et on peut même déceler 0,01 0/0 Te.

**Cuivre-thallium.**

FR. DOERINCKEL, *Zeit. anorg. Chemie*, XLVIII, 185-188. (1906)

Comme le montre l'horizontale BC du liquidus à 959° (fig. 40), les deux métaux ne sont que partiellement miscibles à l'état liquide ; à 959° la composition des deux couches liquides est respectivement de 56 0/0 Tl et 98,2 0/0 Tl. Il ne se forme pas de cristaux mixtes mais la présence de cuivre produit un abaissement maximum de 9° du point de fusion du thallium ; ce qui indique l'existence d'une petite branche de courbe DF.

La séparation des deux couches liquides séparées est nette à partir seulement de 50 0/0 Tl ; avec une teneur moindre en Tl, ce dernier métal se trouve réparti en gouttelettes dans le cuivre.