

**Tassilly, Eugène. - Etude des propriétés physiques des alliages métalliques. Thèse présentée au concours d'agrégation (Section de physique).**

**1904.**

**Paris : A. Joanin et Cie**

**Cote : P30908**

P30908

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS (1904) 10

# THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION  
du 1<sup>er</sup> Février 1904

SECTION DE PHYSIQUE

## ÉTUDE

DES

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES ALLIAGES MÉTALLIQUES

PAR

**E. TASSILLY**

DOCTEUR ÈS SCIENCES

CHEF DE TRAVAUX PRATIQUES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

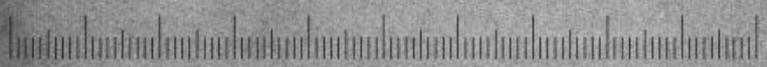


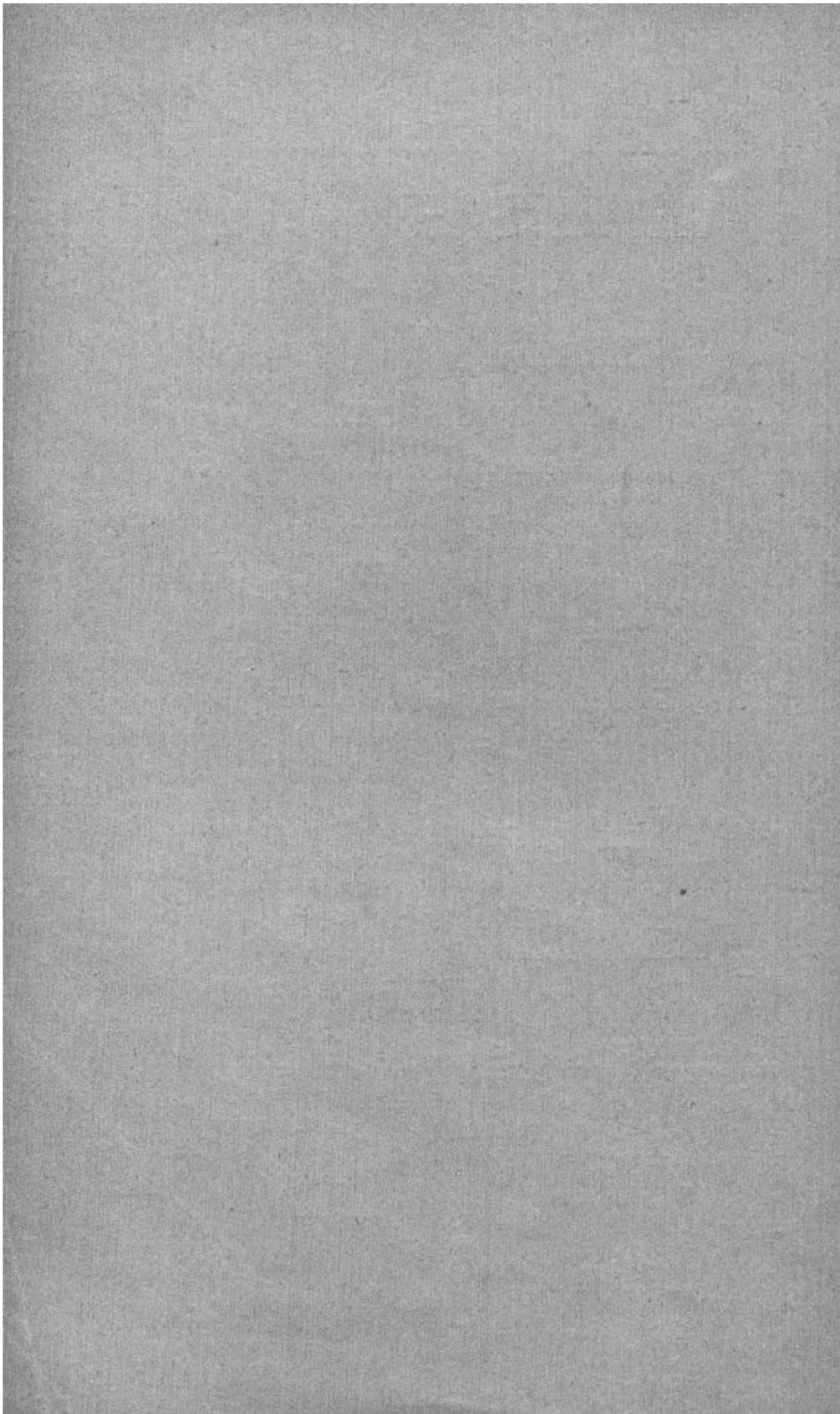
MAISON D'ÉDITIONS

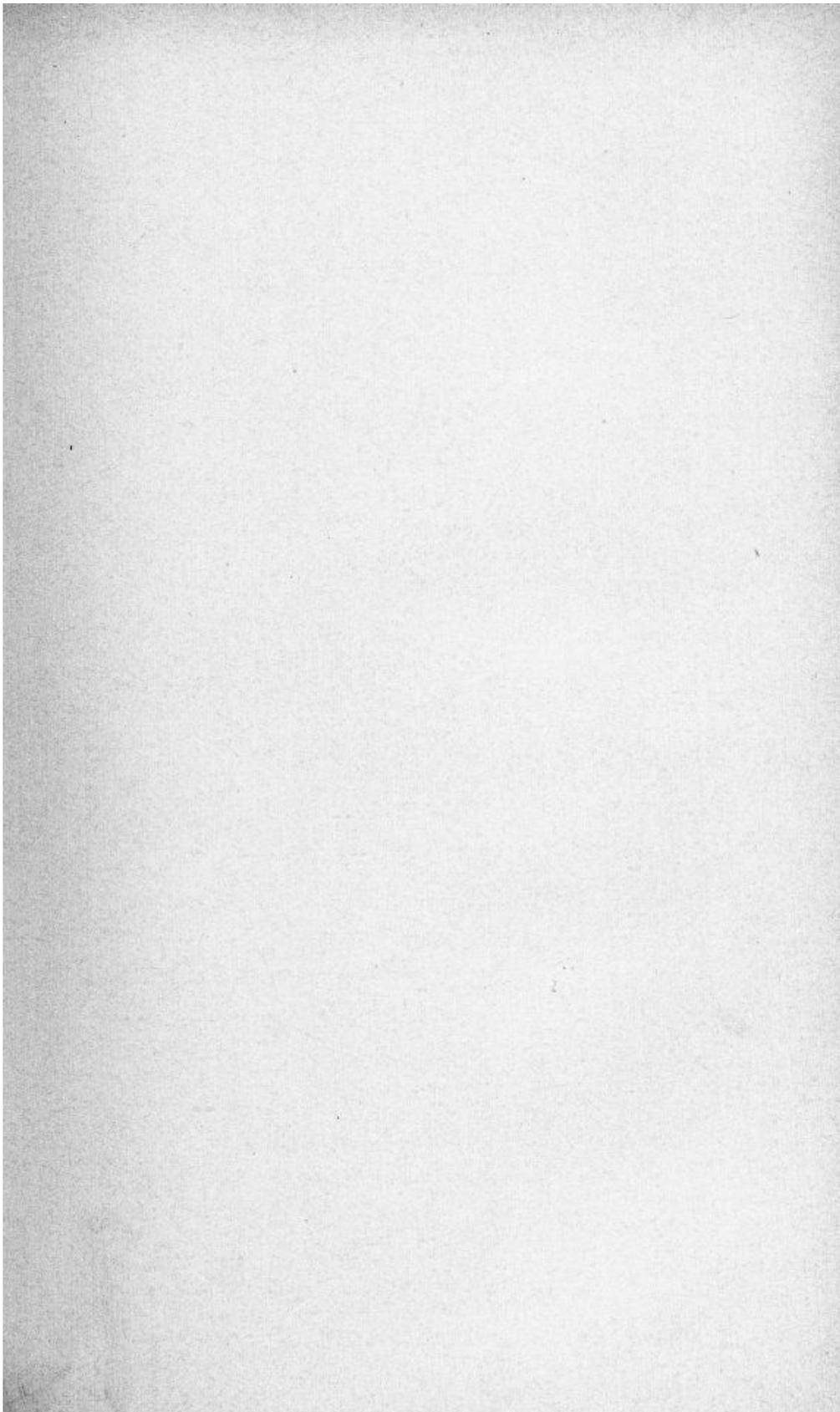
A. JOANIN ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

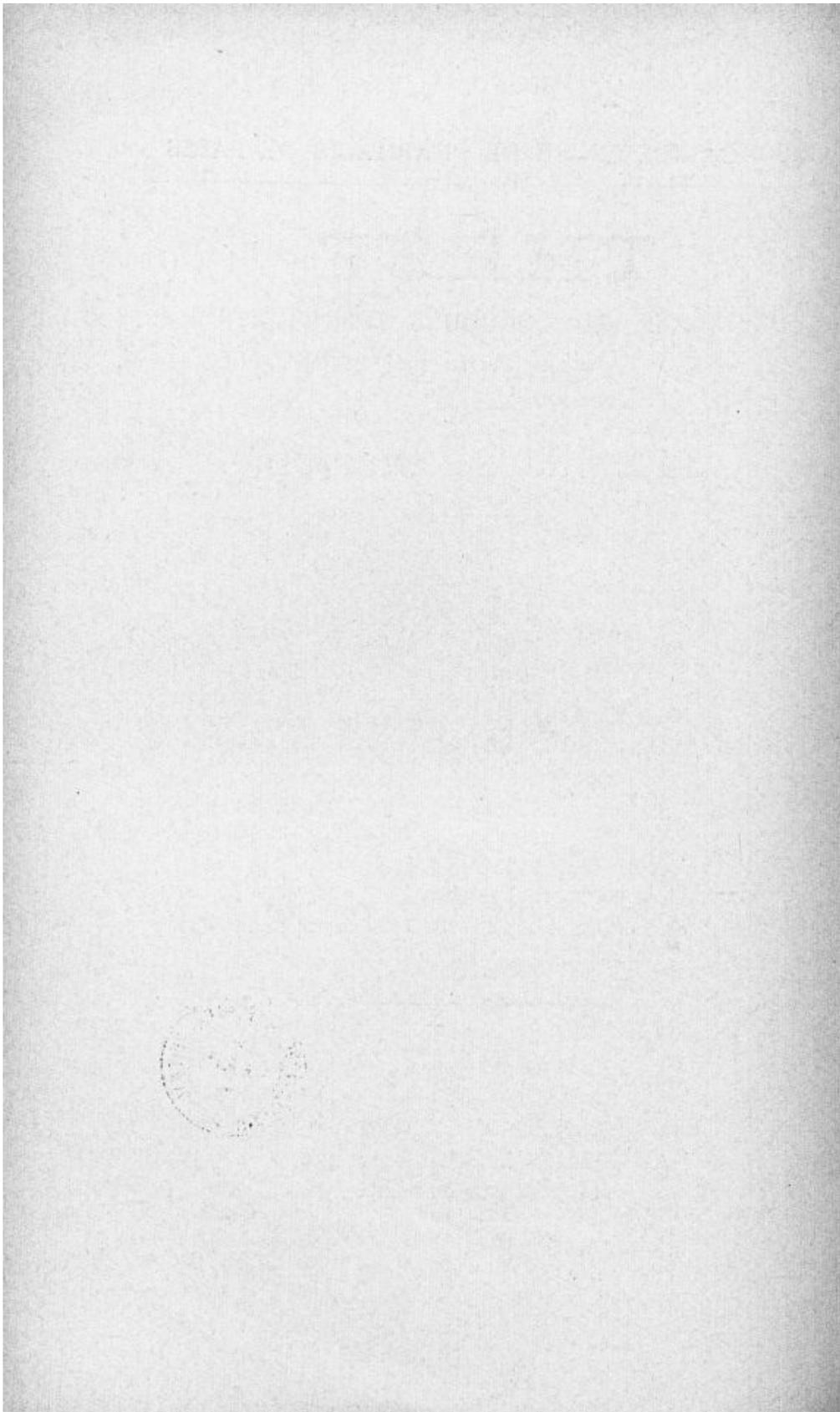
PARIS, 24, RUE DE CONDÉ

1904









ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

---

# THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

du 1<sup>er</sup> Février 1904

---

SECTION DE PHYSIQUE

---

## ÉTUDE

DES

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES ALLIAGES MÉTALLIQUES

PAR

**E. TASSILLY**

DOCTEUR ÈS SCIENCES

CHEF DE TRAVAUX PRATIQUES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS



MAISON D'ÉDITIONS  
A. JOANIN ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS  
PARIS, 24, RUE DE CONDÉ

—  
1904



## JUGES DU CONCOURS

MM. MOISSAN, *Président* ;  
JUNGFLEISCH ;  
BOUCHARDAT ;  
GAUTIER ;  
BERTHELOT ;  
MASSOL ;  
FAVREL.

---

## JUGES SUPPLÉANTS :

MM. VILLIERS-MORIAMÉ ;  
OUVRARD,  
LEBEAU,  
MOUREU,

---

## CANDIDATS :

MM. BOUGAULT ;  
COUSIN ;  
DEFACQZ ;  
DELÉPINE ;  
FRANÇOIS ;  
GIRARDET ;

MM. GUERBET ;  
MOURLOT ;  
TARBOURIECH ;  
TASSILLY ;  
VALEUR.

---

## INTRODUCTION



Lorsque deux ou plusieurs métaux sont réunis ensemble d'une manière permanente, ils forment un *alliage*; si le mercure est un des constituants essentiels, l'alliage est appelé *amalgame*.

Certains métalloïdes, comme le carbone, le silicium, peuvent, dans une certaine mesure, fournir avec les métaux des substances plus ou moins complexes auxquelles, par extension, on donne le nom d'alliages, à la condition que ces substances présentent les propriétés générales caractéristiques d'un métal. C'est ainsi que l'acier, le ferro-silicium peuvent être considérés comme des alliages.

Le nombre des métaux usuels étant actuellement assez grand, il en résulte que le nombre des alliages que l'on pourrait produire semble illimité.

Mais la préparation d'un alliage n'offrant d'intérêt que dans le cas où celui-ci présente des propriétés correspondant à un usage déterminé, il s'ensuit que le nombre des alliages usuels est limité par la nature même des propriétés qu'on demande à ces substances de posséder en vue d'applications industrielles.

C'est ainsi que quelques-uns doivent avoir une grande malléabilité, d'autres une grande dureté; certains doivent posséder un haut degré d'élasticité pendant que d'autres sont employés à cause de leur point de fusion peu élevé.

Ces différents desiderata ne peuvent être réalisés que par l'union de métaux convenablement choisis et en proportions déterminées par l'expérience. L'action des métaux les uns sur les autres varie

beaucoup. Quelquefois un métal peut être ajouté à un autre en quantité quelconque sans modifier notablement ses propriétés ; dans d'autres cas une petite quantité d'un second métal changera complètement les caractères du premier.

Par exemple 1/2000 de carbone ajouté au fer le changera en acier doux, 1/1000 de phosphore rend le cuivre cassant, 1/2000 de tellure dans le bismuth le rend cristallin, une petite quantité d'arsenic ajouté à l'étain donne un alliage de structure cristalline analogue à celle du zinc, 1/1000 d'antimoine dans le cuivre modifie notablement ses caractères.

Au point de vue constitution un alliage n'est pas suffisamment défini par l'analyse chimique, celle-ci ne fournissant que les proportions relatives des éléments constituants.

Longtemps on s'est borné à effectuer sur les métaux et les alliages une série d'essais mécaniques ayant pour but de fournir des indications sur la valeur industrielle de ces diverses matières. Dans ces dernières années, les notions que l'on possédait sur les alliages se sont considérablement étendues par suite de l'emploi, pour l'étude de ces corps, de méthodes empruntant leur technique à la physique expérimentale.

En particulier, l'analogie de structure entre les alliages et les roches a permis d'établir un mode d'investigation analogue à la pétrographie et qui a reçu le nom de *micrométallographie* ou *métallographie microscopique*.

De même qu'une roche est constituée par une réunion de minéraux associés, un alliage ou un métal impur est constitué par une série de substances simples ou composées ayant chacune une composition différente de celle de la masse totale.

Suivant que la roche s'est refroidie lentement ou rapidement, elle présente une structure cristalline plus ou moins nette avec tendance à la séparation des constituants, ou bien offre l'aspect d'une masse vitreuse et amorphe.

Les mêmes phénomènes se produisent durant le refroidissement d'un alliage, et l'on conçoit aisément que, dans ces conditions, la micrométallographie puisse apporter des indications utiles sur la structure des alliages, car elle permet d'effectuer en quelque sorte leur analyse immédiate.

L'extension des lois de la solubilité aux mélanges salins fondus a conduit tout naturellement à l'étude de la fusibilité des alliages. Les recherches dirigées dans ce sens ont donné des résultats du plus grand intérêt relativement à la constitution des alliages. Les courbes de fusibilité permettent en effet de reconnaître si, après solidification, un alliage est formé par simple juxtaposition de métaux mis en présence ou bien s'il s'est formé des combinaisons définies ou des mélanges isomorphes.

Ces faits peuvent encore être mis en évidence par l'étude de certaines propriétés physiques : dilatation, chaleur de formation, conductibilité électrique, force électromotrice de dissolution, etc.

Mais ce n'est pas tout : certains métaux sont susceptibles de subir des transformations allotropiques qui entraînent des modifications importantes dans leurs propriétés physiques.

Les *points de transformation*, c'est-à-dire les températures au voisinage desquelles ces variations de nature s'effectuent, peuvent être déterminés par l'apparition ou la disparition du magnétisme, par exemple quand il s'agit des alliages du fer, métal susceptible d'exister sous plusieurs formes.

Tout phénomène physique dont on suit l'allure, en faisant varier la température, permet d'accuser un point de transformation par une modification apportée dans la courbe représentative du phénomène. L'étude de la conductibilité et de la thermoélectricité des alliages fournit sur ce sujet des résultats très nets.

En résumé, le problème qui se pose dans l'étude des alliages, au point de vue scientifique comme au point de vue industriel, est de rattacher leurs différentes propriétés aux causes immédiates dont elles dépendent, principalement la constitution physique ou structure et la constitution chimique, c'est-à-dire la nature et la proportion des métaux mêlés, la nature des combinaisons et des mélanges isomorphes qu'ils peuvent former, enfin l'état de ces diverses matières, état cristallin, état amorphe, sans omettre de tenir compte des formes allotropiques.

C'est ce qu'on a tenté de faire dans cet ouvrage en étudiant successivement les diverses propriétés physiques des alliages métalliques.

Avant d'aborder ce sujet, je tiens à adresser tous mes remerciements à M. RICHARD, secrétaire général de la Société d'Encouragement, à M. L. OLIVIER, Docteur ès sciences, Directeur de la Revue générale des sciences et à M. PELLIN, ingénieur-constructeur à Paris, qui ont bien voulu me confier des clichés ou m'autoriser à reproduire des figures empruntées à des articles édités par leurs soins. Je les prie de vouloir bien agréer l'expression de ma très vive reconnaissance.

---

# ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES ALLIAGES MÉTALLIQUES

---

## CHAPITRE PREMIER

### FUSIBILITÉ DES ALLIAGES

#### Généralités.

Les alliages ne sont pas des corps amorphes à la façon des verres et des résines, mais des agrégats de substances cristallisées rappelant par leur configuration les roches naturelles.

Les matières amorphes passent lentement de l'état solide à l'état liquide en prenant dans l'intervalle l'état pâteux. Ces phénomènes se succèdent sans qu'à aucun moment un dégagement brusque de chaleur en vienne altérer la continuité.

Il n'en est pas de même pour les sels dissous et les mélanges salins fondus, le dépôt de matières solides et cristallisées au sein de semblables systèmes donne lieu à diverses manifestations thermiques dont l'observation a largement contribué à l'établissement des lois qui régissent ces phénomènes.

Du fait que les alliages sont des corps à structure cristalline, il y avait tout lieu de croire que l'action de la chaleur sur ces corps produirait des phénomènes analogues à ceux observés dans l'étude des solutions salines aqueuses et des mélanges salins fondus.

L'expérience est venue confirmer cette hypothèse.

De même qu'une petite quantité d'un sel en dissolution dans l'eau provoque un abaissement du point de congélation et qu'une petite quantité d'un sel introduit dans un autre sel en fusion abaisse son point de solidification, un métal ajouté en petite quantité à un autre métal conduit à un résultat identique.

De nombreuses expériences sur ce sujet, dues à MM. HEYCOCK et NEVILLE (1), ont montré que la température de solidification de l'étain, par exemple, se trouvait abaissée par l'addition de petites quantités d'argent, de cuivre, de nickel, de plomb, etc. L'antimoine se comporte de même avec l'argent et le cuivre. Il y a cependant des exceptions; ainsi l'argent élève le point de solidification du cadmium et du zinc, mais ces anomalies se retrouvent dans les mélanges salins fondus, par exemple, pour le chromate de potassium additionné d'un peu de sulfate du même métal.

Un corps pur, simple ou composé, fond ou se solidifie à une même température, celle-ci demeurant constante pendant tout le temps que dure le changement d'état.

Lorsqu'il s'agit d'un mélange les phénomènes sont autrement complexes: la solidification commence à une température déterminée qui dépend de la composition de la solution ou du mélange, mais ne progresse que si la température continue à s'abaisser jusqu'au moment où la solidification devient totale à une température qui ne dépend, en aucune façon, de la composition initiale du mélange.

Le point de *solidification commençante* est celui qui doit être pris comme point de fusion ou de solidification du mélange. Il correspond à la température de cristallisation des solutions aqueuses.

L'analogie devient totale en assimilant une solution aqueuse d'un sel à un mélange de sels fondus, un hydrate défini correspondrait alors à un sel double également défini. Entre un mélange de sels fondus et un mélange de métaux fondus, le rapprochement s'impose, et il en résulte que c'est en appliquant aux alliages les principes de la théorie des solutions aqueuses, que l'on pourra établir le mécanisme des phénomènes qui se produisent

(1) *Chem. Soc.*, **55**, 666 (1889); **57**, 376 (1890); **61**, 888 (1892).

au sein d'une masse métallique complexe en fusion pendant son refroidissement.

Avant d'entreprendre l'étude des alliages il convient de rappeler les principes de la théorie des solutions aqueuses en l'étendant aux sels fondus.

### Solutions aqueuses.

Au commencement du siècle dernier GAY-LUSSAC imagina de représenter la solubilité à saturation en portant, sur un graphique, en abscisses les températures et en ordonnées des longueurs proportionnelles à la quantité variable d'un sel que 100 parties d'eau peuvent dissoudre aux températures correspondantes.

Plus récemment, M. ÉTARD (1) a proposé de construire ces courbes en portant toujours en abscisses les températures, mais en prenant comme ordonnées des longueurs proportionnelles au poids de sel contenu dans 100 parties de la solution saturée.

On exprime ainsi le rapport qui s'établit de lui-même entre le sel et l'eau.

Dans ces conditions les graphiques se simplifient et ce sont des droites qui se substituent aux courbes de GAY-LUSSAC.

Cette méthode permet, en outre, d'étudier la solubilité d'un sel dans des limites de température beaucoup plus étendues, par exemple, jusqu'à la température de fusion du sel anhydre.

On peut alors considérer une ligne de solubilité comme le lieu des points de fusion des mélanges du solvant avec le corps dissous.

Le point de fusion du corps dissous constitue une des limites de la courbe.

L'autre limite sera obtenue en abaissant suffisamment la température pour provoquer la congélation du solvant, mais les phénomènes deviennent alors susceptibles de complications.

Ainsi, quand on soumet au refroidissement une solution *étendue* de sel, il se dépose d'abord de la glace à une température qui

(1) C. R., 108, 176 (1889).

dépend de la concentration, et le liquide se concentre jusqu'au moment où il se prend en masse à  $-22^{\circ}$ .

Mais si l'on refroidit une solution *concentrée* de sel, à une température suffisamment basse, il se dépose du sel, et la liqueur s'appauvrit jusqu'au moment où à  $-22^{\circ}$  tout se prend en masse.

Dans les deux cas à  $-22^{\circ}$  le liquide et, par suite, le dépôt ont même composition  $\text{NaCl } 10 \text{ H}^2\text{O}$ . M. GUTHRIE (1) avait d'abord considéré cette masse cristalline et d'autres semblables comme des composés chimiquement définis, qu'il avait appelés *cryohydrates*. Ces cryohydrates résultaient de la solidification d'une solution à la fois en équilibre avec le sel solide et avec la glace pure.

Cependant, malgré leur composition fixe les cryohydrates ne sont que des mélanges hétérogènes des constituants, glace et sel, juxtaposés dans un état de ténuité extrême. Les travaux de M. OFFER (2) et de M. POISSON (3), ne laissant aucun doute à cet égard, amenèrent M. GUTHRIE à proposer pour désigner ces corps le nom de mélange eutectique ( $\epsilon\upsilon\tau\eta\chi\tau\omicron\varsigma$  qui fond aisément).

Si donc nous reproduisons le diagramme de GUTHRIE repré-

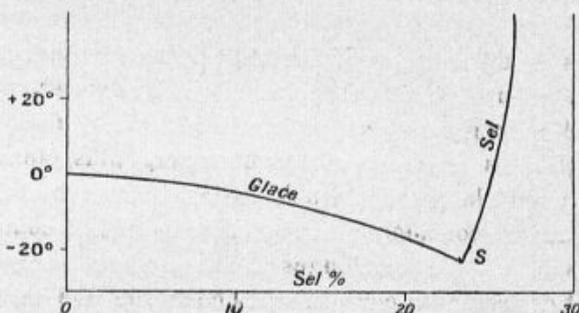


Fig. 1.

sentant le refroidissement d'une solution de sel marin, nous observons deux branches, l'une pour les solutions moins concentrées,

(1) *Phil. Mag.* (4), **49**, 206, 1266 (1875); (5), **1**, 49, 354, 446 (1876); (5), **2**, 211 (1876); **17**, 462 (1884).

(2) *Acad. Vienne*, 1880.

(3) *Annales* (7), **10**, 79 (1897).

l'autre pour les solutions plus concentrées que la solution de même composition que le mélange eutectique.

Avant d'atteindre  $-22^{\circ}$ , température de solidification du mélange eutectique, il y aura dépôt de glace et de sel, et les deux courbes se rapprocheront pour se couper au point d'eutexie S.

En dehors du point d'eutexie, il y a encore dans les courbes de solubilité à considérer le *point indifférent* et le *point de transition*.

On nomme *point indifférent* le point figuratif pour lequel la solution saturée a même composition que l'hydrate au contact duquel elle demeure en équilibre.

Le *point de transition* est un point commun aux courbes de solubilité de deux hydrates d'un même sel, point pour lequel la solution sera à la fois plus riche en eau que chacun des deux hydrates ou moins riche en eau que chacun des deux hydrates.

Les recherches de M. BAKHUIS ROOZEBOOM (1), sur les hydrates de chlorure ferrique, ont montré que la courbe de solubilité de ce corps présentait six points d'eutexie résultant de la présence de plusieurs hydrates.

Pour d'autres corps on a pu constater, dans les courbes, la présence simultanée de points de transition, de points d'eutexie et de points indifférents. [Études de MM. VAN'T HOFF et MEYEROFFER (2) sur le chlorure de magnésium, et de M. B. ROOZEBOOM (3) sur le chlorure de calcium.]

En résumé, la courbe de solubilité mutuelle de deux corps est composée d'autant de branches distinctes, se rencontrant à angle vif, qu'il peut se déposer de corps solides à un état chimique différent.

A chacun des corps en présence, à chacun de leurs états allotropiques, à chacune de leurs combinaisons correspondent des branches distinctes qui se coupent deux à deux.

En dehors des cas exceptionnels de sursaturation, ces branches de courbe ne peuvent être observées expérimentalement que dans la région limitée par les points d'intersection successifs de telle

(1) *Arch. neerl.*, **27** (1892).

(2) *Physik. Chem.*, **27**, 75 (1898).

(3) *Arch. neerl.*, **12**, 199. *Trav. Ch. P. B.*, **7**, 4.

sorte que la courbe de solubilité complète est unique, mais présente un certain nombre de points anguleux.

Prenons maintenant (1) deux sels isomorphes, le sulfate de potassium et le sulfate d'ammonium, par exemple, et laissons longtemps au contact d'une solution aqueuse des masses de ces deux sels. Il arrive un moment où les cristaux de l'un cessent d'être distincts des cristaux de l'autre et l'on finit par n'avoir plus que des *cristaux mixtes* renfermant à la fois les deux sulfates. Les sels composants sont physiquement mélangés d'une manière aussi intime qu'au sein de la dissolution aqueuse ; tout volume, si petit soit-il, que l'on peut découper en l'un de ces cristaux, renferme une certaine quantité de chacun des deux sels.

Ces cristaux mixtes formés par deux corps isomorphes constituent, selon l'expression créée par VAN'T HOFF, une *solution solide*.

Il peut arriver qu'une dissolution de deux sels dans l'eau laisse précipiter, selon les circonstances, soit des cristaux mixtes, soit un composé défini, hydrate ou sel double.

M. BAKHUIS ROOZEBOOM (2) a étudié un important exemple de ce genre de phénomène. Il est fourni par les solutions aqueuses de chlorure ferrique et de chlorure d'ammonium. Le chlorure d'ammonium se mêle isomorphiquement avec le chlorure double de fer et d'ammonium sans le faire avec le chlorure ferrique en excès.

#### Représentation graphique.

Dans l'étude de la solubilité on cherche quelle est, à une température donnée, la composition du liquide en équilibre, soit au contact de la glace, soit au contact du sel en excès, et pour la représentation graphique des phénomènes observés, on porte généralement les températures en abscisses, les ordonnées étant proportionnelles à la teneur en sel du solvant envisagé d'une certaine manière (GAY-LUSSAC, ÉTARD). Dans le cas de la fusibilité, il est plus commode de se donner un mélange de composition déter-

(1) DUHEM, *Thermodynamique et chimie*, 290 et suivantes.

(2) *Physik. Chem.*, **10**, 145 (1892).

minée et de chercher la température à laquelle il commence à se solidifier, les températures étant portées en ordonnées.

M. H. LE CHATELIER, qui, le premier, a signalé l'identité qui existe entre ces deux espèces de courbes, a fait remarquer que si ce rapprochement était passé longtemps inaperçu, cela tenait sans doute à cette différence d'orientation.

Si l'on remarque que l'état de saturation d'un liquide est indépendant de la plus ou moins grande quantité d'éléments solides à son contact et qu'au point de solidification commençante le liquide peut être considéré comme saturé de celui des corps solides qui se dépose, l'analogie des deux sortes de phénomènes devient évidente.

### Mélanges salins.

Les lois établies pour les solutions aqueuses s'étendent aux mélanges salins, ainsi que le prouvent des expériences effectuées par M. GUTHRIE et par M. H. LE CHATELIER.

Les faits observés peuvent se rattacher à trois cas distincts :

1<sup>er</sup> CAS. — Les deux sels se solidifient isolément, et par refroidissement on obtient finalement un mélange eutectique des deux sels.

La courbe comprend alors deux branches partant des températures correspondant aux points de fusion des corps à l'état pur et se coupant au point de solidification totale (point d'eutexie).

Les expériences de M. GUTHRIE (1) ont porté sur les nitrates ; celles de M. H. LE CHATELIER (2), sur des mélanges de divers sels avec le chlorure de sodium et le sulfate de lithium.

Pour les mélanges eutectiques, la température de solidification commençante et celle de solidification totale coïncident. Le phénomène se produit entièrement à température constante, comme pour un corps simple ou un composé défini. Pour les autres mélanges, l'abaissement de température entraîne la solidification de celui des

(1) *Phil. Mag.* [5], **17**, 462 (1884).

(2) *C. R.*, **118**, 709 (1894).

deux corps qui est en excès par rapport au mélange eutectique. On se trouve donc à un moment donné en présence d'un liquide offrant la composition de ce mélange et susceptible de se prendre en masse quand la température de solidification de l'eutectique est atteinte.

En résumé, la courbe de fusibilité d'un mélange de deux sels, qui ne donnent ni combinaisons ni mélanges isomorphes, se compose essentiellement de deux branches se coupant à angle vif.

L'une de ces branches correspond au dépôt exclusif de l'un des sels, de même pour l'autre.

Toutes deux se coupent en un point d'eutexie.

2° CAS. — Les sels fondus peuvent donner une seule combinaison définie (1). Aux deux courbes du cas précédent vient s'ajouter une troisième courbe exprimant la solubilité du sel double dans le mélange liquide et qui présente généralement un point indifférent. Les points d'intersection de cette troisième courbe avec les deux premières sont des points d'eutexie.

S'il pouvait se former deux combinaisons définies, on aurait quatre branches et ainsi de suite.

Quand une portion de la courbe du sel double se trouve au-dessus de celle des sels simples, cette position peut contenir le sommet, c'est-à-dire le point correspondant à la température de fusion du sel double, celle-ci ayant alors lieu sans décomposition. C'est le cas le plus fréquent, par exemple celui du carbonate double de lithium et de potassium.

En résumé, la courbe de fusibilité d'un mélange salin permet de conclure à l'existence de combinaisons toutes les fois qu'elle présente un nombre de branches supérieur à deux. Si sur l'une de ces branches on observe un maximum, celui-ci correspond à une composition voisine de celle de la combinaison, très souvent même identique à celle-ci.

La réciproque n'a pas lieu et l'existence de deux branches seulement ne permet pas d'affirmer qu'il n'y a pas eu combinaison. Si ces deux branches viennent se couper en un point correspondant à une température inférieure aux points de fusion de chacun

(1) LE CHATELIER, *C. R.*, **118**, 800 (1894).

des sels constituants, on en déduira que les combinaisons, si elles existent, ne peuvent être obtenues par fusion.

3<sup>e</sup> CAS. — La courbe peut ne présenter qu'une seule branche. Dans ce cas les sels fondus possèdent la propriété de cristalliser ensemble par refroidissement en fournissant des cristaux contenant des proportions variables de chacun d'eux. On est alors en présence de mélanges isomorphes.

Dans le cas des corps transparents, le fait se reconnaît avec facilité par un examen optique, en particulier, par la mesure de l'angle des axes dont l'écartement varie d'une manière continue avec la composition des cristaux. En minéralogie le passage du spath à la giobertite, par l'intermédiaire de la dolomie, en offre un exemple intéressant.

Le système chromate de potassium, sulfate de potassium. étudié par M. LE CHATELIER (1) est du même ordre.

Les expériences de fusibilité de mélanges isomorphes, faites sur des matières organiques fondant vers 100°, ou sur des sels fondant au rouge, ont montré que dans ce cas la courbe de fusibilité est continue et qu'elle tend à se rapprocher de la droite qui joint les points de fusion des deux constituants.

Si ces points de fusion sont voisins, la fusibilité du mélange ne sera pas plus élevée que celle des constituants.

Il existe, en outre, des cas complexes d'isomorphisme dans lesquels un corps donné doit se mélanger isomorphiquement avec une des combinaisons qu'il forme sans que les deux corps susceptibles de se combiner soient isomorphes entre eux; on obtient ainsi des cristaux mixtes.

M. LE CHATELIER (2) a reconnu cette propriété au sulfate de sodium, qui, par fusion suivie de refroidissement, se mêle isomorphiquement avec le sulfate double de sodium et de calcium ( $2\text{SO}^4\text{Na}^2 + \text{SO}^4\text{Ca}$ ).

Il en est de même pour le chlorure de sodium, qui est isomorphe avec le chlorure double de sodium et d'argent ( $\text{NaCl} + \text{AgCl}$ ).

Les courbes de fusibilité deviennent alors plus compliquées.

(1) *C. R.*, **118**, 352 (1894).

(2) *Ann. Mines*, 208-210 (1897).

### Interprétation graphique.

Tous les phénomènes dont nous venons de parler peuvent se traduire graphiquement de la manière suivante, le mot solution étant pris dans son sens le plus général.

1° Solutions dont les éléments ne donnent ni combinaisons chimiques ni mélanges isomorphes (fig. 2).

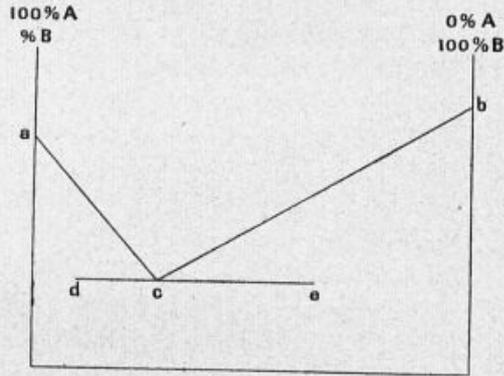


Fig. 2.

- a*, point de fusion de l'élément A.
- b*, — — — — — B.
- ac*, séparation de A sous forme solide.
- bc*, — — — — — B — — — — —
- de*, solidification de l'eutectique.

2° Solutions dont les éléments ne donnent pas de combinaisons définies, mais un mélange isomorphe (fig. 3).

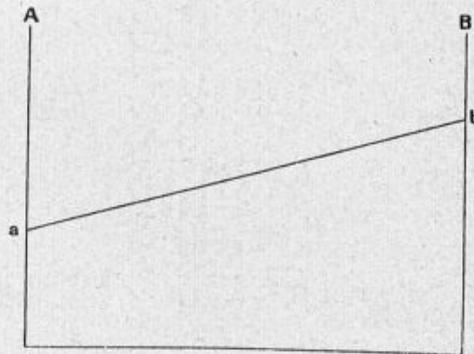


Fig. 3.

- a*, point de fusion de l'élément A.
- b*, — — — — — B.
- ab*, solidification brusque et simultanée des deux éléments de la solution.
- 3° Solutions donnant des combinaisons, mais pas de mélanges isomorphes (fig. 4).

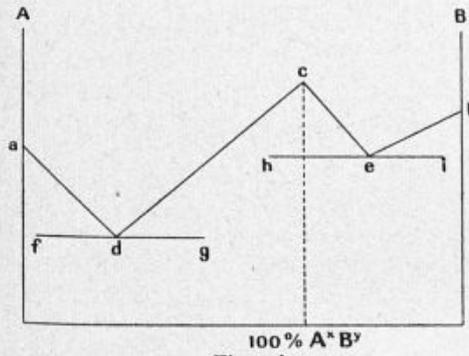


Fig. 4.

- a*, point de fusion de l'élément A.
- b*, — — — — — B.
- c*, — — — — — de la combinaison  $A^x B^y$ .
- ad*, séparation de A
- cd, ce*, — — — — —  $A^x B^y$  } sous la forme solide.
- be*, — — — — — B
- fg, hi*, séparation des eutectiques A,  $A^x B^y$  et B,  $A^x B^y$ .

- 4° Solutions dont les éléments forment des combinaisons définies qui donnent avec l'un des éléments un mélange isomorphe (fig. 5).

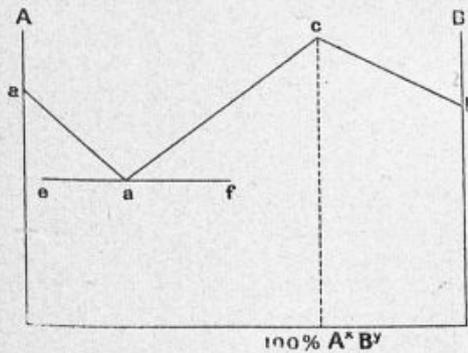


Fig 5.

$a, b, c$ , points de fusion de  $A, B, A^x B^y$ .  
 $ad$ , séparation de  $A$ .  
 $cd$ , —  $A^x B^y$ .  
 $bc$ , séparation du mélange isomorphe  $B, A^x B^y$ .  
 $ef$ , eutectique de  $A$  et  $A^x B^y$ .

5° Solutions dont les éléments ne donnent aucune combinaison définie, mais donnent des mélanges isomorphes au-dessous d'une certaine teneur du mélange (fig. 6 et 7).

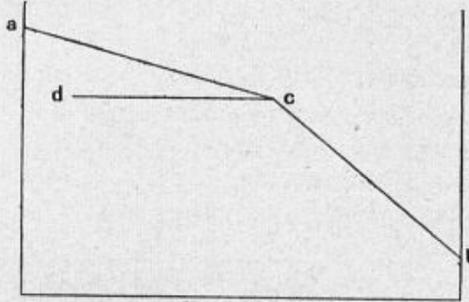


Fig. 6.

Fig. 6. —  $ab$ , points de fusion des éléments.  
 $ac$ , séparation de l'excès de  $A$ .  
 $cd$ , — d'un eutectique de composition constante.  
 $cb$ , — d'un mélange isomorphe.

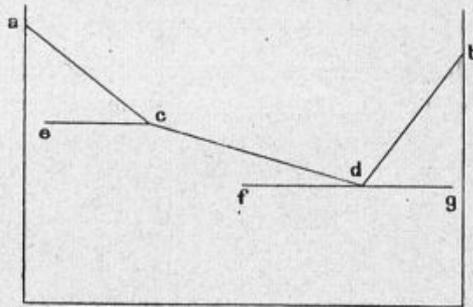


Fig. 7.

Fig. 7. —  $ab$ , points de fusion des éléments.  
 $ac, bd$ , séparation de l'excès de  $A$  et de l'excès de  $B$ .  
 $ce, fg$ , — de deux eutectiques de composition différente, mais constante.  
 $cd$ , séparation du mélange isomorphe.

### Mélanges ternaires et quaternaires.

Jusqu'ici on a envisagé seulement le cas des mélanges binaires. Pour les mélanges ternaires, les phénomènes sont naturellement plus complexes, et leur représentation conduit non plus à des courbes, mais à des surfaces.

La projection des isothermes sur un plan limité par un triangle (mélanges ternaires) ou un carré (mélanges quaternaires) constituera le diagramme représentatif des phénomènes.

On y reviendra à propos des alliages ternaires.

### Détermination de la fusibilité des alliages binaires.

Tous les métaux peuvent être fondus en les portant à une température suffisamment élevée. Les plus réfractaires n'ont pu résister à l'action du four électrique.

Cependant l'approximation avec laquelle on peut déterminer le point de fusion d'un métal diminue à mesure qu'on s'élève dans l'échelle des températures.

Dans le retour à l'état solide, la marche du refroidissement n'est pas toujours régulière, par suite de phénomènes de surfusion.

La courbe de fusibilité s'écarte alors de la forme générale (fig 8),

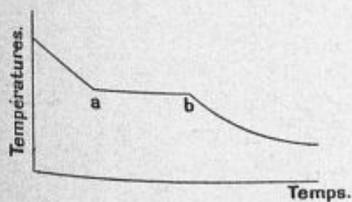


Fig. 8.

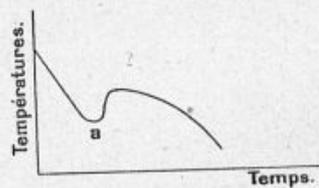


Fig. 9

indiquée par ROBERTS AUSTEN (1) et peut affecter une forme particu-

(1) *Proceed. R. S. L.* (1898) ; *R. gén. des Sc.*, 30 novembre 1898, p. 873.

lière, caractérisée par un point de rebroussement (fig. 9), tandis qu'en marche normale, le palier *ab* indique la solidification de la masse totale.

La surfusion des métaux a d'abord été observée par JAMAIN et DANGUIN, qui considéraient l'étain comme le seul métal capable de rester liquide jusqu'à 2°,5 au-dessous de son point de fusion normal. VAN RYMSDIK étudia la surfusion de l'or en 1880, puis ROBERTS AUSTEN montra que pour ce métal la température de solidification pouvait s'abaisser de 2° au-dessous du point normal.

Le plus souvent, l'addition d'une petite quantité de métal à un autre plus fusible abaisse le point de fusion de ce dernier.

Il existe cependant des exceptions, notamment pour les alliages : cadmium-argent, zinc-argent, étain-antimoine, bismuth-antimoine.

Presque toujours le point de fusion d'un alliage est inférieur à celui du moins fusible des deux métaux composants, exception faite pour certains alliages, comme on le verra plus loin.

D'une façon générale, la solidification d'un alliage fondu commence toujours à la même température et c'est cette température qui doit être prise comme point de fusion ou de solidification du mélange.

Pour étudier la fusibilité d'un alliage binaire, on fait varier les proportions relatives des constituants et, dans chaque cas, on détermine le point de solidification commençante ; les résultats obtenus sont alors représentés par une courbe pour la construction de laquelle on porte en ordonnées les températures de solidification commençante et en abscisses les proportions en centièmes de celui des deux métaux de l'alliage qui est le moins fusible.

Après avoir décrit le mode de détermination du point de solidification commençante, nous indiquerons les principaux résultats obtenus et les conséquences qui s'en dégagent.

### Détermination de la température de solidification commençante.

Pour effectuer cette détermination, M. Henri GAUTIER a opéré de la manière suivante (1) :

Toutes les températures ont été mesurées au moyen du couple thermo-électrique (platine-platine rhodié à 10 o/o) de M. LE CHATELIER, relié à un galvanomètre de grande résistance du type DEPREZ-D'ARSONVAL.

Pour protéger le couple contre les métaux fondus ou leurs vapeurs susceptibles d'attaquer le platine, M. H. GAUTIER le recouvre d'un enduit.

Après de nombreux essais, ce savant a adopté, pour former cet enduit, la cryolite, la glauconie, enfin et surtout le verre et la porcelaine.

Les deux fils étant soudés, l'un d'eux est recouvert d'un fil d'amiante enroulé en spirales serrées les unes contre les autres, de façon que les deux métaux n'aient de contact qu'à la soudure.

Le couple étant introduit dans un tube de verre de 8 à 10 centimètres de longueur et de 3 à 4 millimètres de diamètre intérieur, fermé à une extrémité, on chauffe au chalumeau, le verre fond et se soude à lui-même, protégeant ainsi le couple.

Pour se servir de ce couple, il faut bien entendu élever lentement et progressivement sa température avant de le plonger dans un bain métallique si l'on veut éviter les craquelures de l'enduit, conséquence inévitable d'une variation trop brusque de température.

Le verre peut convenir jusqu'à 700°. Au-dessus de cette température, M. H. GAUTIER emploie de petits tubes en biscuit, fermés à une extrémité, longs de 5 centimètres et ayant 3 à 4 millimètres de diamètre intérieur ; on y introduit le couple préparé comme il a été dit plus haut. Ces tubes résistent à la température de 1.500° ; ils

(1) H. GAUTIER, *Contribution*, p. 101-106.

sont assez peu sensibles aux brusques variations de température et parfaitement imperméables aux vapeurs métalliques.

Pour graduer l'instrument, l'une des soudures étant maintenue à 15°, l'autre est portée successivement à des températures connues et croissantes, ce qui permet de construire une courbe en portant en ordonnées les températures, et en abscisses les valeurs correspondantes du micromètre.

Malheureusement, les indications fournies par l'appareil varient d'un jour à l'autre, sans doute par suite de l'influence de la température sur le cadre du galvanomètre. Si le fil est en cuivre, les variations sont importantes ; elles deviennent négligeables avec le maillechort.

En tout cas, il est préférable de construire la courbe pour chaque série d'essais.

Lorsqu'on dispose d'une centaine de grammes de matière, la détermination de la température de solidification se fait assez bien pour les corps simples et les composés définis.

Il suffit de mesurer la température correspondant au temps d'arrêt dans le refroidissement, qui ne doit être ni trop lent ni trop rapide.

Si 120 divisions du micromètre correspondent à 1.500°, un déplacement de 1 division en 5 à 7 secondes donne de bons résultats.

Dans ses expériences sur la fusibilité des métaux, ROBERTS AUSTEN recevait l'image lumineuse fournie par le miroir sur une plaque sensible.

Pour rendre plus manifestes les phénomènes de surfusion, il rendait le galvanomètre plus sensible, il empêchait le miroir d'osciller sur une trop grande longueur, et ne découvrait la plaque photographique qu'au moment où se produisait la surfusion.

La détermination de la température de solidification commençante est délicate.

Pour obtenir un résultat rigoureux, M. H. GAUTIER recommande la méthode suivante :

On suit le déplacement du réticule au moyen d'un compteur à secondes, et l'on cherche sur le tableau que l'on établit, quelle est la division du micromètre qui correspond au plus grand intervalle de temps.

Voici les résultats obtenus par M. GAUTIER pour un alliage d'antimoine et d'aluminium :

Divisions du micromètre. . .	65	64	63	62	61	60	59	58	57
Nombre de secondes . . .	20	25	30	35	43	50	62	76	85
Différence . . . . .	5	5	5	8	7	12	14	9	

Le point de solidification correspond à la division 59.

Pour obtenir la température de solidification commençante, on peut encore utiliser une méthode employée par MM. CHARPY et LUCAS (1) pour les alliages de cuivre et de zinc.

Les indications des pyromètres sont enregistrées photographiquement sur un cylindre mù par un mouvement d'horlogerie et entouré d'une feuille de papier au gélatinobromure d'argent.

En développant le papier, on obtient une courbe présentant un palier correspondant à la température de solidification.

Pour étudier la fusibilité d'un alliage binaire, M. H. GAUTIER (2) opère de la manière suivante :

Dans un petit creuset de porcelaine de Saxe, on fond un poids connu (80 à 100 grammes) de l'un des métaux constituants, on y plonge le couple et l'on prend la température de solidification. On fond de nouveau, et l'on répète la mesure pour en obtenir la vérification.

On ajoute alors une quantité connue du second métal, on chauffe jusqu'à dissolution complète, puis on laisse refroidir et on effectue la mesure comme il a été indiqué.

On continue à ajouter le second métal par quantités connues jusqu'à obtention de l'alliage à parties égales.

On effectue alors d'une manière analogue une nouvelle série de mesures, en commençant par le second métal, auquel on ajoute des quantités successivement croissantes du premier métal jusqu'au moment où l'on arrive à l'alliage à parties égales, dont le point de solidification devra être identique à celui trouvé antérieurement.

(1) *Contribution...*, p. 51.

(2) *Id.*, p. 105-106.

La composition de ces alliages étant déduite des poids des constituants, il est nécessaire d'éviter l'oxydation ou les pertes par volatilisation. On y arrive par l'emploi d'artifices indiqués par M. H. GAUTIER dans son mémoire.

### Courbes de fusibilité des alliages binaires.

En résumant les données précédemment exposées relativement aux solutions aqueuses et aux mélanges salins fondus on peut, en ce qui concerne les alliages et par analogie, considérer trois cas (1) :

1<sup>er</sup> CAS. — Les deux métaux considérés ne donnent ni états allotropiques différents, ni combinaisons, ni mélanges isomorphes ;

2<sup>o</sup> CAS. — Les deux métaux considérés peuvent donner des combinaisons ;

3<sup>o</sup> CAS. — Les deux métaux considérés peuvent donner des mélanges isomorphes.

Les courbes de fusibilité des alliages métalliques seront composées de la réunion d'autant de branches distinctes se coupant deux à deux qu'il peut, du mélange liquide, se déposer de corps solides à un état chimique différent.

Elles ne pourront, sauf dans les cas de sursaturation, être observées expérimentalement en dehors de la région limitée par leurs points mutuels d'intersection.

Ceci posé, examinons successivement les trois cas considérés.

1<sup>er</sup> CAS. — *Les deux métaux ne donnent ni états allotropiques différents, ni combinaisons, ni mélanges isomorphes.*

La courbe complète de fusibilité est composée de deux branches correspondant l'une au dépôt de l'un des métaux à l'état solide, l'autre au dépôt du second métal.

C'est un cas analogue à celui qui a été cité, relativement aux mélanges de carbonate de sodium et chlorure de sodium, sulfate de

(1) LE CHATELIER, *R. g. des Sc.*, 30 juin 1895.

lithium et sulfate de calcium (1), étudiés par M. LE CHATELIER.  
Pour les alliages métalliques binaires qui présentent une courbe de fusibilité semblable, les deux branches de la courbe partent chacune du point de fusion d'un des métaux purs. Tel est le cas des alliages d'étain avec le zinc (2), le plomb (3) et le bismuth (4).

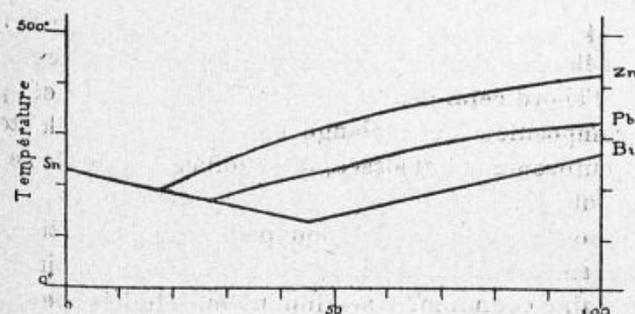


Fig. 10.

Par analogie avec ce qui se passe pour les sels précédemment cités et d'autres se conduisant d'une manière identique, on peut admettre que ces alliages sont formés par la juxtaposition des cristaux des métaux constituants.

A une température inférieure à celle qui correspond au point de rencontre des deux branches de chaque courbe, il ne peut exister de matière sous la forme liquide.

Lorsqu'on atteint cette température limite, les deux métaux se déposent simultanément et dans les proportions relatives suivant lesquelles ils se trouvent dans la masse liquéfiée. Il en résulte que la solidification s'effectue totalement et à température constante, comme pour un corps chimiquement défini.

Ce sont bien là les caractères d'un *mélange eutectique*.

(1) Voir page 11.

(2) RUBBERG, *Pogg. Ann.*, **17**, 240 ; *Annales* (2), **48**, 353.

(3) KUPFFERR, *Annales* (2), **40**, 289 ; ROBERTS AUSTEN, *Proceed. R. S. L.*, **43**, 452 (1898).

(4) GUTHRIE, *Phil. Mag.* (5), **22**, 46 (1884).

Les courbes de fusibilité d'un alliage binaire donnent immédiatement la composition du mélange eutectique et la température de fusion de ce mélange. Ce sont les coordonnées du point d'eutexie.

L'alliage eutectique est le seul dans ce groupe qui soit susceptible de se solidifier entièrement à température constante. Pour lui et pour lui seul, le point de solidification commençante se confond avec le point de solidification finale. Cet alliage ne se liquate pas.

Les mélanges dont la composition est quelconque laissent cristalliser d'abord celui des deux corps qui est en excès par rapport à la composition du mélange eutectique, puis la température s'étant suffisamment abaissée, la solidification totale se produit au point d'eutexie.

Outre les alliages précités, on peut encore mentionner comme appartenant à ce groupe les alliages : plomb-antimoine, antimoine-argent, zinc-cadmium, zinc-aluminium, étudiés par M. H. GAUTIER (1) et par M. ROLAND GOSSELIN.

La courbe des alliages cuivre-argent a été tracée, en 1875, par ROBERTS AUSTEN (2), contrôlée par lui-même, en 1891, au moyen du pyromètre LE CHATELIER, et refaite de nouveau, en 1897, par HEYCOCK et NEVILLE (3).

Les deux branches de cette courbe donnent un point d'eutexie pour 770° et une composition représentée par 72 p. d'argent pour 28 p. de cuivre.

Les coordonnées de ce point d'eutexie sont justement les caractéristiques de l'alliage de LEVOL, regardé longtemps comme un composé défini de formule  $\text{Ag}^3\text{Cu}^2$ .

Ce corps n'est donc qu'un conglomérat eutectique ; c'est du reste ce que l'examen microscopique a permis de vérifier (4).

Il existe un groupe important d'alliages dont les courbes de fusibilité ne comprennent que deux branches, ce sont les *aciers*.

Ces courbes de fusibilité présentent les plus grandes analogies avec les courbes des alliages du groupe argent-cuivre. La consti-

(1) *Contribution...*, p. 104.

(2) *Proceed. R. S. L.*, 1875, p. 481.

(3) *Phil. Trans.*, **189**, 25.

(4) OSMOND, *C. R.*, **124**, 1094 (1897).

tution des aciers se rapproche d'ailleurs de celle de ces alliages, celui d'étain et de bismuth notamment.

Rappelons qu'aux hautes températures, l'acier est une solution de carbure de fer  $Fe^3C$ , dans une forme allotropique du fer ; pendant le refroidissement lent, cette solution laisse déposer du fer ou du carbure, suivant qu'elle contient un excès de l'un ou de l'autre, et elle atteint une composition déterminée, constante, correspondant au mélange eutectique des alliages et que l'on a appelé *perlite*.

2<sup>e</sup> CAS. — Les métaux peuvent se combiner entre eux comme le font les sels avec l'eau pour donner des hydrates (p. 11), ou les sels entre eux pour former des sels doubles (p. 15 et 16).

La courbe de fusibilité est alors formée de plusieurs branches, et celles qui sont relatives aux combinaisons affectent une allure caractéristique. Elles présentent, en général, un maximum de température pour un mélange de composition peu différente de celle de la combinaison. Cette température maxima, voisine de celle qui exprime le point de fusion de la combinaison, peut être supérieure aux températures de fusion des métaux constituants.

*L'existence de ce maximum est l'indice certain d'une combinaison.* Mais la réciproque n'est pas exacte, comme nous l'avons montré antérieurement. Cette particularité a permis de mettre en évidence l'existence d'un certain nombre de composés définis, dont plusieurs ont été isolés chimiquement. Parmi ces composés définis, nous citerons :

$SbAl$ ,  $AuAl^2$  (ROBERTS AUSTEN).

$SnCu^3$ ,  $SbCu^2$ ,  $Al^2Cu$ ,  $AlCu^3$  (H. LE CHATELIER).

$Ni^3Sn^2$ ,  $SnAl$  ou  $Sn^3Al^2$ ,  $AgAl$ ,  $SbAl$  (H. GAUTIER, R. GOSSELIN).

$AlMg^2$ ,  $AlMg$ ,  $CuMg^2$ ,  $CuMg$ ,  $Cu^2Mg$ ,  $CdMg$ ,  $CdMg^4$  (BOUDOUARD).

$PbMg^2$ ,  $SnMg^2$  (KOURNAKOFF et STÉPANOFF).

$PbTe$ ,  $Sb^2Te^3$  (FAY et GILSON) (FAY et ASHLEY).

$Pb^2Hg$  (FAY et NORTH).

$KTI$ ,  $NaTI$ ,  $K^2TI$ ,  $Na^2TI$ ,  $Hg^2TI$ ,  $Na^2K$  (KOURNAKOFF et POUCHINE).

Les alliages de ce groupe seront donc formés par la juxtaposition des cristaux de l'un des métaux constituants avec une combinaison définie.

Dans ce groupe rentreront les alliages suivants :

Or-aluminium (1).

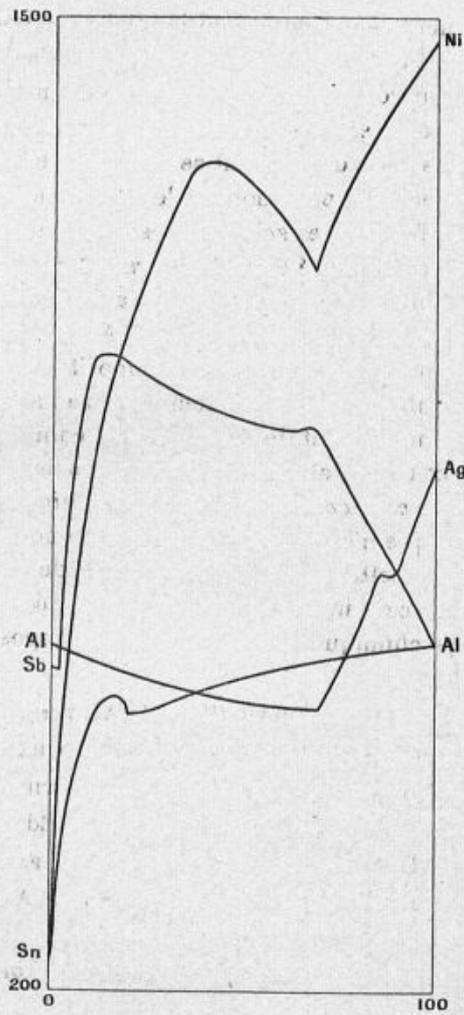


Fig. 11.

(1) ROBERTS AUSTEN.

- Cuivre-étain, cuivre-antimoine, cuivre-aluminium (1).  
 Cuivre-nickel, étain-nickel, antimoine-aluminium, argent-aluminium (2).  
 Etain-aluminium, plomb-cuivre, bismuth-cuivre, zinc-antimoine (3).

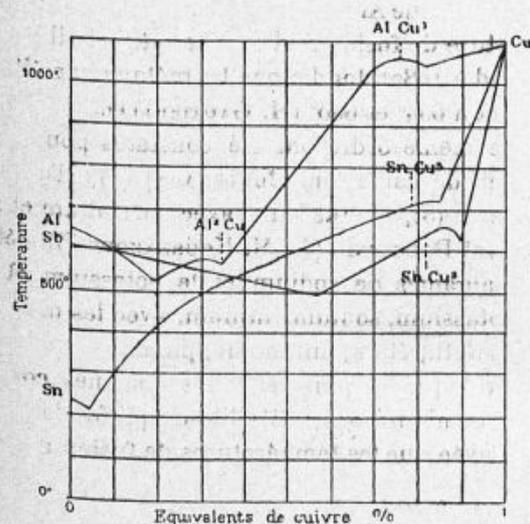


Fig. 12.

- Aluminium-magnésium, cadmium-magnésium, cuivre-magnésium (4).  
 Plomb-magnésium, étain-magnésium (5).  
 Plomb-tellure, antimoine-tellure (6).  
 Plomb-mercure (7).  
 Potassium-sodium, potassium-thallium, sodium-thallium, mercure-thallium (8).

(1) LÉ CHATELIER, *C. R.*, **120**, 834.  
 (2) H. GAUTIER, *Bull. Soc. enc.*, octobre 1896.  
 (3) ROLAND-GOSSELIN, *Bull. Soc. enc.*, octobre 1896.  
 (4) BOUDOUARD, *Bull. Soc. chim. (3)*, **27**, 45, 854 (1902); **29**, 629 (1903).  
 (5) KOURNAKOFF et STEPANOFF, *Soc. phys.-chim. russe*, **34**, 520; *Bull. Soc. chim. (3)*, **30**, 67 (1903).  
 (6) FAY, GILSON, ASHLEY, *Am. Journ.*, **27**, 81 et 95; *Bull. Soc. chim. (3)*, **30**, 106 (1903).  
 (7) FAY et NORTH, *Am. Journ.*, **25**, 216, 231; *Bull. Soc. chim. (3)*, **26**, 358 (1901); *Soc. phys.-chim. russe*, **33**, 565, 588 (1901).  
 (8) KOURNAKOFF et POUCHINE, *Bull. Soc. enc.*, 28 février 1902; *Bull. Soc. chim. (3)*, **28**, 402 (1902).

L'existence de combinaisons définies au sein des alliages métalliques explique pourquoi la fusibilité d'un alliage peut être moindre que celle des métaux constituants.

Pour les alliages d'aluminium et d'or, très riches en or, ce tient à la formation de  $Al^3Au$ , fusible à  $1.070^\circ$ , c'est-à-dire au-dessus de la température de fusion de l'or. De même l'alliage aluminium-antimoine fond à  $1080^\circ$ , tandis que les métaux constituants fondent respectivement à  $654^\circ$  et  $630^\circ$  (H. GAUTIER) (1).

Des faits de même ordre ont été constatés pour les alliages de magnésium et de cadmium (BOUDOUARD) (2), d'antimoine et de lithium (LEBEAU) (3), de thallium avec le sodium et le potassium (KOURNAKOFF et POUCHINE) (4). M. KOURNAKOFF (5) a étudié la fusibilité des amalgames de sodium et de potassium et de certains alliages de potassium, sodium, lithium, avec les métaux suivants : cadmium, bismuth, étain, antimoine, plomb.

La caractéristique la plus nette des systèmes considérés est la formation de combinaisons métalliques qui fondent à une température plus élevée que les températures de fusion des métaux constituants.

Le maximum observé a reçu le nom de *point dystectique*.

Inversement, il convient de signaler les curieuses propriétés de l'amalgame de thallium. Cet alliage présente un eutectique solidifiable seulement à  $-60^\circ$ , d'après MM. KOURNAKOFF et POUCHINE (6). C'est la température la plus basse qu'on ait jamais observée dans les substances métalliques.

3<sup>e</sup> CAS. — Les métaux sont isomorphes ou susceptibles de fournir des combinaisons isomorphes.

Dans ces conditions, la courbe de fusibilité est continue et tend à se rapprocher de la droite qui joint les points de fusion des deux constituants.

Si les corps isomorphes ont des points de fusion voisins, les

(1) *Contribution...*, p. 117.

(2) *Loc. cit.*

(3) *C. R.*, **134**, 231 (1902).

(4) *Soc. phys.-chim. russe*, **33**, 565 (1901); *Bull. Soc. chim.* (3), **28**, 402 (1901).

(5) *Bull. Soc. enc.*, septembre 1900, 344-364.

mélanges n'auront pas une fusibilité plus grande que les corps séparés.

C'est ce qui a lieu pour les alliages fer-nickel, métaux certainement isomorphes, et argent-or.

Les alliages de ce groupe sont formés d'une seule espèce de cris-



Fig. 13.

taux occupant toute la masse : en général, la composition et les propriétés varient d'une façon continue dans chaque cristal.

Les alliages de bismuth et d'antimoine étudiés par M. CHARPY sont des *mélanges isomorphes*.

A côté de ce cas relativement simple, mais aussi peu fréquent, il semblerait qu'il y ait un certain nombre d'alliages binaires contenant un composé défini de deux métaux isomorphes avec l'un d'eux.

Ces phénomènes, analogues à ceux étudiés par M. ROOZEBOOM et par M. LE CHATELIER, présentent une certaine complexité.

Parmi les alliages appartenant à cette catégorie, on peut citer les suivants : cadmium-argent, zinc-argent, étain-antimoine, bismuth-antimoine.

L'addition de petites quantités d'argent à du zinc ou à du cadmium élève immédiatement leur température de solidification ; de même l'addition de petites quantités d'antimoine à l'étain ou au bismuth élève la température de solidification de ces métaux. Or, l'antimoine et le bismuth sont nettement isomorphes, l'élévation immédiate du point de fusion du plus fusible des deux métaux paraît donc se rattacher étroitement aux phénomènes d'isomorphisme dans les alliages.

M. LE CHATELIER a observé que les maxima des courbes de fusibilité des alliages ne correspondent pas toujours exactement à une

composition de la partie liquide identique à celle des composés définis auxquels ces maxima sont imputables.

Ce fait s'explique si l'on admet que la composition de la partie

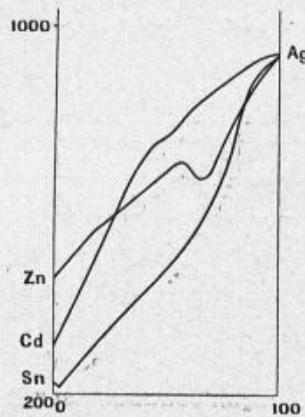


Fig. 14.

solide peut varier d'une façon continue à partir de la combinaison définie pour se comporter comme un mélange isomorphe de cette combinaison avec le métal en excès, en un mot constituer ce qu'on appelle une *solution solide*.

#### Résumé et conclusions.

En résumé on peut considérer les alliages binaires comme formés de corps cristallisés assemblés de diverses manières :

1° Par juxtaposition des cristaux des métaux constituants :

Etain-zinc,  
Etain-bismuth,  
Etain-plomb,  
Plomb-antimoine,

Argent-cuivre,  
Zinc-aluminium,  
Antimoine-argent.

2° Par juxtaposition des cristaux de l'un d'eux avec une combinaison définie ;

Potassium-sodium,  
Potassium-thallium,  
Sodium-thallium,  
Mercure-thallium,  
Mercure-plomb,  
Antimoine-lithium,  
Etain-aluminium,  
Etain-nickel,  
Cuivre-nickel,  
Zinc-antimoine,  
Aluminium-argent,  
Antimoine-aluminium,  
Etain-cuivre,

Antimoine-cuivre,  
Aluminium-cuivre,  
Plomb-cuivre,  
Bismuth-cuivre,  
Or-aluminium,  
Aluminium-magnésium,  
Cadmium-magnésium,  
Cuivre-magnésium,  
Plomb-magnésium,  
Etain-magnésium,  
Plomb-tellure,  
Antimoine-tellure.

3° Par des mélanges isomorphes, soit que les métaux soient isomorphes :

Or-argent,

Bismuth-antimoine,

soit qu'ils forment des combinaisons isomorphes avec l'un d'eux :

Zinc-cuivre,  
Zinc-argent,  
Etain-argent,

Cadmium-argent,  
Etain-antimoine.

« La solidification d'un alliage fondu commence toujours à la même température pour une composition déterminée. En laissant de côté le cas des mélanges isomorphes, il se dépose pendant la solidification soit un métal pur, soit une combinaison définie ; ce dépôt amène une variation de la composition de la partie encore liquide, et la solidification ne peut continuer que si la température s'abaisse à nouveau, et ainsi de suite ; la température ne reste donc pas constante pendant toute la durée de la solidification.

« De plus, si le corps qui se dépose a une densité notablement différente de celle du liquide restant, il gagne soit le fond, soit la partie supérieure du creuset, et l'on aura après refroidissement un

culot dont la composition variera d'une extrémité à l'autre : d'un côté, un métal ou une combinaison; de l'autre, un alliage à point de fusion minimum. C'est le phénomène bien connu de la *liquation*.

« La solidification a cependant lieu à température constante dans deux cas : celui où l'alliage a une composition correspondant à une composition définie (le dépôt de cette combinaison ne modifie pas alors la composition du liquide restant), et celui où cette composition correspond à un point anguleux de la courbe de fusibilité, c'est-à-dire à un alliage eutectique; dans ce cas il se dépose simultanément les deux métaux correspondant aux branches qui se coupent, et la composition du bain liquide reste encore constante.

« Quant aux mélanges isomorphes, ils se solidifient tantôt à température constante, tantôt à température progressivement décroissante. »

Telles sont, résumées par M. H. GAUTIER (1), les conclusions qui se dégagent de l'étude de la fusibilité des alliages binaires.

#### Alliages ternaires.

L'étude de la fusibilité donne encore des résultats intéressants, qui peuvent d'ailleurs être contrôlés en se servant du microscope.

La composition d'un alliage ternaire peut être représentée au moyen du diagramme triangulaire déjà utilisé par MM. THURSTON, ROOZEBOOM, LE CHATELIER, etc... Soit un triangle équilatéral ABC, considérons un point M à l'intérieur, la somme des distances de ce point aux côtés du triangle  $M\alpha + Mb + Mc$  est constante et égale à la hauteur du triangle.

On convient que chaque sommet correspond à un des métaux constituants de l'alliage et que le point M représente l'alliage qui contient des proportions de chaque métal A, B, C représentées par

(1) *Contribution...*, p. 218.

les distances de ce point aux côtés du triangle  $Ma$ ,  $Mb$ ,  $Mc$  dont la somme constante sera prise égale à 100.

De cette façon, la composition de chaque alliage ternaire correspond à un point situé à l'intérieur du triangle, les points situés sur les côtés correspondent aux alliages binaires et les sommets aux métaux purs.

Pour représenter la variation de la fusibilité, on élève en chaque

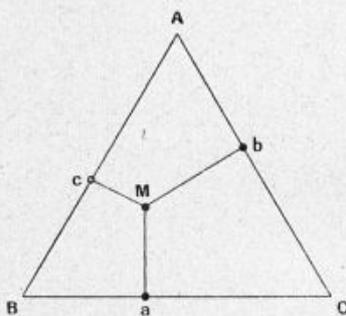


Fig. 15.

point du triangle une perpendiculaire à son plan et on porte sur cette perpendiculaire une hauteur proportionnelle à la température de fusibilité de l'alliage dont la composition est représentée par la position du pied de la perpendiculaire. Le lieu de ces points est la *surface de fusibilité* qui correspond aux courbes des alliages binaires.

M. CHARPY (1) a déterminé cette surface de fusibilité pour les alliages de plomb, d'étain et de bismuth constituant un cas simple, car les métaux constituants sont miscibles en toutes proportions, ne peuvent former de solutions solides, ne donnent ni composés binaires, ni composés ternaires.

La surface de fusibilité a été déterminée par points au moyen de 56 mesures.

A l'aide de ces mesures, l'auteur a pu tracer par interpolation

(1) H. GAUTIER, *Contribution...*, p. 117-118.  
TASSILLY.

graphique, les isothermes de la surface de fusibilité, c'est-à-dire les lieux des points représentatifs dont la solidification commence à la même température; ces isothermes sont marquées sur la figure en traits pointillés de 25 en 25° (fig. 16).

La surface a été construite en plâtre.

Elle se compose de trois nappes se coupant suivant les lignes (en traits pleins)  $E\epsilon$ ,  $E'\epsilon$ ,  $E''\epsilon$ .

Les points  $E$ ,  $E'$ ,  $E''$  correspondent respectivement aux alliages

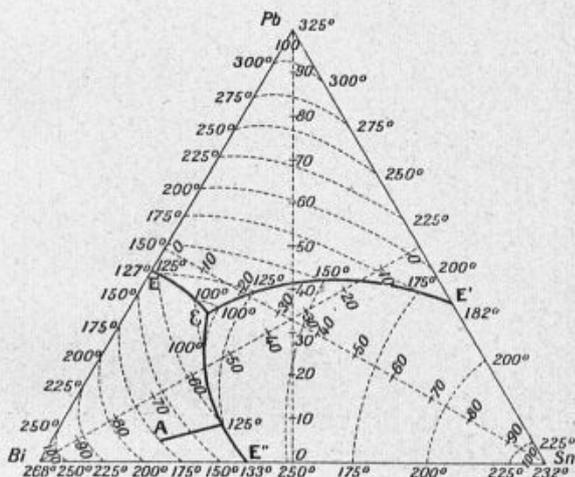


Fig 16.

eutectiques binaires : Pb-Bi, Pb-Sn, Sn-Bi ; le point  $\epsilon$ , à l'alliage eutectique ternaire qui fond à 96° et renferme environ : Pb 32 %, Sn 15,5 %, Bi 52,5 %.

D'après les théories admises actuellement sur les solutions et la congélation des mélanges, cette forme de fusibilité indique que, suivant la composition de l'alliage, et par conséquent la position du point M dans le triangle, il se sépare au commencement de la solidification soit de l'étain, soit du plomb, soit du bismuth. Enfin, l'alliage eutectique ternaire pourra être en équilibre à l'état liquide avec le plomb, l'étain et le bismuth solide et laissera déposer à la fois ces trois métaux.

Considérons maintenant un alliage dont le point représentatif soit situé en A, par exemple, sur la nappe BiE<sub>2</sub>E'', chauffons-le de manière à l'amener à l'état liquide et laissons-le refroidir.

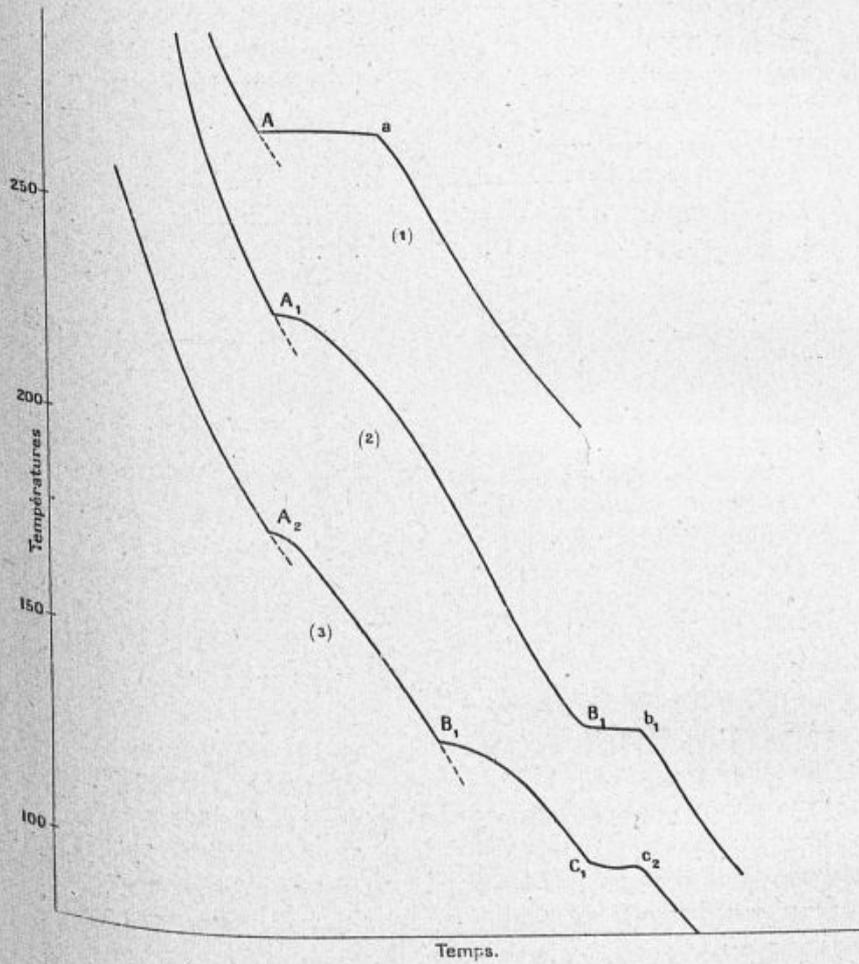


Fig. 17.

Quand la température atteint la valeur qui correspond à l'isotherme passant par le point A, soit dans le cas actuel 175°, la solidification commence, et il se sépare du bismuth solide.

La composition de la partie liquide se modifiant, le point A se

déplace dans la direction BiA, les proportions d'étain et de plomb restant invariables.

Le point représentatif arrive ainsi sur la ligne  $E''\epsilon$ , et à ce moment la température étant de  $125^\circ$ , le liquide abandonne un mélange de bismuth et d'étain; quand le point figuratif arrive en  $\epsilon$ , la partie liquide a la composition de l'alliage eutectique ternaire et se solidifie à température constante ( $96^\circ$ ) en laissant déposer simultanément les trois métaux.

Ces périodes de solidification peuvent être aisément observées quand on suit la marche du refroidissement en notant la température à des intervalles de temps égaux. On obtient des courbes très expressives (fig. 17).

(1) *Bismuth pur* solidification à température constante de  $268^\circ$ , de A en a.

(2) (Bi = 81) + (Pb = 19).

Changement de direction en  $A_1$  (dépôt de bismuth solide), palier  $B_1b_1$  (solidification de l'alliage eutectique binaire à  $127^\circ$ ).

(3) Alliage de Pb = 21, Sn = 5,5, Bi = 74,5.

Premier changement de direction à  $175^\circ$ , en  $A_2$  (dépôt de bismuth).

Deuxième changement de direction à  $125^\circ$ , en  $B_2$  (dépôt Bi + Sn).

Palier horizontal  $C_2c_1$  à  $96^\circ$  (solidification de l'alliage eutectique ternaire).

On peut séparer les alliages ternaires d'étain et de bismuth en trois groupes, suivant que c'est l'un ou l'autre de ces métaux qui se sépare au début de la solidification.

Chacun de ces groupes se partage lui-même en deux autres, suivant la nature du mélange binaire qui se dépose en second lieu.

Par exemple, si l'on considère les alliages correspondant aux points situés sur la nappe  $BiE\epsilon E''$ , on aura une constitution différente suivant que le point représentatif sera situé sur  $BiE\epsilon$  ou sur  $BiE''\epsilon$ .

Sur  $BiE\epsilon$  les grains de bismuth déposés en premier lieu seront entourés par une zone PbBi.

Sur  $BiE''\epsilon$ , cette deuxième zone contiendra SnBi.

Enfin, des alliages dont les points représentatifs sont situés sur la ligne  $Bi\epsilon$  seront formés par des grains de bismuth empâtés dans l'alliage eutectique ternaire.

On pourra ramener à ce cas simple d'alliage ternaire (PbBiSn) la plupart de ceux pour lesquels les métaux forment seulement des composés binaires et ne donnent ni composés ternaires, ni solutions solides ou mélanges isomorphes.

Par exemple, avec les alliages CuSbSn renfermant les composés  $\text{SbCu}^2$  et  $\text{SnCu}^2$ , on pourra imaginer que les alliages les plus riches en cuivre sont formés non pas de cuivre, d'étain ou d'antimoine, mais de Cu, de  $\text{SbCu}^2$  et de  $\text{SnCu}^2$ , et on retombera sur le cas précédent, pourvu qu'il ne se forme pas de composé ternaire des trois métaux.

## CHAPITRE II

### LA LOI DES PHASES APPLIQUÉE AUX ALLIAGES

GIBBS (1), en se fondant sur les principes de la thermodynamique, a établi pour les systèmes réversibles dont l'état n'est fonction que des degrés de concentration, de la pression et de la température, une relation entre la *variance* du système, le nombre des *composants indépendants* et le nombre des phases en présence.

Cette relation porte le nom de *loi des phases*. Avant d'énoncer cette loi il convient de définir le sens des divers termes qui permettent d'en donner l'expression (2).

Deux nombres caractérisent un système chimique : le nombre des *composés indépendants* qui le forment et le *nombre des phases* en lesquelles il est partagé. D'une façon générale, on appelle *phase* d'un système, formé par un nombre quelconque de corps, toute partie homogène de ce système ; il existe donc autant de phases que de parties homogènes dans un système.

Un mélange homogène constitue une seule phase. Ainsi deux cristaux différents de glace sont deux exemples d'une même phase, parce qu'ils ne diffèrent que par la grandeur, la forme et la position dans l'espace.

(1) J.-W. GIBBS, *Equilibre des systèmes chimiques*, traduction par H. LE CHATELIER (CARRÉ et NAUD). Paris, 1899.

(2) DUHEM, *Thermodynamique et chimie* ; LE CHATELIER, *Revue générale des Sciences*, 30 octobre 1899 ; LABROUSTE, *Bull. sc. F. des Sc.*, 1902, nos 1 et 2.

Un système formé d'eau liquide et de vapeur d'eau est partagé en deux phases, le liquide et la vapeur; il en est de même du système eau liquide et glace.

Un système qui ne contient que des cristaux de sel marin et une dissolution de ce sel est également partagé en deux phases : le sel solide et la dissolution.

Un système formé de carbonate de calcium, de chaux et d'anhydride carbonique est partagé en trois phases : le carbonate, la chaux, le gaz carbonique.

Un mélange de différents corps, répartis en diverses phases, n'est bien connu que si on sait exactement ce qui figure dans ce mélange.

On appelle *composants indépendants* d'un système des corps de nature telle qu'on puisse en ajouter ou en retrancher du système, sans avoir à changer la dénomination de ce système.

Ainsi un système qui contient du carbonate de calcium, de la chaux et du gaz carbonique, est formé de calcium, de carbone et d'oxygène; mais les masses de ces trois corps simples ne peuvent être prises arbitrairement.

La condition d'existence du système exige que si l'on choisit arbitrairement deux de ces masses, la masse du calcium et celle du carbone, par exemple, celle de l'oxygène se trouve par cela même déterminée sans ambiguïté.

En disant qu'un système est formé de carbonate de calcium, de chaux et de gaz carbonique on en définit l'*espèce*. Un tel système ne pourra être composé en prenant des masses arbitraires de calcium, de carbone et d'oxygène, mais on pourra toujours le composer en prenant des masses arbitraires de chaux et d'anhydride carbonique, qui sont pour les systèmes de l'*espèce* considérée des *composants indépendants*. Le carbonate de calcium est alors un composant dépendant.

Dans bien des cas on peut choisir de plusieurs manières différentes les composants indépendants des systèmes d'une espèce donnée, mais le nombre des composants indépendants est toujours le même, de quelque manière que l'on groupe en composants indépendants les corps simples qui forment les systèmes de l'*espèce* considérée.

Ainsi, par exemple, pour des systèmes formés de cristaux hydratés, d'acétate de sodium et d'une solution aqueuse d'acétate de sodium

on peut prendre pour composants indépendants des systèmes de cette espèce : l'eau et l'acétate de sodium hydraté, ou bien l'eau et l'acétate de sodium anhydre ; mais dans chaque cas le nombre de ces composants indépendants est égal à 2.

Pour préciser la notion de *phases*, prenons quelques exemples ; considérons une solution aqueuse d'éther occupant tout l'espace offert par un récipient fermé. Nous n'avons qu'une phase, car on peut faire varier arbitrairement la pression et la température ainsi que la proportion d'éther dissous (au moins dans certaines limites).

Si on admet que l'on puisse augmenter la capacité du récipient, il se forme de la vapeur, d'où une nouvelle phase. L'expérience montre que pour des proportions déterminées d'eau et d'éther et à chaque température, la pression n'est plus arbitraire ; il en résulte que l'apparition d'une nouvelle phase a fait disparaître un des *degrés de liberté* du système. Si on ajoute de l'éther jusqu'à refus, on a deux couches liquides, et pour une température donnée la proportion d'eau et d'éther dans chaque phase est déterminée ainsi que la pression : à cette nouvelle phase correspond encore la perte d'un degré de liberté.

En refroidissant suffisamment le système pour y faire naître de la glace, on crée une nouvelle phase et le dernier degré de liberté disponible disparaît. L'équilibre ne peut subsister pour ce système que pour une proportion bien définie d'éther et d'eau, pour une pression et pour une température bien déterminée.

Ainsi, à l'apparition de chaque phase correspond la perte d'un degré de liberté pour un système. On appelle *variance* d'un système le nombre de degrés de liberté qu'il possède. Suivant la valeur de ce nombre, le système est invariant ( $v=0$ ), monovariant ( $v=1$ ), divariant ( $v=2$ ), trivariant, etc.

Ceci posé, la loi des phases peut s'énoncer ainsi :

*La variance ou degré de liberté d'un système matériel dont toutes les parties sont en équilibre chimique et physique est égal à l'excès du nombre des constituants indépendamment variables sur le nombre des phases, augmenté de deux unités :*

Ce qui peut s'exprimer par l'équation :

$$v = n + 2 - \varphi.$$

Ajoutons que la loi des phases est susceptible d'une représentation géométrique tant que la variance reste inférieure à 3 unités.

Dans les *systèmes invariants* ( $v = 0$ ) le degré de liberté est nul. L'équilibre du système ne peut exister que pour une seule pression, une seule température, une seule proportion relative des constituants dans chaque phase. Ces systèmes invariants sont représentés nécessairement par des *points*, puisque leurs coordonnées sont invariables.

Dans les courbes de solubilité d'un sel, les points invariants correspondent aux points d'intersection deux à deux des courbes de solubilité du sel anhydre, des différents hydrates, de la glace, etc.

Tous les systèmes invariants peuvent fournir, pour la thermométrie, des points fixes rigoureusement déterminés.

Dans les *systèmes monovariants* satisfaisant à la condition  $n + 2 - \varphi = 1$  on peut fixer arbitrairement une des variables définissant l'état du système, fixant ainsi toutes les autres grandeurs.

Si l'on prend la température comme variable indépendante, à chaque température correspondra une pression déterminée du système, une composition déterminée de chaque phase. Toutes les représentations géométriques des propriétés du système, ne possédant ainsi qu'un degré de liberté, seront nécessairement des *lignes* et ces lignes aboutiront aux *points invariants*, ou en dehors des cas de sursaturation elles seront limitées ; telles, par exemple, les courbes de tension de vapeur, de tension de dissociation, de solubilité, etc.

Dans les *systèmes divariants*  $n + 2 - \varphi = 2$  on peut se donner arbitrairement deux des grandeurs qui déterminent la phase : la pression et la température par exemple ; les autres grandeurs sont par cela même déterminées. La représentation géométrique d'une de ces grandeurs en fonction des deux variables indépendantes sera nécessairement une surface. L'intersection de deux surfaces semblables sera une ligne représentative d'un système monovariant.

Dans l'étude des dissolutions, des mélanges fondus, un examen superficiel peut conduire à penser que le degré de liberté est d'une unité inférieure à celui de la formule. On considère en effet que la solubilité d'un sel est entièrement déterminée par la tempé-

rature. Cependant, avec deux phases seulement, solution et sel, un système formé de deux constituants devrait être divariant; il l'est bien en réalité, car la solubilité varie non seulement avec la température, mais avec la pression. Pratiquement, les variations de solubilité correspondant aux changements de la pression atmosphérique sont négligeables, comme échappant à l'observation, et le nombre 2 se rapportant aux actions physiques se réduit à 1. Par conséquent, dans tous les systèmes où il n'existe pas de masses gazeuses et que l'on étudie au voisinage de la pression atmosphérique, l'expression du degré de liberté devient :

$$n + 1 - \varphi,$$

ce qui évite de faire intervenir dans les systèmes de corps non volatils une phase vapeur plus ou moins fictive.

En appliquant cette loi à un mélange de corps solides pris à la température ordinaire et obtenus par une succession de transformations réversibles, telles que solidification par refroidissement, cristallisation d'une dissolution, etc., on arrive à la conclusion suivante :

L'état stable d'un mélange solide (sels fondus, alliage métallique, roche) correspond à un système monovariant, c'est-à-dire que le nombre des phases doit être égal au nombre des composants indépendants qui entrent dans sa composition.

Ainsi la constitution d'un alliage métallique, d'une roche, etc., est rigoureusement régie par la loi des phases, dans tous les cas où l'état final est un état d'équilibre, c'est-à-dire a été atteint par une succession de transformations réversibles.

#### **Application de la loi des phases aux alliages.**

M. H. LE CHATELIER a cherché à éclaircir tout l'ensemble des phénomènes qui se produisent dans les alliages solides de fer et de carbone en partant de cette conception fondamentale que ces alliages se comportent en partie comme des solutions solides capables de laisser déposer pendant le refroidissement, comme des

solutions liquides, des corps simples ou composés ou les deux à la fois.

Aux deux constituants d'un alliage fer-carbone devront correspondre deux phases, soit les constituants eux-mêmes, soit quelques-unes de leurs combinaisons. Suivons le mélange fer-carbone depuis son état fondu jusqu'à la température ordinaire (1). On a successivement :

1° Fonte liquide, 1 phase, système bivariant; température et composition du liquide indépendantes.

2° Fonte liquide et graphite, 2 phases, système monovariant; la composition du liquide est déterminée pour chaque température; c'est une solution saturée.

3° Fonte liquide, graphite, solution solide de carbone, 3 phases, système invariant.

La composition de la fonte (3 p. 100 de carbone), celle de la solution solide (1,5 p. 100 de carbone) et la température 1130° environ restent invariables, aussi longtemps que l'une des trois phases n'a pas disparu. En continuant à enlever de la chaleur, la phase liquide disparaît.

4° Graphite, solution solide de carbone, 2 phases, système monovariant. La composition de la solution solide (martensite, austénite ou troostite) est entièrement déterminée pour chaque température; c'est une solution saturée solide.

5° Graphite, solution solide de carbone, fer pur, 3 phases, système invariant.

La composition de la solution solide (environ 0,5 p. 100 de carbone) et la température 700° restent invariables tant que l'une des phases n'a pas disparu. En refroidissant, la solution solide disparaît.

6° Graphite et fer pur, deux phases, système monovariant.

La température peut varier sans modifier l'état du système, qui se conserve jusqu'à la température ordinaire et y est absolument stable.

Si dans une masse solidifiée on trouve un nombre de phases supérieur à celui des constituants indépendants, cela tient à ce que l'état final n'est pas stable; c'est le cas de la fonte refroidie rapi-

(1) *R. gén. des Sc.*, janvier 1897, *C. R.* **130**, 85 (1900).

dement et renfermant fer, graphite et cémentite. Aussi par recuit peut-on faire disparaître la cémentite.

Les causes capables de produire de tels effets sont le refroidissement rapide et la formation de couches concentriques qui amènent l'isolement de certaines particules et les empêchent de contribuer à la constitution d'une forme stable définitivement.

C'est ce qui arrive pour les alliages de cuivre et de cadmium, dans lesquels on observe souvent trois phases : le cuivre, le cadmium et une combinaison de ces deux métaux alors que l'un des métaux, celui qui est en excès par rapport aux proportions susceptibles de se combiner, devrait seul subsister en présence de cette combinaison.

Ces alliages instables présentent par suite une constitution et des propriétés extrêmement variables suivant les conditions qui ont présidé à leur élaboration.

ROBERTS AUSTEN (1) a essayé de représenter par le diagramme suivant les phénomènes qui se produisent dans le refroidissement d'un système fer-carbone (fig. 18, 1).

On doit à M. BAKHUIS ROOZEBOOM (2) un diagramme plus complet dont nous allons donner le détail (fig. 18, 2).

Lorsqu'on abaisse la température d'un mélange fondu de fer et de carbone, deux cas sont à considérer suivant que la teneur en carbone de la fonte en fusion est inférieure ou supérieure à 4,3 p. 100.

Pour une teneur en carbone supérieure à 0,043, la fonte refroidie laisse déposer du graphite jusqu'à ce que sa teneur en carbone atteigne cette limite, ce qui a lieu à 1.130°. Pour chaque température la fonte peut être regardée comme une solution saturée de graphite dans le fer fondu.

Le lieu des points définis par la teneur en carbone et la température est représenté par la courbe DB.

Lorsque le mélange liquide présente une teneur en carbone inférieure à 0,043 on obtient par refroidissement des cristaux mixtes, contenant en proportion variable du fer et du carbone auxquels

(1) *Proceed. Mech. Eng.*, 4 février 1897, p. 70-90; *Bull. Soc. enc.* (1899), p. 458.  
(2) BAKHUIS ROOZEBOOM, *Z. phys. Chem.*, **28**, 494; **30**, 385; **34**, 437; *R. g. des Sc.*, 30 septembre 1900; *Contribution...*, p. 317.

on donne le nom de martensite, principal constituant de la fonte

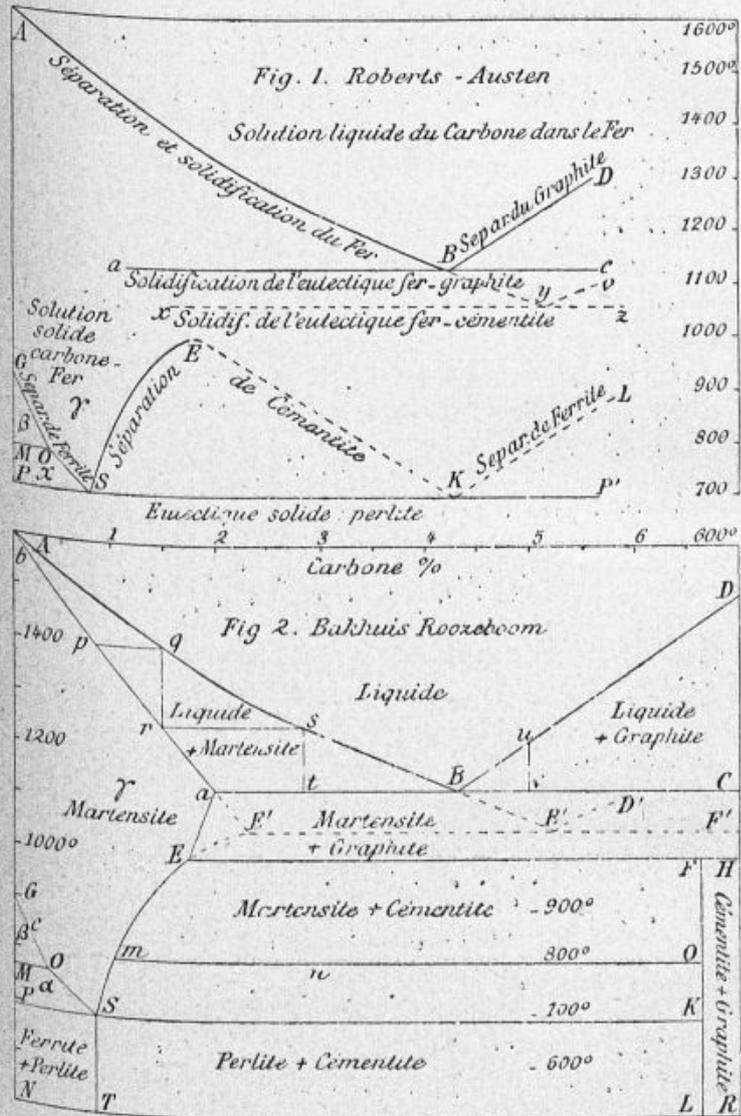


Fig. 18 (1 et 2).

blanche. La courbe AB représente la congélation de la martensite

au sein du mélange liquide. La courbe Aa constitue la courbe de fusion de la martensite. Elle part de  $1.600^{\circ}$  pour s'arrêter en a à  $1.130^{\circ}$ , la teneur en carbone étant alors de 0,02.

Le point B est un point d'eutexie. Lorsque la température aura atteint  $1.130^{\circ}$  la teneur du liquide en carbone sera de 0,043. Pour un abaissement très petit de température le liquide se prendra en masse en formant un mélange eutectique de graphite pur et de cristaux mixtes de martensite renfermant en moyenne 4,3 p. 100 de carbone.

La masse solidifiée peut subir aux températures inférieures à  $1.130^{\circ}$  diverses modifications.

Du mélange eutectique à une température inférieure à  $1.000^{\circ}$  il peut se séparer une combinaison amorphe définie formant ciment entre les cristaux de graphite ou les cristaux de martensite; c'est la *cémentite*  $Fe^3C$ .

Le système que forment les deux composants indépendants, fer et carbone, partagé en 3 phases, graphite, martensite, cémentite, ne peut demeurer en équilibre qu'à une seule température, qui est voisine de  $1000^{\circ}$ . La composition des cristaux de martensite qui peuvent demeurer en équilibre avec le graphite et la cémentite correspond à une teneur en carbone de 1,8 p. 100. Ces coordonnées fixent la position du point E. Hors de ces conditions une des trois phases disparaîtra.

Au-dessus de  $1.000^{\circ}$  la cémentite se décompose en martensite et graphite.

Au-dessous de  $1.000^{\circ}$  la martensite et le graphite se combineront pour donner de la cémentite jusqu'à disparition de l'un des composants. La cémentite contenant 6,6 p. 100 de carbone, si la teneur en carbone dépasse cette valeur, la masse solidifiée ne renfermera plus que de la cémentite et du graphite et le point figuratif sera à droite de la ligne LF.

Si, au contraire, la teneur en carbone est inférieure à 6,6 p. 100, le conglomérat en équilibre sera formé de cristaux mixtes de martensite, soudés par de la cémentite, et le point figuratif sera à gauche de la ligne LF.

Aux températures comprises entre  $1.130^{\circ}$  et  $1.000^{\circ}$  on peut observer des cristaux mixtes de martensite en équilibre avec des cristaux

de graphite ; à chaque température correspond un état d'équilibre de ce système bivariant, et en cet état d'équilibre la composition de chaque phase est donnée. Donc à chaque température comprise entre  $1.130$  et  $1.000^{\circ}$ , les cristaux de martensite qui peuvent exister en présence des cristaux de graphite, ont une composition donnée, et la loi qui relie cette composition à la température est représentée par la courbe  $aE$ .

Si le point figuratif se trouve à gauche de  $aE$ , l'équilibre est impossible ; les cristaux de martensite trop pauvres en carbone dissolvent la totalité du graphite.

Aux températures inférieures à  $1.000^{\circ}$  on peut observer un état d'équilibre entre la martensite et la cémentite ; les cristaux de martensite ont pour chaque état d'équilibre une composition déterminée par un point de la ligne  $ES$ .

Entre  $1.000^{\circ}$  et  $690^{\circ}$ , au sein des systèmes trop pauvres en carbone pour produire autre chose que de la martensite, il se sépare du fer à l'état de pureté et sous deux formes différentes, fer  $\alpha$  et fer  $\beta$  de M. OSMOND. Le passage d'une variété à l'autre se fait à  $770^{\circ}$ . Au-dessus de cette température on a la forme  $\beta$ , au-dessous la forme  $\alpha$ .

Au-dessus de  $890^{\circ}$  on a du fer  $\gamma$  isomorphe de la martensite ; c'est, si l'on veut, de la martensite à 0 p. 100 de carbone.

La courbe de solubilité du fer  $\beta$  dans la martensite part du point  $G$  ( $890^{\circ} - C = 0,000$ ) et la courbe de solubilité du fer  $\alpha$  part du point  $O$  ( $770^{\circ} - C = 0,0035$ ).

À gauche de  $GO$  on a un mélange de martensite et de fer  $\beta$ , à gauche de  $OS$  un mélange de martensite et de fer  $\alpha$ .

Le point  $S$  est un point d'eutexie ; la martensite susceptible d'exister en ce point ( $690^{\circ}$ ) contient 0,0035 de carbone.

Le moindre abaissement de température fournit un eutectique de même composition moyenne, formé de lamelles de ferrite (fer  $\alpha$ ), soudées par de la cémentite, eutectique qu'ARNOLD et SORBY avaient appelé *perlite*, le prenant pour un composé défini. Il convient d'ajouter que M. ROOZEBOOM a modifié ultérieurement son diagramme en tenant compte de l'austénite (1).

En résumé, au-dessous de  $690^{\circ}$ , un mélange de fer et de carbone

(1) *Contribution...*, p. 358-360.

en équilibre peut se présenter sous les trois formes suivantes, selon sa teneur moyenne en carbone  $x$ .

1°  $x$  compris entre 0 et 0,0085 : perlite avec excès de ferrite,  $Fe\alpha$ .

2°  $x$  compris entre 0,0086 et 0,066 : perlite avec un excès de cémentite,  $Fe^3C$ .

3°  $x$  supérieur à 0,066 : cémentite avec graphite.

La trempe et le recuit peuvent modifier l'état défini par la seule connaissance de la composition moyenne. Aussi ce qui précède ne peut-il s'appliquer qu'à des systèmes parfaitement recuits affectant par cela même un état en quelque sorte idéal.

Tout dernièrement MM. HEYCOCK et NEVILLE (1) ont publié un travail important sur les bronzes, et l'application de la loi des phases à ces alliages les a conduits à tracer un diagramme analogue à celui dont il vient d'être question.

Le diagramme de BAKHUIS ROOZEBOOM a été discuté par un certain nombre de savants : OSMOND (2), LE CHATELIER (3), STANSFIELD (4), CHARPY et GRENET (5).

Bien que sur certains points l'accord soit satisfaisant, la totalité du diagramme n'est pas admise sans restrictions, et sans doute il sera nécessaire dans l'avenir d'y apporter certaines modifications ; mais dans l'état actuel, le diagramme n'en demeure pas moins une tentative du plus haut intérêt, tant au point de vue de la science pure qu'au point de vue de l'industrie sidérurgique.

(1) *Phil. Trans. A.*, **202**, 1-69 (1903).

(2) *Contribution...*, p. 370-378.

(3) *Contribution...*, p. 379-386.

(4) *R. gén. des Sc.*, 15 octobre 1900 (1095-1099).

(5) *Bull. Soc. enc.*, mars 1902, p. 399.

## CHAPITRE III

### MÉTALLOGRAPHIE MICROSCOPIQUE

Dans toutes les usines métallurgiques on se guide, pour diriger la marche des opérations et effectuer le classement des produits obtenus, sur l'examen des cassures, dont l'aspect dépend de la structure physique et correspond à certaines propriétés mécaniques ; mais cette méthode est approximative et ne permet pas de fixer sur le papier les résultats de l'observation.

Le microscope, dont l'emploi semblait s'imposer, fut bien utilisé dès 1722 par RÉAUMUR pour examiner les cassures d'acier, qu'il prit soin de décrire, mais ce fut là un enseignement sans conséquences, et ce n'est que beaucoup plus tard, en 1864, que SORBY créa la métallographie microscopique. Depuis, les progrès furent incessants, surtout dans ces dernières années, grâce aux travaux de MM. MARTENS, OSMOND, WERTH, BEHRENS, JUPTNER, LE CHATELIER, STEAD, CHARPY, WEDDING, HEYN, EWING, GUILLEMIN, HARRISSON, DUDLEY, HOWE, BOUDOUARD, GUILLET, CARTAUD, etc.

Le grand nombre de mémoires publiés sur cette question montre bien l'importance de la métallographie microscopique, comme moyen d'investigation et de contrôle, qu'il n'est plus permis aux industriels de négliger.

Son but est de mettre en évidence les surfaces de séparation des éléments différents et les surfaces de séparation des cristaux de même espèce.

TASSILLY.

4

Les résultats de l'observation peuvent être fixés sur le papier par le dessin ou mieux par la photographie.

Les opérations métallographiques comprennent trois parties distinctes :

- 1° Préparation de la surface polie;
- 2° Attaque de cette surface;
- 3° Examen microscopique.

#### 1° Polissage.

Cette opération fort importante doit être effectuée par l'expérimentateur lui-même, les professionnels n'ayant pas une connaissance suffisante de cette pratique, qui constitue véritablement un art. Divers procédés (1) ont été utilisés par SORBY, MARTENS, STEAD, ARNOLD, OSMOND, etc... M. H. LE CHATELIER, ayant observé que le succès dépend de différences souvent très petites en apparence dans la qualité des matières à polir et dans la façon de les employer, est arrivé à réduire considérablement la durée de l'opération. Il suffit maintenant de quelques minutes pour obtenir une surface polie et prête pour l'examen microscopique.

Le prélèvement étant fait au moyen d'une scie à main, d'un marteau ou d'une meule d'émeri suivant le degré de consistance de la substance, on procède au dégrossissage à la lime et à la meule en terminant par l'emploi de papiers d'émeri du commerce à grains de plus en plus fins. On obtient ainsi une surface douce, miroitante, bien plane et exempte de rayures.

C'est ici qu'intervient le perfectionnement dû à M. H. LE CHATELIER (2). Il consiste dans la préparation convenable des matières à polir ; le point capital de cette préparation est d'arriver à un classement rigoureux par ordre de grosseur, que l'on obtient avec la méthode de lavage employée par M. SCHLÖESING pour l'analyse des kaolins. Ce classement étant effectué avec le plus grand soin et la

(1) HORN, *Métallographie*, p. 14-33.

(2) LE CHATELIER, *Soc. enc.*, septembre 1900.

plus extrême propreté, il est bon pour conserver les poudres intactes de les transformer, avec du savon, en pâtes que l'on renferme dans des tubes en étain analogues à ceux qui sont employés pour conserver les couleurs.

Les matières donnant les meilleurs résultats sont, par ordre de qualité :

- 1° L'alumine, provenant de la calcination de l'alun ammoniacal.
- 2° La potée d'émeri du commerce.
- 3° L'oxyde de chrome provenant de la combustion du bichromate d'ammoniaque.
- 4° L'oxyde de fer provenant de la calcination à l'air de l'oxalate de fer.

Les supports sur lesquels ces matières sont employées doivent être souples, afin de s'appliquer sur toute la surface de l'échantillon.

Leur qualité essentielle est de ne pas renfermer de grains durs capables de rayer le métal.

L'albumine, la peau sont préférables, mais on peut aussi employer le papier, le drap, le velours, le feutre, après avoir pris soin de s'assurer qu'ils ne rayent pas une surface polie, de bronze par exemple.

Pour le polissage du fer et de l'acier, dégrossis au préalable avec les papiers d'émeri du commerce jusques et y compris la potée la plus fine, M. LE CHATELIER emploie :

- 1° Un papier d'émeri préparé à l'albumine, suivant les indications de M. OSMOND, avec le dépôt obtenu, entre un quart d'heure et une heure, dans le lavage à l'ammoniaque de la potée d'émeri ;
- 2° Un disque en feutre du commerce enduit de la pâte au savon, préparée avec le dépôt d'alumine ou de potée obtenue entre une heure et trois heures. On travaille avec la circonférence extérieure du disque sans avoir à craindre de trop creuser l'échantillon, qui est presque toujours resté trop bombé après le passage sur papier d'émeri ;
- 3° Un disque plan en bois, en métal ou en ébonite recouvert d'un drap, d'un velours ou d'une peau solidement collée, sur laquelle on étend la préparation au savon obtenue avec le dépôt d'alumine séparé après vingt-quatre heures.

Ces deux derniers disques peuvent être montés sur une machine pouvant donner une grande vitesse de rotation. Les disques doivent être mouillés fréquemment avec un pinceau ou une éponge humide.

Dans ces conditions on arrive à terminer l'opération du polissage proprement dit en cinq minutes.

Les métaux mous, comme le plomb, l'étain, leurs alliages, sont difficiles à polir. MM. EWING et ROSENHAIN (1) ont proposé de couler les métaux fondus sur une lame de verre ou d'acier poli.

M. H. LE CHATELIER fond l'alliage dans un tube de verre et y introduit verticalement une lame de verre, ce qui donne deux échantillons à la fois.

M. HANNOVER (2) préconise l'emploi du mica, qui présente sur le verre l'avantage de mieux résister aux variations de température.

M. STEAD (3) recommande, après avoir poli une surface, de courber l'échantillon par un procédé mécanique approprié, de façon à produire une certaine convexité de la surface polie.

L'examen des fissures qui se produisent permet de reconnaître ceux des éléments constitutifs qui sont une cause de faiblesse du métal et de préciser leur mode d'intervention.

#### 2° Attaque de la surface polie.

Cette opération a pour but de mettre en relief la structure d'une substance complexe, dont les constituants résistent inégalement à l'attaque des réactifs.

M. OSMOND (4), dans ses recherches sur les aciers, a indiqué diverses méthodes. Le *polissage en bas-relief* est obtenu à l'aide de parchemin humide et de rouge d'Angleterre, puis de sulfate de chaux précipité. Pour le *polissage attaque*, ce savant a employé pendant longtemps une macération de racines de réglisse, ou bien

(1) *Phil. Trans.* [A], **193**, 354.

(2) *Bull. Soc. enc.*, août 1900, p. 210.

(3) *Journ. chem. ind.*, **16**, 200-208 (1897); *Bull. Soc. enc.*, mai 1897, p. 700-702.

(4) *Contribution...*, p. 277-326.

une solution de nitrate d'ammoniaque à 3 p. 100. On termine par un passage au rouge.

C'est cette dernière méthode, utilisée également par M. BEHRÉNS pour dessiner la structure des cuivres rouges, qui a permis à M. OSMOND de découvrir la sorbite et la troostite qui caractérisent les aciers ayant subi une trempe douce (au plomb, à l'huile, à l'air).

En ce qui concerne l'attaque proprement dite, M. OSMOND ne considère pas que les acides chlorhydrique, sulfurique, citrique, chromique présentent quelque avantage sur l'acide azotique étendu généralement employé.

Les halogènes ont sur le fer une action plus simple que les acides ; aussi la teinture d'iode a-t-elle donné des résultats satisfaisants.

On a proposé depuis divers réactifs : le tartrate acide de potassium, un mélange à volumes égaux de soude à 50 p. 100 et de nitrate de plomb à 10 p. 100, une dissolution de 10 p. 100 HCl gazeux dans l'alcool absolu additionnée de chlorure cuivrique, 5 p. 100 ou 1 p. 100 suivant les cas.

Actuellement les composés picriques sont très en faveur. On a utilisé l'acide picrique à 5 p. 100 en solution aqueuse ou alcoolique le picrate de soude et enfin le picrate de naphthaline, recommandé par M. H. LE CHATELIER. Ce dernier corps présente l'avantage de ne pas jaunir la peau.

Le plus souvent l'attaque de la surface polie se fait directement en mouillant l'échantillon avec le réactif ; après un contact suffisant on lave et on sèche.

M. GUILLEMIN (1) a conseillé l'emploi de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  au 1/10 et du courant électrique.

Selon M. H. LE CHATELIER (2), le procédé le plus rationnel consiste à effectuer l'attaque sous l'action du courant électrique au sein d'une dissolution sans action sur le métal. On peut alors, par l'intensité du courant, régler l'énergie de l'attaque. Cette méthode donne d'excellents résultats avec les alliages de cuivre, immergés dans des solutions diluées de potasse ou d'ammoniaque.

(1) C. R., **115**, 232 (1892).

(2) H. LE CHATELIER, *Bull. Soc. enc.*, 30 septembre 1900, p. 371.

La densité de courant nécessaire varie de 1/1000 à 1/100 d'ampère par centimètre carré.

L'opération dure de quelques secondes à quelques minutes, suivant l'intensité du courant.

On emploie une pile donnant un voltage connu et on intercale des résistances appropriées.

Pour le fer il faut employer une solution froide et bien neutre de persulfate de potasse ou une solution chaude et neutre d'hyposulfate de soude, mais ce procédé donne de moins bons résultats que la teinture d'iode.

Pour conserver les préparations on les vernit avec le zapon (dissolution de coton nitrique dans l'acétate d'amyle). La couche de vernis très mince et très transparente permet l'examen au microscope et autorise une conservation pendant plusieurs mois.

M. CHARPY (1) a décrit une méthode spécialement applicable aux laitons.

Après un polissage un peu grossier, mais suffisant, effectué par des moyens simples, on réalise une pile Daniell, dans laquelle le zinc est remplacé par l'alliage à examiner.

Dans ces conditions l'alliage se dissout lentement ; le zinc se dissolvant un peu plus vite que le cuivre, il se produit parfois à la surface de la plaquette, un léger dépôt de cuivre pulvérulent, que l'on élimine de temps en temps à l'aide d'un blaireau. Ce procédé s'applique aux alliages à moins de 50 % de zinc. Pour les alliages plus riches en zinc, on peut employer une pile de Lalande et Charperon (à potasse et oxyde de cuivre), ou simplement attaquer par une solution chaude et concentrée de potasse caustique.

On peut encore mettre en évidence les divers constituants au moyen de certains réactifs. Dans les alliages de plomb et d'étain, l'acide chlorhydrique recouvre les cristaux de plomb d'une couche blanche et dissout l'étain, l'inverse a lieu avec l'acide azotique.

Dans les alliages d'argent, l'acide sulfhydrique colore les parties les plus riches en argent ; dans les alliages de cuivre, l'ammoniaque oxyde les parties les plus riches en cuivre, etc.

La couleur sert aussi à distinguer les divers constituants d'un

(1) CHARPY, *Contribution...*, p. 21-24.

alliage : on distingue dans les alliages de cuivre et d'antimoine un composé violet ; dans les laitons ou les bronzes, les parties où domine le cuivre sont jaunes, les autres sont colorées en blanc.

Enfin, M. ALBERT SAUVEUR a le premier employé le *planimètre* pour mesurer le rapport des surfaces occupées sur la préparation par les divers constituants, ce qui donne en quelque sorte une analyse immédiate de la substance considérée.

*Coloration par la chaleur.* — L'attaque des métaux polis au moyen de liquides corrosifs est susceptible de provoquer des confusions lors de l'examen microscopique. En chauffant des morceaux de fer polis à diverses températures, les éléments du métal s'oxydant plus ou moins se colorent différemment. Ce procédé a reçu de M. STEAD (1) le nom de *méthode constitutionnelle*.

M. GUILLEMIN (2) a appliqué une méthode analogue aux bronzes. L'oxydation à température ménagée produit une coloration différente des divers éléments constitutifs de l'alliage.

### 3° Examen microscopique.

L'examen microscopique des corps qui ne peuvent être amenés à l'état de coupes transparentes nécessite l'emploi d'appareils spéciaux pour éclairer les surfaces examinées.

Pour de faibles grossissements, on peut se contenter de la lumière diffuse, quoique le plus souvent un éclairage parallèle à l'axe du microscope soit préférable.

Pour les forts grossissements, l'objectif étant presque au contact de l'objet, on est obligé d'envoyer la lumière parallèlement à l'axe et par l'intérieur du microscope, en plaçant l'appareil éclairant au-dessus de l'objectif.

Suivant les cas, divers dispositifs ont été recommandés (3).

**1<sup>er</sup> CAS, faibles grossissements.** — On peut concentrer simplement la lumière au moyen d'une lentille, pour des grossissements allant

(1) HORN, *Métallographie*, p. 33.

(2) LE CHATELIER, *R. gén. des Sc.*, 30 juin 1895, p. 530.

(3) CHARPY, *R. gén. des Sc.*, 30 décembre 1896, p. 1260-1262.

jusqu'à 50 diamètres. En plaçant des surfaces réfléchissantes très près de l'objectif, on peut aller un peu plus loin. Dans ce but SORBY emploie un miroir parabolique et LIEBERKÜHN, un petit miroir concave M, percé d'un trou en son centre et porté par un tube creux en laiton, que l'on monte sur l'objectif ; la lumière

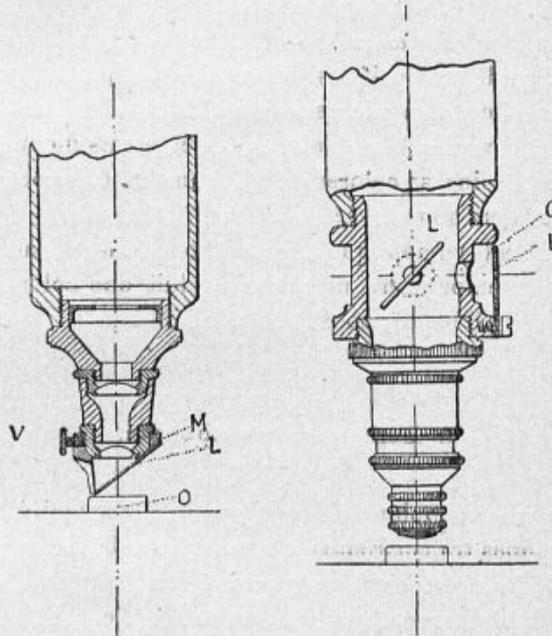


Fig. 19.

Fig. 20.

envoyée par le miroir ordinaire M' du microscope passe autour de l'objet, se réfléchit sur le miroir M, et revient sur la surface supérieure de l'objet.

Le miroir, percé en son centre, peut encore être monté au-dessous de l'objectif, de façon à pouvoir être incliné plus ou moins.

Ce dispositif, au point de vue de la limite supérieure des grossissements utilisables, est inférieur au précédent.

M. NACHET construit un prisme qui se monte au-dessous de l'objectif, dont il cache une portion seulement de surface.

On obtient de très bons résultats en plaçant au-dessous de l'objectif une lame transparente inclinée.

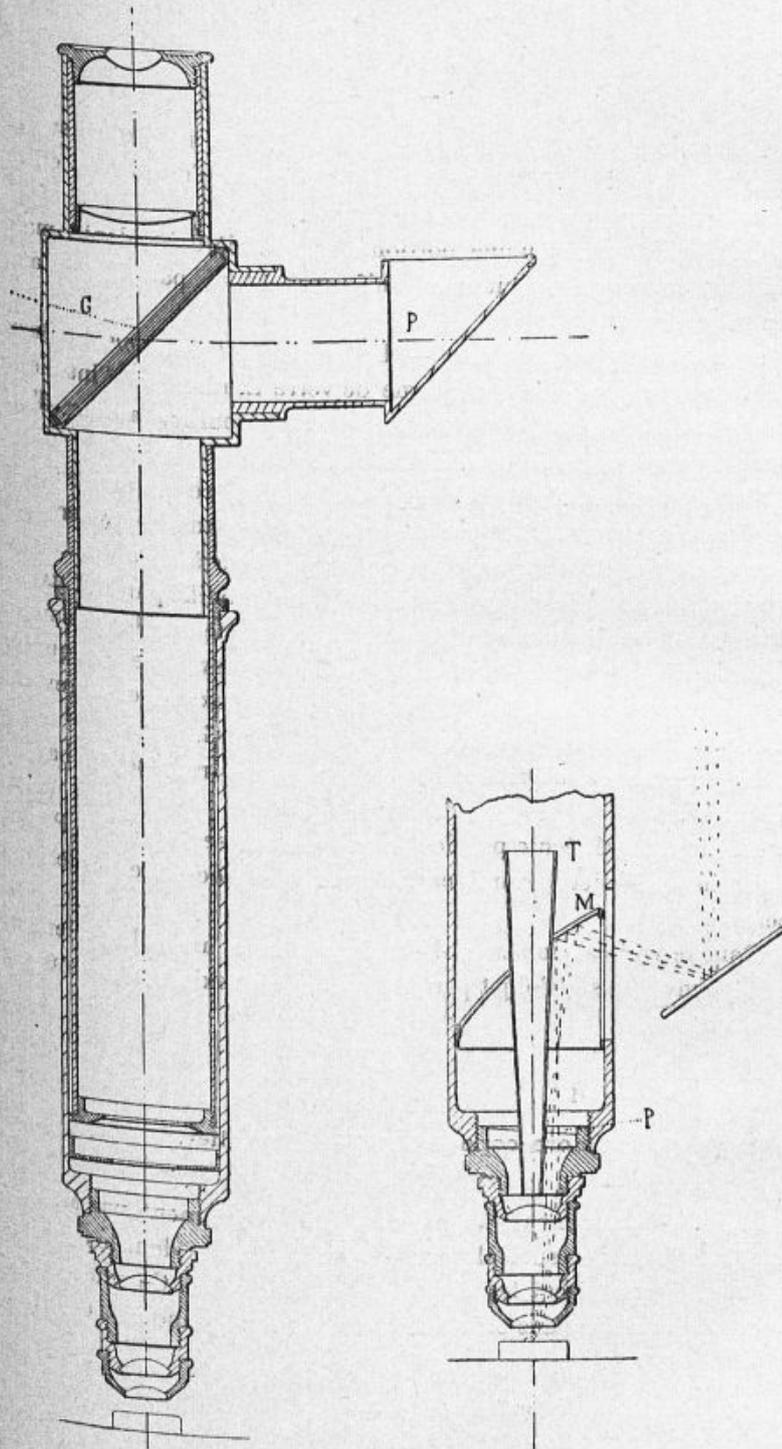


Fig. 21.

Fig. 22\*.

\* Fig. 19, 20, 21, 22, extraites de la *R. g. des Sc.* 1260-1262 (1896).



La lumière se réfléchit sur cette lame L (fig. 19) (collée sur la monture M, qui est fixée par la vis V), puis sur l'objet O et entre dans le microscope en traversant la lame.

On n'utilise ainsi qu'une portion de la lumière incidente, mais on a un éclairage parfaitement uniforme et bien parallèle à l'axe du microscope.

2<sup>e</sup> cas, *forts grossissements*. — Le *vertical illuminator* de BECK (fig. 20) comprend une petite lame de verre L, montée à l'intérieur du tube du microscope, de façon à pouvoir tourner autour d'un axe perpendiculaire à l'axe de l'instrument.

Cette lame sert à réfléchir sur l'objet la lumière qui arrive à travers un diaphragme D et une ouverture O ; la lumière traverse de nouveau l'objectif et la lame L avant de parvenir à l'oculaire.

Dans le dispositif imaginé par M. CORNU et modifié par M. CHARPY (fig. 21), la lumière arrive d'un point quelconque sur le prisme à réflexion totale P ; elle est renvoyée sur un système de quatre glaces superposées G, se réfléchit sur l'objet à examiner et revient à l'oculaire en traversant le système des glaces G.

M. FRÉMONT a décrit en 1895 un système représenté par la figure 22.

La lumière réfléchiée par le miroir M, traverse le prisme P, qui l'envoie sur l'objet à examiner ; elle revient à l'oculaire par le tube central T.

Dans le vertical GUILLEMIN-NACHET, la lumière arrive latéralement et est renvoyée sur l'objet par un prisme à réflexion totale mû par des boutons.

#### **Microscope de M. H. Le Chatelier.**

M. H. LE CHATELIER (1), a fait construire récemment, par M. PEL-LIN, un microscope spécial pour la métallographie, dont les figures 23 et 24 reproduisent les dispositions principales. Ce microscope permet d'examiner des objets très volumineux, quand cela est utile,

(1) *Bull. Soc. enc.*, septembre 1900, p. 374-380.

et surtout de se contenter, pour les échantillons ordinaires, d'une seule face plane, qui est posée directement sur un support remplaçant la platine du microscope. On est dispensé soit du réglage, indispensable dans les microscopes ordinaires pour orienter la surface

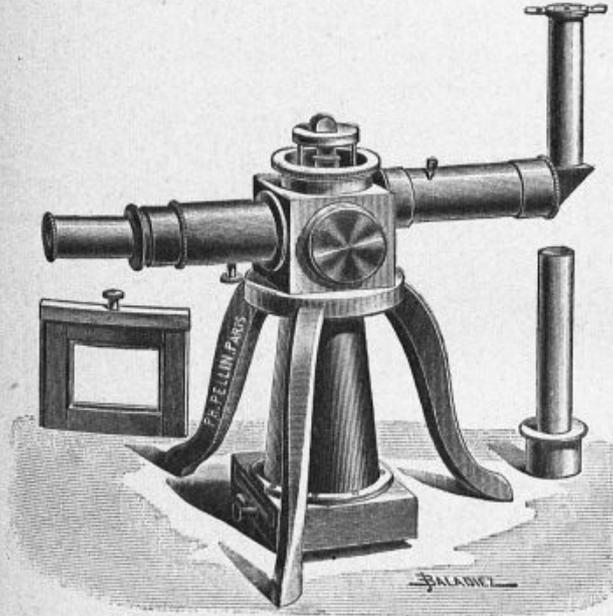


Fig. 23.

examinée perpendiculairement à l'axe de l'appareil, soit de la sujétion plus grande encore de tailler sur l'échantillon deux faces planes et parallèles. Il en résulte de toute façon une économie de temps notable.

L'oculaire F (fig. 24) est placé horizontalement sur le côté et reçoit l'image qui lui est renvoyée par un prisme à réflexion totale E, placé sous l'objectif. L'examen se fait donc facilement, étant assis devant une table.

La mise au point se fait au moyen d'une monture à vis C, qui entoure l'objectif et reçoit les supports B. Sa face plane doit être rigoureusement perpendiculaire à l'axe de l'objectif. Les supports,



traire, plus l'angle est petit, plus les franges de diffraction se développent. La netteté la plus grande est obtenue pour un certain angle moyen, que l'on doit, dans chaque cas, régler par tâtonnements ;

2° La *position* de ce diaphragme commande l'inclinaison moyenne du faisceau qui tombe sur la préparation. Au point de vue de la netteté, cette direction devrait se rapprocher de la normale, mais on est obligé de s'en éloigner pour atténuer la proportion de lumière réfléchie par les lentilles et arrivant à l'œil. Pour une inclinaison convenable, la majeure partie de la lumière ainsi diffusée peut être arrêtée par le prisme éclaireur lui-même.

Le diaphragme M, qui sert à régler l'éclairage, est placé au foyer principal du système optique complexe constitué par l'objectif D, le prisme éclaireur J et la lentille L.

Les deux faces du prisme éclaireur J font un angle de  $45^\circ$  et sont inclinées chacune de  $22^\circ,5$ , l'une sur l'horizontale, l'autre sur la verticale, de telle sorte que l'axe du faisceau réfléchi soit vertical.

L'arête extrême du prisme passe par l'axe de l'objectif et aussi par le foyer principal de cet objectif ou tout au moins le plus près possible.

Le diaphragme K a pour objet d'arrêter tous les rayons lumineux tombant sur des points de la préparation autres que ceux que l'on examine. On le ferme jusqu'au moment où l'on voit apparaître ses bords dans le champ du microscope et l'on n'a plus à y toucher ensuite, tant que l'on ne change pas d'oculaire. Cette élimination des rayons inutiles est très importante pour réduire la lumière diffusée en arrière par les lentilles de l'objectif.

Le tube qui porte le diaphragme M peut, suivant la disposition de la source lumineuse dont on dispose, être droit (fig. 3) (*la source lumineuse doit alors se trouver au niveau du diaphragme*), ou coudé avec un prisme à réflexion totale (fig. 2), ce qui permet de placer la source lumineuse à un niveau quelconque. Mais il y a, dans ce cas, une petite complication pour orienter la languette porte-diaphragme de façon que son image réfléchie par le prisme soit verticale. Il est en général préférable de disposer la source lumineuse de façon à pouvoir conserver au tube porte-diaphragme la position horizontale,

### Source lumineuse.

Comme source lumineuse N, la plus commode, s'il s'agit du simple examen à la vue, est un bec à gaz Auer dont on atténue, si besoin est, la lumière en interposant des verres dépolis ou des feuilles de papier minces. On place le manchon à une dizaine de centimètres au plus du diaphragme M, de façon à utiliser toute la surface de celui-ci.

L'enregistrement photographique demande une source très constante et d'un très vif éclat. MM. GUILLEMINET et OSMOND (1) emploient de petites lampes à incandescence à filament rectiligne, et M. MARTENS la lumière oxhydrique.

On peut également employer le bec Auer, une lampe à acétylène, etc., mais il est préférable d'avoir recours à une lumière monochromatique, par exemple celle qui est fournie par une lampe à arc au mercure dans le vide (fig. 25).

Dans celle qu'emploie M. LE CHATELIER (2), l'espace supérieur vide est très volumineux pour augmenter la surface rayonnante et, par suite, limiter l'échauffement de la lampe, ce qui est indispensable pour un travail un peu prolongé. Le tube central en verre est entouré d'un enduit réfractaire qui prolonge l'existence de l'appareil. Le temps de pose nécessaire est de 1 à 2 minutes avec l'emploi d'un oculaire à projection spécial.

D'après les recherches de MM. PÉROT et FABRY, les radiations émises par cet arc sont les suivantes :

2 raies jaunes . . . . .	0 $\mu$ 577 et 0 $\mu$ 579
1 raie verte. . . . .	0 $\mu$ 556
1 raie indigo . . . . .	0 $\mu$ 436

plusieurs raies violettes et ultra-violettes.

On peut isoler à volonté la radiation verte, très favorable pour

(1) HORN, *Métallographie*, p. 45.

(2) LE CHATELIER, *Bull. Soc. enc.*, septembre 1900, p. 374-380.

l'examen, et la radiation indigo, très bonne pour la photographie.  
Dans le premier cas, on emploie comme absorbants le bichromate de potasse et le chlorure de didyme ; dans le second cas, le

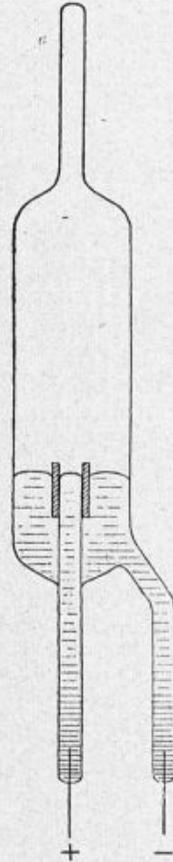


Fig. 25.

sulfate de quinine et une solution ammoniacale de cuivre, mais l'emploi de ce dernier absorbant n'est pas indispensable.

Cette lampe au mercure doit être actionnée de préférence par le courant continu, à raison de 3 ampères, en marche normale. La lampe ne peut voyager pleine de mercure sans se briser, on doit donc la remplir et faire le vide sur place.

#### 4° Photographie

M. GIRARD (1) substitue un microscope ordinaire à l'objectif d'une chambre noire et, au moyen d'un miroir, éclaire l'objet dont l'image grossie va se projeter sur la plaque sensibilisée.

Le microscope de M. LE CHATELIER (2) a été construit de manière à permettre la photographie des préparations étudiées, afin d'en conserver une trace durable.

Tout le système photographique (fig. 26) est disposé verticalement au-dessous de l'objectif. Pendant l'examen à vue directe, il est marqué par le prisme à réflexion totale E, mais celui-ci peut être tiré en arrière, au moyen d'une monture mobile et rendre ainsi le champ libre.

La chambre obscure peut recevoir, à la partie inférieure, des châssis pour clichés  $4,5 \times 6$  centimètres. La distance est telle que, lorsque l'image donnée par l'objectif est nette sur la plaque, elle est également nette, après avoir repoussé le prisme, pour une position moyenne de l'oculaire à vision directe.

On cherche cette position exacte par tâtonnements, en faisant une série de photographies après mise au point dans différentes positions de l'oculaire. Celui-ci est porté par un tube divisé, qui permet de repérer très exactement ses positions.

La distance de la plaque à l'objectif est, bien entendu, celle pour laquelle les aberrations de l'objectif ont été corrigées, c'est-à-dire 170 millimètres pour les objectifs français et allemands, 250 millimètres pour les objectifs anglais.

L'image obtenue a 15 millimètres de diamètre ; elle est extrêmement nette, et pourrait supporter un agrandissement ultérieur de 10 diamètres, n'était le grain des plaques. Pratiquement, on ne peut guère dépasser un grossissement linéaire de trois fois, ce qui donne des épreuves de 45 millimètres, très convenables pour les projections.

Mais il est préférable d'effectuer de suite le grossissement de

(1) HORN, *Métallographie*, p. 46.

(2) LE CHATELIER, *loc. cit.*, p. 377-378.

l'image avant de la recevoir sur la plaque. Pour cela, on installe à

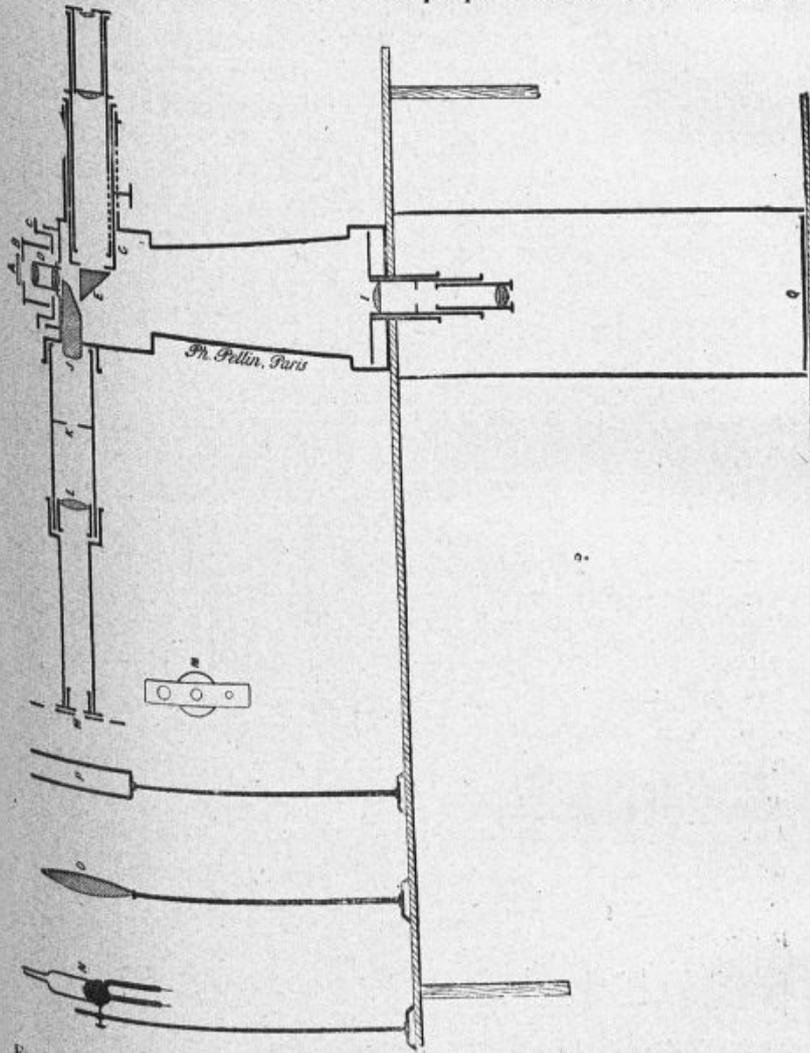


Fig. 26. — N, source lumineuse; O, lentille; P, cuves absorbantes; Q, plaque photographique; I, oculaire à projection pour photographie.

la place du petit châssis un oculaire à projection grossissant deux fois, et on place la plaque photographique, de dimension  $9 \times 12$

TASSILLY.

par exemple, 1 mètre plus bas. Un dispositif assez commode consiste à placer le microscope sur une table, ou mieux sur une tablette fixée au mur, sous laquelle on dispose la chambre noire et le châssis. Cette table ou cette tablette est percée d'un trou au-dessus duquel on place l'oculaire à projection, comme cela est indiqué figure 26. La mise au point se fait, comme dans le cas précédent, au moyen de l'oculaire à vision directe, après avoir réglé par tâtonnements sa position convenable. Il faut seulement avoir soin, en raison du grossissement considérable obtenu, d'employer un oculaire très fort, de façon à avoir une mise au point très précise.

Avec ce dispositif et un objectif de 3 millimètres de distance focale, on obtient au grossissement de 500 diamètres des images très nettes.

Pour obtenir des images nettes dans toute leur étendue, il faut que la surface de l'objet soit rigoureusement perpendiculaire à l'axe de l'objectif.

Pour cela, l'objet est collé sur un bouchon ou un tube métallique entrant à frottement dans un tube. Celui-ci peut tourner autour de deux axes perpendiculaires à sa longueur, qui sont portés par deux anneaux concentriques. L'anneau extérieur porte, en outre, trois pointes par lesquelles l'appareil repose sur la platine du microscope ou sur l'un des supports. Il faut amener la surface du métal à être bien parallèle au plan passant par ces trois pointes. Pour cela, on retourne l'appareil à l'envers et l'on pose sur les trois pointes une feuille de verre à faces bien planes : un morceau de glace. On dispose l'œil de façon à voir, par réflexion, sur cette feuille de verre, un point lumineux situé à une grande distance, puis on incline le cylindre central jusqu'au moment où l'image réfléchi par le métal vient se superposer à celle réfléchi par le verre ; le parallélisme est alors établi.

La maison NACHET (1) a imaginé un dispositif horizontal, employé par MM. MARTENS et HEYN, à Charlottenbourg, et un dispositif vertical, employé par M. OSMOND, à la Sorbonne.

*Le dispositif horizontal se compose d'une chambre  $18 \times 24$  à grand*

(1) HORN, *loc. cit.*, p. 49-52.

tirage, montée sur une glissière double qui, lorsqu'elle est allongée au maximum, permet d'avoir un tirage de 2 mètres, les soufflets étant disposés pour permettre cet écartement.

La partie antérieure de la chambre porte un système de tubes qui la relie au microscope, tout en laissant au corps de celui-ci sa liberté de mouvement.

Cette même partie de la chambre est munie d'une porte, qui permet d'introduire les oculaires de projection sans déranger l'instrument.

La mise au point s'opère au moyen d'une tige motrice qui peut s'allonger à volonté, et qui actionne le bouton d'une vis micrométrique par l'intermédiaire d'un ressort-spirale, calculé de façon à agir sans à-coup et sans retard sur le mouvement lent.

Une tablette-support, avec vis calantes, permet de régler la hauteur du microscope et de rectifier la direction de l'axe-optique.

La source lumineuse ainsi que la cuve à liquide se placent sur la table, en avant du microscope, dans l'axe de l'appareil.

La chambre noire verticale se compose d'un socle portant deux colonnes métalliques, entre lesquelles glisse une chambre noire  $9 \times 12$ , munie d'un soufflet portant à son extrémité inférieure un raccord qui le réunit au microscope. Le raccord se compose de deux tubes à double manchon rentrant l'un dans l'autre, mais complètement indépendants. Le tube inférieur se visse sur le corps du microscope, dont on a préalablement dévissé et enlevé le tube à tirage; c'est le dispositif pour photographier avec l'objectif seul.

Lorsqu'on veut photographier avec oculaire de projection, on relève le soufflet et le manchon supérieur et on visse dans le manchon inférieur un tube à oculaire spécial. Grâce au soufflet, on peut écarter ou rapprocher la glace dépolie pour avoir des images plus ou moins grandes. De plus, il suffit de soulever le soufflet pour le séparer du microscope et de faire pivoter la chambre autour de l'une des colonnes, pour pouvoir, sans changer l'éclairage, se servir du microscope et disposer la préparation.

## RÉSULTATS

### 1° Alliages eutectiques et à constituants isomorphes.

Si la structure cristalline des alliages apparaît le plus souvent sur la cassure ou est facilement mise en évidence par un traitement approprié, il n'en est plus de même dans le cas des alliages eutectiques ou des alliages à constituants isomorphes. Les cristaux de ces

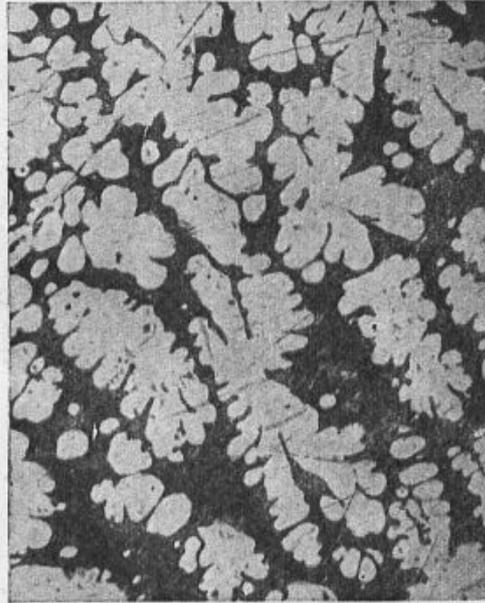


Fig. 27. — Cristaux de Zn+Cu, après faible attaque.

alliages sont d'une ténuité extrême et donnent à la cassure son aspect conchoïdal.

M. CHARPY (1) a étudié un grand nombre d'alliages par les procédés de la métallographie microscopique.

L'examen des alliages eutectiques a montré que ceux-ci étaient

(1) CHARPY, *Bull. Soc. enc.*, 1899, p. 133.

formés par simple juxtaposition de leurs constituants, absolument comme les cryohydrates, d'après M. PONSOT.

M. CHARPY a étudié les alliages suivants : étain-bismuth, plomb-antimoine, plomb-étain, zinc-aluminium, cuivre-antimoine, nickel-étain, bismuth-antimoine, cuivre-étain, antimoine-étain, antimoine-argent, cuivre-zinc, argent-étain, zinc-argent. Ces recherches ont conduit l'auteur aux conclusions suivantes :

Les alliages binaires sont formés en général de deux constituants



Fig. 28. — Cristaux de Zn+Cu, après attaque profonde.

seulement, quel que soit le nombre des composés définis formés par les métaux alliés.

« Le type de constitution normal présente des cristaux d'un métal simple ou d'un composé défini englobés dans un deuxième constituant qui est en général un mélange eutectique formé lui-même par la juxtaposition de deux éléments très divisés, dont un est celui qui forme les cristaux.

« La composition du mélange eutectique reste constante, la pro-

portion des cristaux isolés varie avec la composition centésimale de l'alliage.

« En dehors de ce type normal, dans lequel il faut comprendre les cas limités correspondant à un composé défini pur, ou à un mélange eutectique pur, il n'y a à signaler qu'un second type, celui des métaux qui donnent des mélanges isomorphes.

« Ces alliages sont formés d'une seule espèce de cristaux occupant toute la masse. En général, la composition et les propriétés varient d'une façon continue dans chaque cristal.

« Les constituants des alliages métalliques se séparent en général à l'état de *crystallites* et non à l'état de cristaux bien définis.

« La forme de ces constituants ne donne donc, en général, qu'une indication approximative; en dehors de ces caractères, on peut reconnaître les constituants à leur couleur, leur dureté, et surtout à la façon dont ils se comportent vis-à-vis des divers réactifs.

« Le mode de préparation, et particulièrement la plus ou moins grande rapidité de la solidification, modifie considérablement les dimensions des *crystallites*, mais ne semble pas influencer autrement sur la constitution de l'alliage. »

## 2° Alliages divers.

L'emploi de la métallographie microscopique a permis de mettre en évidence certains composés définis dont l'existence avait été signalée ou non par l'étude de la fusibilité.

C'est ainsi que M. BOUDOUARD (1) a reconnu  $\text{CdMg}$ ,  $\text{CdMg}^4$ ,  $\text{CdMg}^{22}$ . Les deux premiers ont pu être isolés. Il a caractérisé de la même façon  $\text{AlMg}^2$ ,  $\text{AlMg}$ ,  $\text{Al}^4\text{Mg}$ , qui ont pu tous trois être isolés.

M. GUILLET (2), dans son *Étude sur les alliages d'aluminium*, a caractérisé les combinaisons définies suivantes :  $\text{Al}^3\text{Sn}$ ,  $\text{AlSn}$ ,  $\text{FeAl}^2$ ,  $\text{FeAl}^3$ ,  $\text{Mn}^2\text{Al}^3$ ,  $\text{MnAl}^4$ , etc.

MM. CAMPBELL et MATHEWS (3) ont également étudié les alliages

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), 27, 45, 854.

(2) Thèse de doctorat ès sciences.

(3) *Amer. Journ.*, 253-266, 1902.

d'aluminium. Enfin, M. BAYKOFF (1), dans une étude complète des alliages cuivre-antimoine, a constaté que la trempe modifie la structure de ces alliages et a nettement défini l'existence de SbCu entrevu antérieurement par M. STEAD (2).

D'après M. OSMOND (3), l'examen micrographique de l'alliage argent-cuivre confirme les résultats fournis par l'étude de sa fusibilité.

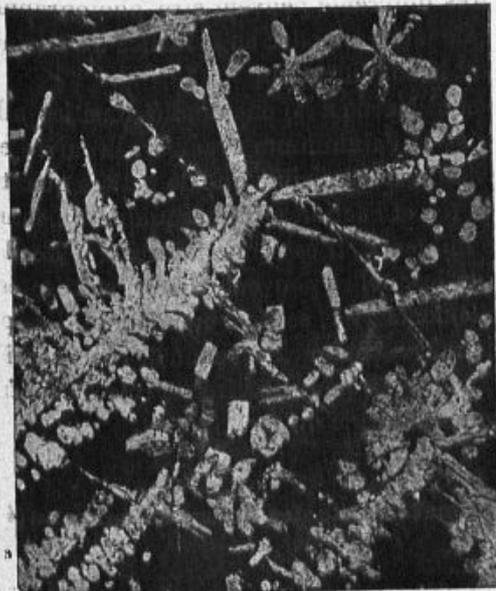


Fig. 20. — Cristaux d'une combinaison voisine de AlCu.

Le composé soi-disant défini  $Ag^3Cu^2$  de LEVOL (4) est tout simplement un eutectique. Les autres alliages, abstraction faite de ceux qui ne renferment qu'une faible proportion de l'un des métaux, sont formés suivant leur composition, soit de cristallites jaune de cuivre, soit de cristallites blanc d'argent enveloppées plus ou moins complètement par l'alliage de LEVOL, c'est-à-dire par l'eutectique sous une épaisseur variable.

- (1) *Bull. Soc. enc.*, mai 1903, 626.
- (2) *Journ. chem. ind.*, janvier 1899.
- (3) *C. R.*, **124**, 1094, 1234 (1897).
- (4) *Annales* (3), **36**, 193.

MM. OSMOND et ROBERTS AUSTEN (1) ont examiné des alliages d'or avec 2 p. 100 des métaux suivants : potassium, bismuth, zirconium, lithium, zinc, antimoine, aluminium, etc.

Les alliages eutectiques n'ont pu être mis en évidence dans les 10 ou 12 échantillons examinés.

Les alliages formés de métaux dont la transparence pour les rayons X est très différente peuvent être photographiés au moyen de ces rayons, de façon à mettre en évidence les cristaux qui se sont séparés pendant la solidification.

MM. HEYCOCK et NEVILLE (2) ont étudié ainsi les alliages du sodium avec l'or et de l'aluminium avec l'or, le cuivre et l'argent.

On connaît l'influence nuisible que de petites quantités de soufre exercent sur le fer et l'action si remarquable du manganèse pour atténuer cette influence. Il est donc intéressant de déterminer les conditions dans lesquelles peuvent exister, soit isolés, soit combinés, les trois éléments : fer, soufre, manganèse. Les procédés de la métallographie microscopique ont rendu de réels services à MM. LE CHATELIER et ZIEGLER (3) pour préciser le rôle du soufre et du manganèse dans la métallurgie du fer.

### 3° Constituants des aciers au carbone (4).

Le premier de ces constituants est le fer, considéré comme un élément de structure d'un agrégat complexe et par cela même désigné sous le nom de *ferrite*, dû à HOWE.

La *ferrite*, ou fer pratiquement pur, apparaît en grains polygonaux, dans les aciers doux, sous l'influence de l'acide azotique, de l'acide picrique, etc.

Vient ensuite un carbure de fer entrevu par KARSTEN et CARON, isolé depuis par divers expérimentateurs (MULLER, ABEL, OSMOND et WERTH, ARNOLD et READ, MILIUS, FORSTER et SCHÖNE, MOISSAN). On tend à lui attribuer la formule  $Fe^3C$ , le fer pouvant être rem-

(1) *Chem. Soc.*, **72**, 714-723.

(2) *Phil. Trans.*, **187**, 411-432; *Contribution...*, 73-89.

(3) *Bull. Soc. enc.*, septembre 1902.

(4) OSMOND, *Contribution...*, 277-326.

placé, en proportions quelconques, par d'autres métaux : manganèse, chrome, etc.

Howe l'a appelé *cémentite*, et le carbone que ce carbure renferme a reçu divers noms : carbone de cémentation (CARON), de recuit (OSMOND et WERTH), carbone du carbure normal (LEDEBUR).

La *cémentite* est un composé très dur, qui n'est pas coloré par l'iode ni par les acides azotique ou picrique, mais est fortement coloré par le picrate de soude (IVGEWSKI).

La *perlite* (HOWE), est l'eutectique ferrite et *cémentite* ; elle est formée de lamelles alternantes de ces deux corps, et peut présenter des apparences nacrées, d'où lui viennent son nom.

La *perlite* est colorée en noir par l'acide picrique.

Les aciers recuits sont constitués de ferrite et de *perlite*, quand il contiennent moins de 0,9 p.100 de carbone de *perlite* et de *cémentite*, au-dessus de cette teneur.

La *martensite* (OSMOND), dédiée au professeur MARTENS, est un constituant formé d'aiguilles très fines, dirigées suivant les trois côtés d'un triangle équilatéral. Sa présence annonce une bonne trempe. Dans les aciers très carburés, la *martensite* se présente en aiguilles noires, assez épaisses, même en fers de lance. La *martensite* saturée de carbone est souvent appelée *hardénite*.

La *troostite* (OSMOND), dédiée au professeur TROOST, est un composé se présentant en rognons, très facile à colorer par l'acide picrique et par l'iode ; on l'obtient quand on trempe l'acier dans l'eau, à température un peu trop basse (690°) ou à température plus élevée dans l'huile ou dans l'eau bouillante. Il suffit, en somme, de diminuer l'énergie de la trempe pour que la *troostite* remplace la *martensite*.

L'*austénite* (OSMOND), dédiée à Sir W. ROBERTS AUSTEN, apparaît quand on exagère tous les facteurs qui augmentent d'habitude la dureté de l'acier après trempe. Il faut avoir un acier assez carburé 1,1 p. 100, le chauffer à 1.000° et le tremper dans un bain à une température inférieure à 0°.

En trempant un acier au carbone on a toujours un mélange *austénite* et *martensite*.

L'iode colore à la fois la *hardénite* et l'*austénite*, mais on les distingue par HCl étendu, qui colore seulement la première de ces deux substances.

L'austénite se transforme en augmentant de volume à très basse température ; après immersion, pendant quelques minutes, dans l'air liquide, par exemple, l'austénite apparaît, en relief, au-dessus de la hardénite.

La *sorbite* (OSMOND), dédiée au docteur SORBY, se produit surtout dans le revenu de l'acier ; on peut la considérer comme de la perlite qui n'a pu se liquater faute de temps ou pour toute autre cause.

L'examen micrographique d'un acier au carbone permet de diagnostiquer le traitement qu'a subi l'acier, s'il est recuit ou trempé, et même à quelle température ces opérations ont été effectuées.

Les *alliages forgés de fer et de nickel* (de 0 à 50 p. 100 Ni), au point de vue de leur microstructure, se divisent en trois groupes (1).

- 1° (de 0 à 8 0/0 Ni) structure des aciers ordinaires sans nickel.
- 2° (12 à 25 0/0 Ni) — — — au carbone trempés.
- 3° (30 à 50 0/0 Ni) — — — purement cristalline.

#### 4° Aciers spéciaux.

Il résulte des travaux de M. GUILLET (2) que l'utilité de la méthode se fait encore mieux sentir lorsqu'il s'agit des aciers spéciaux.

Ainsi les aciers au nickel peuvent être divisés en trois classes, comme l'avait montré antérieurement M. OSMOND (3).

	C = 0,2 0/0	C = 0,8 0/0
	Ni 0/0	
1° Perlite . . . . .	0-10 . . . . .	0-7
2° Martensite . . . . .	10-27 . . . . .	7-15
3° Fer $\gamma$ . . . . .	> 27 . . . . .	> 15

Les propriétés mécaniques indiquent nettement ces divisions. Il en est de même pour les aciers au manganèse.

(1) OSMOND, *C. R.*, **126**, 1352 (1898).  
 (2) *C. R. Soc. ing. civ.*, juillet 1903, p. 31-63.  
 (3) *Bull. Soc. ing. civ.*, Lond., 1899.

	C = 0,2 0/0	Mn 0/0	C = 0,8 0/0
1° Perlite. . . . .	0-5		0-3
2° Martensite . . . . .	5-12		3-7
3° Fer $\gamma$ . . . . .	>12		>7

Les aciers au chrome se divisent aussi en trois classes, mais ceux de la troisième présentent un constituant, carbure double de fer et de chrome, qui donne des propriétés spéciales aux produits.

	C = 0,2 0/0	Cr 0/0	C = 0,8 0/0
1° Perlite. . . . .	0-7		0-5
2° Martensite . . . . .	7-15		5-10
3° Rognois blancs très brillants . . . . .	>12		>10

Les aciers au tungstène sont analogues, pour de faibles teneurs, aux aciers au carbone; au-dessus d'un certain pourcentage, on trouve un carbure double qui indique des propriétés spéciales.

	C = 0,2 0/0	W 0/0	C = 0,8 0/0
1° Perlite. . . . .	0-10		0-5
2° Constituant spécial . . . . .	>10		>5

Les travaux de M. GUILLET ont très bien mis en relief l'accord des résultats fournis par la micrographie et les essais mécaniques.

### 5° Laitons.

D'après M. CHARPY (1), l'étude de la structure microscopique des alliages de cuivre et de zinc met en évidence le fait qu'il y a des structures différentes dans le même alliage lorsque les conditions de traitement sont différentes, mais que dans l'état normal, à l'état fondu, les séries entières des alliages peuvent être classées en trois catégories correspondant à des propriétés mécaniques assez bien définies :

- 1° Alliages renfermant de 1 à 35 p. 100 de zinc, très malléables à froid;

(1) *Contribution...*, p. 1-45; *Bull. Soc. enc.*, février 1896, p. 180.

2° Alliages renfermant de 36 à 45 p. 100 de zinc ou alliages à grande résistance, moins malléables que ceux de la première catégorie, mais forgeables à chaud ;

3° Alliages renfermant plus de 45 p. 100 de zinc, et qui par leur fragilité ne sont pas susceptibles d'application.

Les alliages de la première catégorie laissent percevoir des cristaux

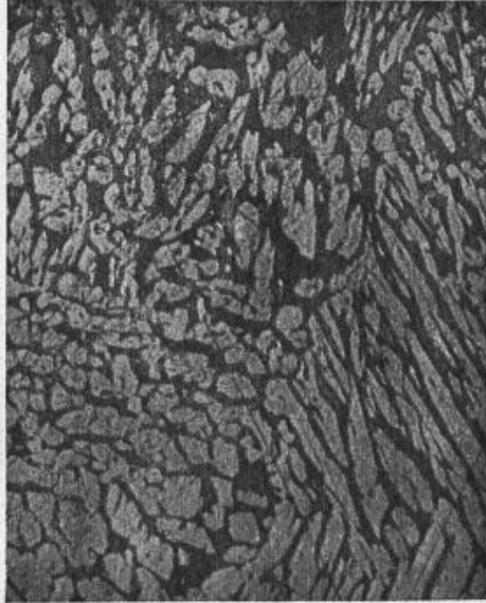


Fig. 30. — Cristaux de ZnCu. Laitons forgeables.

dendritiques formés de longues aiguilles rectilignes réunies en groupe.

Ceux de la deuxième catégorie se distinguent des précédents par la forme courbe de leurs grains cristallins, qui sont plus étroitement empaquetés les uns les autres et présentent mieux l'aspect d'un alliage eutectique.

Enfin, les représentants de la troisième catégorie sont caractérisés par la forme allongée et diamétralement opposée de leurs cristaux.

Selon M. BEHRENS.(1), les propriétés mécaniques du laiton peuvent être profondément modifiées par l'addition de petites quantités de phosphore et d'aluminium.

La présence de ces éléments peut être décélée par l'examen micrographique, les métaux présentant dans le dernier cas une apparence veineuse, dans le premier cas l'aspect des feuilles de fougères. Cette dernière réaction est masquée par 4 p. 100 de zinc.

Pour un alliage donné, la micrographie indique les conditions de fabrication aussi bien que la nature du travail mécanique subi par l'échantillon : si, par exemple, le métal a été fondu trop chaud ou trop froid, estampé ou laminé, etc.

#### 6° Bronzes.

M. CHARPY (2) a montré que dans les alliages renfermant de 0 à 25 p. 100 d'étain, il est facile de mettre en évidence la séparation de deux éléments ; l'un est coloré en jaune rougeâtre, tandis que l'autre est presque blanc. Le polissage seul suffit pour séparer ces deux substances dans les alliages renfermant de 18 à 25 p. 100 d'étain. Dans les alliages riches en cuivre, il est préférable d'attaquer modérément par HCl, puis de repolir légèrement, les parties claires sont alors visibles, car elles ont des contours plus pâles que les alliages plus riches en étain. Ces corps blancs sont entourés de dendritiques fortement colorés en jaune et qui sont probablement constitués par le premier eutectique à 27 p. 100 de cuivre.

Pour les alliages renfermant de 10 à 33 p. 100 de cuivre, le polissage simple suffit pour révéler des cristaux très durs en forme d'aiguilles, enchâssés dans une pâte très fine.

Les alliages renfermant de 55 à 65 p. 100 de cuivre ont une structure presque homogène, mais dès que la proportion atteint 70 p. 100 on voit apparaître des grains cristallins durs, entourés d'une autre substance légèrement plus colorée et beaucoup plus

(1) *Mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen et Contribution*, p. 44-45.

(2) HORN, *Métallographie*, p. 146.

facilement oxydable par le chauffage à l'air. M. CHARPY estime qu'il s'agit de l'eutectique à 73 p. 100 de cuivre, opinion conforme à celle de M. CAMPBELL (1). Il semble alors qu'avec les alliages à moins de 70 p. 100 de cuivre, la proportion de l'alliage eutectique soit trop petite pour admettre que le métal soit formé de dendritiques de cuivre enchassés dans l'eutectique, si le métal est rapidement



Fig. 31. — Bronze à 19 0/0 d'étain.

Les parties blanches correspondent à un eutectique de Sn et de SnCu<sup>2</sup>.

refroidi, l'eutectique peut disparaître dans les alliages renfermant moins de 7 p. 100 d'étain, tandis qu'il est nettement développé dans un alliage à 20 p. 100 d'étain refroidi lentement. Dans les alliages renfermant plus de 73 p. 100 de cuivre, les dendritiques de cuivre sont enchassés dans un eutectique:

#### 7° Alliages blancs.

M. CHARPY (2) est arrivé à des résultats intéressants en ce qui concerne les *alliages blancs* dits *antifriction*.

(1) *Engineering*, p. 28, janvier 1902; HORN, *Métallographie*, p. 148-149.  
(2) *Contribution*, p. 238-240.

La constitution des bronzes est l'inverse de celles que présentent les alliages blancs.

Au lieu d'avoir des grains durs, englobés dans un alliage eutectique plastique, on y trouve des cristallites de cuivre plastiques englobés dans un alliage eutectique dur.

A plasticité égale le bronze présente donc une plus grande tendance au grippement que les alliages blancs.

Cette constitution des alliages blancs, à laquelle on est arrivé empiriquement, peut se réaliser par des mélanges binaires, bien qu'il soit préférable de recourir aux mélanges ternaires, dans lesquels, grâce à la nature complexe du ciment, il sera plus facile de trouver une composition qui réponde aux qualités requises.

Il résulte de l'ensemble des recherches de M. CHARPY sur ce sujet qu'il semble inutile de recourir à des formules plus compliquées.

Cette opinion est conforme à celle émise antérieurement par M. DUDLEY (1).

A un autre point de vue l'étude micrographique de certains alliages ternaires a conduit M. CHARPY à vérifier les résultats fournis par l'étude de leur fusibilité.

(1) *Bull. Soc. enc.*, 1892, p. 804.

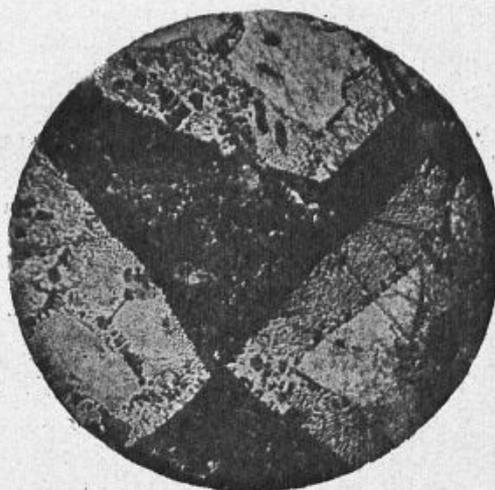


Fig. 32. — Alliage contenant 21 o/o de plomb, 5,5 o/o d'étain et 74,5 o/o de bismuth.

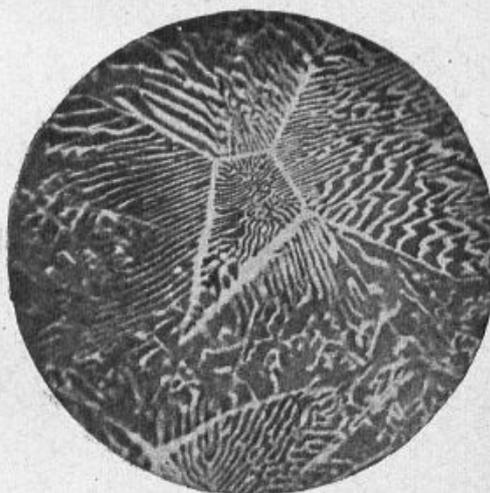


Fig. 33. — Alliage contenant 76 o/o de plomb 14 o/o d'étain et 10 o/o d'antimoine.



Fig. 34. — Alliage contenant 70 o/o de plomb, 10 o/o d'étain et 20 o/o d'antimoine.

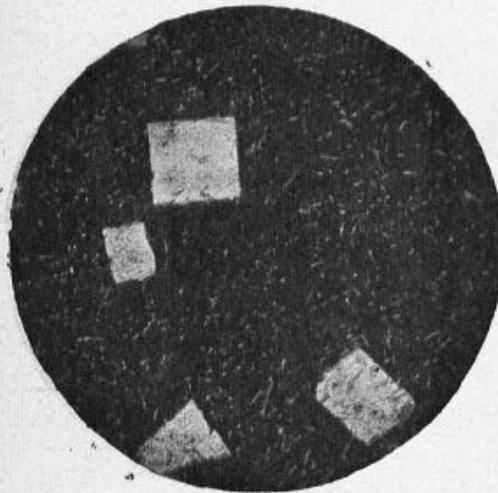


Fig. 35. — Alliage contenant 85 o/o d'étain, 12 o/o d'antimoine et 2 o/o de cuivre. Cristaux cubiques de SbSn.

TASSILLY.



Fig. 36. — Alliage à 80,33 o/o d'étain, 11,11 o/o d'antimoine et 5,5 o/o de cuivre, après simple polissage. Cristaux étoilés de SnCu<sup>3</sup>.

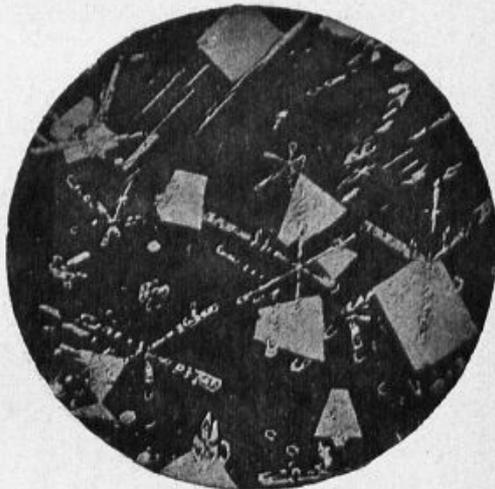


Fig. 37. — Le même alliage après attaque à l'acide chlorhydrique. Cristaux étoilés de SnCu<sup>3</sup> et cubes de SbSn.

## CHAPITRE IV

### TRANSFORMATIONS MOLÉCULAIRES DANS LES ALLIAGES

#### 1<sup>o</sup> Point de transformation des alliages fer-carbone.

Dès 1868, TCHERNOFF (1), représentant par 0, le zéro de l'échelle centigrade, établissait un diagramme dans lequel les points *a*, *b*, *X*, *c*, ont la signification suivante :

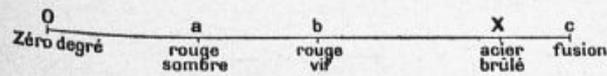


Fig. 38.

*c*, température de fusion de l'acier d'autant plus élevée que le métal est moins carburé ;

*a*, température au-dessous de laquelle l'acier ne se trempera pas ;

*b*, température au-dessus de laquelle l'acier passe de l'état cristallisé correspondant au lingot coulé à l'état amorphe, qu'il conserve jusqu'en *c*.

*X*, température voisine du point de fusion à laquelle par chauffage l'acier se désagrège plus ou moins suivant sa nature.

De 0 à *b* la texture de l'acier est invariable.

L'auteur fait remarquer que l'indice d'une bonne qualité pour un acier est une structure à grains fins.

(1) Bull. min. Saint-Etienne, 1877.

En 1885, MM. OSMOND et WERTH (1) publiaient leur mémoire sur la *Théorie cellulaire*.

Le grain de l'acier visible à l'œil nu dans une cassure n'est qu'un conglomérat de polyèdres élémentaires, de grosseur variable, selon la nature même de l'acier ou le traitement calorifique ou mécanique qu'il a subi.

Le polyèdre élémentaire accessible au microscope comprendrait :

- 1° Une granulation de fer doux, noyau de la cellule simple ;
- 2° Un enduit de carbure de fer, enveloppe ou ciment de la cellule simple, de composition voisine de  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

Le *grain* est une cellule composée caractérisée par l'absence ou la rareté du ciment à la périphérie.

Les cellules allongées à la partie supérieure des lingots prennent ensuite des dimensions plus régulières à mesure qu'on s'avance vers le centre, où les formes, se superposant, deviennent confuses.

D'après MM. OSMOND et WERTH, le carbone de cémentation ou de recuit ( $\text{Fe}_3\text{C}$ , cémentite) qui domine dans les aciers recuits et refroidis lentement serait *intra-cellulaire*, tandis que le carbone de trempe serait *extra-cellulaire*, c'est-à-dire réparti à l'état libre dans toute la masse.

Comme le fer doux ne se modifie pas par la trempe, le carbone doit donc intervenir dans les transformations qui en sont la conséquence, mais l'écroûissage conduit aux mêmes transformations et ici le carbone ne peut intervenir, puisque l'effet est obtenu à froid. Aussi MM. OSMOND et WERTH attribuent-ils ces modifications de propriétés à une *transformation moléculaire du fer*, le phénomène se compliquant, dans le cas de la trempe, par l'intervention du carbone.

M. OSMOND, en étudiant les transformations du fer et du carbone dans les fers, les aciers et les fontes blanches, a constaté que le point *a* de TCHERNOFF est triple pour les fers et les aciers extra-doux, double pour les aciers mi-durs, simple pour les aciers durs.

Ces points sont caractérisés par des ralentissements pour les vitesses de refroidissement et sont mis en évidence au moyen de courbes construites en prenant comme abscisses les températures

(1) *Ann. Mines.*

successives du corps et pour ordonnées les temps croissants qu'a mis le thermomètre pour s'abaisser d'un même nombre de degrés. Les points  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  correspondent respectivement aux phénomènes suivants pendant le refroidissement :

- $a_3$ , vers  $890^\circ$ . Transformation du fer  $\gamma$  en fer  $\beta$ .
- $a_2$ , vers  $770^\circ$ . Transformation du fer  $\beta$  en fer  $\alpha$ .  
Apparition du magnétisme.
- $a_1$ , vers  $690^\circ$ . Transformation du carbone de trempe en carbone de recuit.

Au point  $a_1$ , correspond un dégagement de chaleur croissant avec

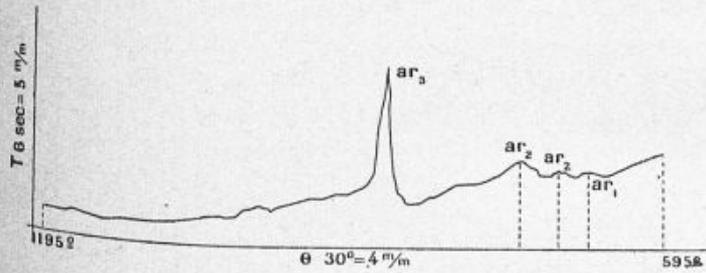


Fig. 39. — Fer électrolytique.

la teneur en carbone jusqu'à l'acier dur, puis décroissant quand on passe de cet acier à la fonte.

Ce phénomène avait été antérieurement signalé par BARRETT, qui lui avait donné le nom de *récalescence*.

D'après les recherches du docteur BALL et de M. CURIE, un qua-

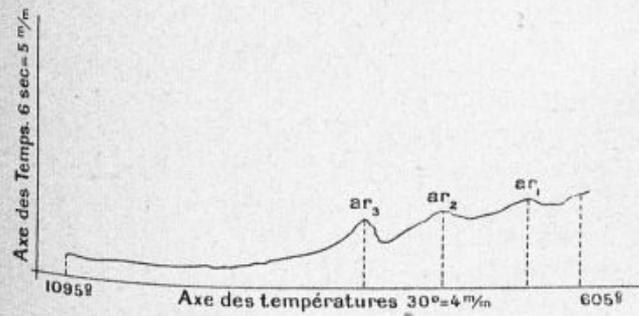


Fig. 40. — Acier extra-doux.

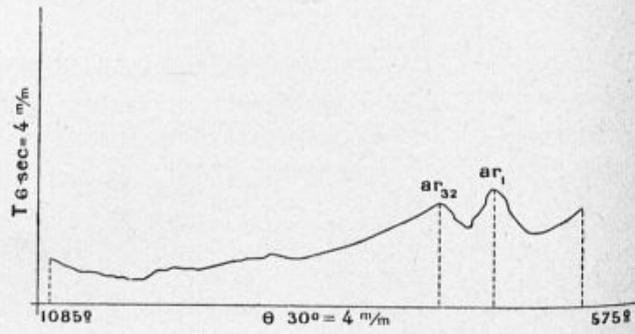


Fig. 41. — Acier doux.

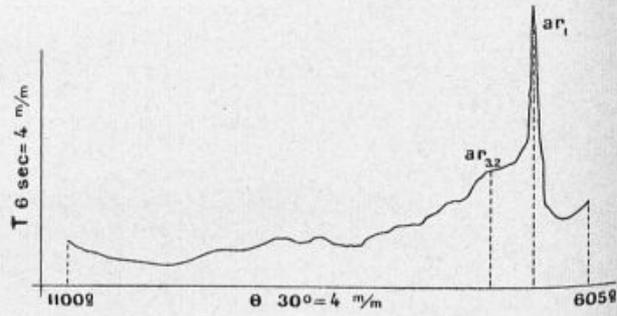


Fig. 42. — Acier mi-dur.

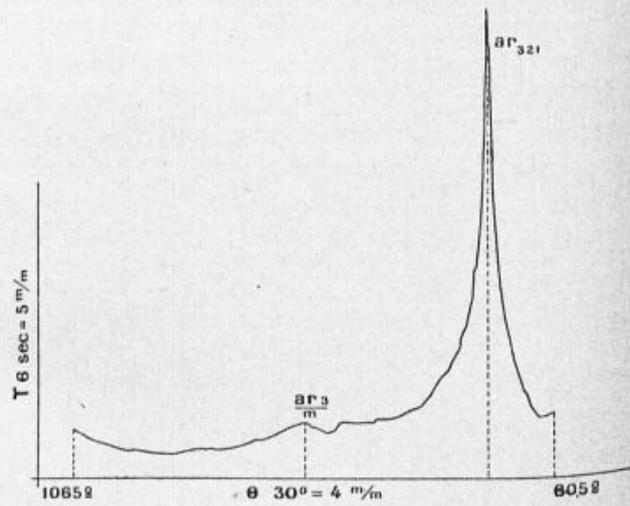


Fig. 43. — Acier dur.

trième point,  $a_4$ , correspondrait peut être à une transformation du fer  $\gamma$  ou à son retour à l'état  $\alpha$  vers  $1.300^\circ$ .

La position des points  $a_1, a_2, a_3$ , varie sur l'échelle des températures avec la composition chimique des aciers, la température initiale, etc.

On a vu plus haut que l'acier aux températures élevées pouvait être considéré comme une solution homogène de  $Fe^3C$  dans une forme allotropique du fer. Pendant le refroidissement lent, cette solution laisse déposer soit du fer soit du carbure et tend vers l'eutectique de ferrite et de cémentite, c'est-à-dire la *hardénite*, qui à l'état cristallisé constitue la *perlite*.

La cristallisation est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur correspondant à la récalescence, autrement dit au *point critique*. Pour tremper efficacement l'acier il faut que sa température soit au moins égale à celle de la récalescence ( $a$ ).

Si l'on trempe près de ce point on empêchera la cristallisation de

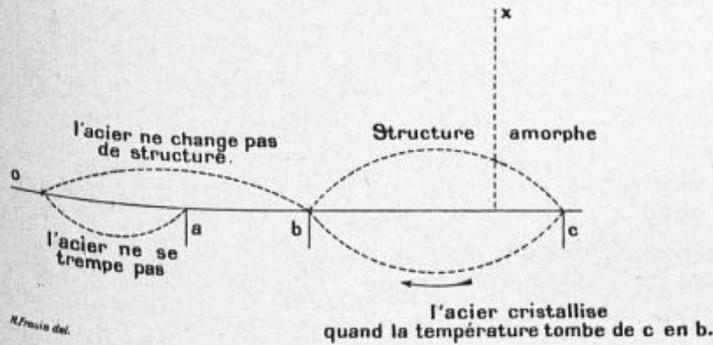


Fig. 44.

la perlite, et celle-ci sera remplacée en quantité équivalente par de la hardénite. Si la trempe est réalisée à une température de plus en plus élevée, la ferrite ou la cémentite libre vont en diminuant et finissent par disparaître. Le carbure de trempe n'a donc pas une composition déterminée : il se comporte comme une dissolution de composition essentiellement variable à laquelle M. OSMOND a donné le nom de martensite.

La trempe à température élevée étant le cas le plus général, la

martensite constitue par suite la caractéristique des aciers trempés, dans de certaines limites relatives à la teneur en carbone. D'une façon générale on peut dire avec M. OSMOND : « dans l'acier trempé, les transformations qui se seraient produites pendant le refroidissement lent sont supprimées, au moins en partie, parce qu'elles n'ont pas eu le temps de s'accomplir dans l'intervalle de température où elles étaient possibles ».

Voyons maintenant ce que deviennent les points de transformation dans les *aciers spéciaux*. Se basant sur certaines idées émises antérieurement par ROBERTS AUSTEN, M. OSMOND (1), ayant établi un tableau des corps dont le volume atomique est inférieur à celui du fer (série I) et supérieur à celui du fer (série II), a été amené à énoncer la loi suivante :

Les corps de la série I retardent pendant le refroidissement de l'acier préalablement porté au rouge, toutes choses égales d'ailleurs, la transformation du *fer non  $\alpha$*  en *fer  $\alpha$*  et celle du carbone de trempe en carbone de recuit.

La présence de ces corps (C, Bo, Ni, Mn, Cu, H) équivaut à l'effet d'une trempe plus ou moins vive, sorte de trempe chimique.

Les corps de la série II tendent à relever pendant le refroidissement les transformations du fer vers les points qu'elles occupent dans le fer pur. Ils hâtent pendant le refroidissement la formation du carbone de recuit ( $\text{Fe}^3\text{C}$ ). La présence de ces corps (Cr, W, Al, Si, Mo, As, P, S) les rend doux et malléables ; elle équivaut à une sorte de recuit.

M. OSMOND (2) a étudié, d'autre part, l'effet des basses températures sur certains aciers renfermant du nickel, du manganèse ou du carbone, séparément ou ensemble. Quand la proportion des corps ajoutés est convenable, on obtient des aciers qui ne sont pas transformés du tout, le fer y garde à la température ordinaire la même forme moléculaire, non magnétique, qu'il possède au-dessus de  $890^\circ$  ; mais les transformations restent possibles, du moins partiellement, à une température plus basse avec apparition du magnétisme, diminution de densité et augmentation de dureté. Si l'on

(1) *C. R.*, **110**, 346 (1890).

(2) *Bull. Soc. enc.*, 1899, p. 902.

élève plus encore la proportion des corps mentionnés, il arrive un moment où l'acier n'est plus transformable, même dans l'air liquide; à ce type appartiennent l'acier manganésé à 13 p. 100 de M. HADFIELD, certains aciers chromés étudiés par M. GUILLAUME (1), etc.

*L'abaissement des points de transformation allotropique du fer apparaît comparable à l'abaissement des points de congélation des dissolvants par les corps dissous.*

## 2° Transformations moléculaires des alliages.

Beaucoup d'alliages sont comme le fer et les aciers susceptibles de présenter des aspects très différents en même temps que leurs propriétés se modifient *brusquement* ou *d'une manière continue* sous diverses influences (2).

L'alliage de NEWTON, par exemple (Bi = 8, Pb = 5, Sn = 3), qui fond à 94°,5, trempé par refroidissement brusque dans l'eau froide, puis retiré, s'échauffe fortement au bout de quelques instants. En même temps la cassure, lisse, brillante et presque vitreuse après refroidissement, devient mate et grenue quand l'alliage s'est réchauffé.

### TRANSFORMATIONS MOLÉCULAIRES BRUSQUES

Certains alliages présentent ce genre de phénomène à des températures bien déterminées et caractérisées par une variation brusque dans la valeur de la conductibilité électrique.

M. LE CHATELIER a observé ce phénomène sur un alliage cuivre-nickel-fer (Cu = 70, Ni = 18, Fe = 11) qui se transforme à 690°, et sur un laiton à 38 p. 100 de zinc qui se modifie à 720°.

Les bronzes des tams-tams (19,6 à 22,8 p. 100 d'étain) sont cassants à froid et jusqu'à 300°; au rouge sombre ils se laissent forger; un peu au-dessus de cette température ils deviennent mous comme du plomb; enfin, au rouge cerise ils reprennent les propriétés qu'ils possèdent à la température ordinaire.

(1) Soc. enc., mars 1898, p. 264.

(2) DITTE, *Introduction à l'étude des métaux*, p. 249.

TRANSFORMATIONS MOLÉCULAIRES PROGRESSIVES

Ces transformations s'effectuent dans un intervalle limité de température.

La méthode du refroidissement employée par M. OSMOND n'est pas toujours susceptible de mettre en évidence les points de transformation d'un métal. On peut toujours lui substituer avec avantage une méthode basée sur la détermination des conductibilités électriques à diverses températures.

Pour les métaux qui ne se transforment pas avant leur fusion, les courbes représentant les variations de résistance en fonction de la température sont très régulières et sensiblement rectilignes. Tel est le cas pour le platine, le cuivre, l'argent. On a alors, comme l'a montré M. H. LE CHATELIER, une formule de la forme :

$$R_t = r + \beta t$$

pour exprimer la résistance en fonction de la température.

Mais beaucoup de métaux se comportant comme le fer éprouvent entre des températures déterminées des transformations brusques se manifestant par des variations de résistance électrique.

La courbe du nickel montre un point anguleux très net vers 340°; celle du zinc présente un point anguleux vers 360°. A ces points correspondent les transformations moléculaires du zinc et du nickel, dont l'influence se fera sentir dans les divers alliages contenant ces métaux comme cela a lieu pour le fer dans l'acier.

La transformation du bronze d'aluminium légèrement siliceux se fait entre 550 et 650°.

Un phénomène du même genre se produit pour les alliages cuivre-nickel entre 200 et 300°.

On n'évite la trempe des maillechorts, qu'en mettant plusieurs heures à leur faire franchir l'intervalle 300-200°.

Enfin l'alliage formé de 50 de fer, 24 de nickel, 25 de cuivre, donne lieu à une transformation extrêmement accentuée.

Un cas intéressant a été signalé par M. BAYKOFF (1), dans son mémoire sur les alliages de cuivre et d'antimoine.

(1) *Bull. Soc. enc.*, mai 1903, 626.

Le composé défini  $\text{SbCu}^3$  est susceptible d'exister sous deux formes  $\alpha$  et  $\beta$ , la transformation s'effectuant assez rapidement à  $470^\circ$ . Si le refroidissement est brusque (trempe) la transformation ne peut se faire d'une façon notable et les deux variétés d'alliage  $\text{SbCu}^3$ , refroidies l'une lentement l'autre brusquement, présentent des poids spécifiques différents : 8,48 pour la première, 8,51 pour la seconde.

Ces transformations sont mises en évidence par les variations des propriétés physiques : dilatations, magnétisme, conductibilité, thermoélectricité, etc. ; on aura l'occasion d'y revenir dans les chapitres suivants.

---

## CHAPITRE V

### DILATATION DES ALLIAGES

L'étude de la dilatation des alliages présentant de grandes difficultés, les premiers travaux exécutés sur ce sujet par divers expérimentateurs (GRACE-CALVERT, G.-A. ERMANN, H. KOPP, W. SPRING) ne donnèrent pas de résultats appréciables.

Les difficultés que l'on rencontre dans ces recherches tiennent au manque d'homogénéité des échantillons et aux oxydations qui peuvent se produire dès qu'on atteint des températures élevées.

Dans ces dernières années la question a été reprise par divers savants, en particulier par M. H. LE CHATELIER (1).

Les alliages fer-carbone simples ou complexes ont été également l'objet de nombreux travaux dus à MM. SVEDELIUS, GUILLAUME, LE CHATELIER, CHARPY et GRENET, etc.

Ces recherches sont intimement liées à celles de divers savants sur les transformations allotropiques et les propriétés magnétiques des fers et des aciers.

#### 1° Dilatation à basse température

ERMANN (2) déterminait la densité du métal à diverses températures et en déduisait la dilatation.

(1) *C. R.*, **128**, 1444 (1899).

(2) *Pogg. Ann.*, **9**, 557.

KOPP (1), puis SPRING (2) se servaient d'un dilatomètre à huile. Ils déduisaient de la dilatation totale, la dilatation du métal, celle de l'huile ayant été déterminée préalablement.

#### MÉTHODE DE M. LE CHATELIER

Les expériences effectuées par M. LE CHATELIER portent sur le coefficient moyen de dilatation entre 0 et 100°. Elles ont eu pour objet de reconnaître les relations pouvant exister entre la dilatation et la constitution chimique de quelques alliages. C'est ainsi que la courbe de dilatation de l'alliage étain-cuivre établie par M. GRACE-CALVERT met très bien en évidence l'existence du composé défini  $\text{SnCu}^3$ .

La méthode employée est celle de FIZEAU, déjà simplifiée antérieurement par M. LE CHATELIER à l'occasion des recherches de MM. DAMOUR, CHATENET et GRENET sur la dilatation des pâtes céramiques et des verres.

L'appareil de FIZEAU, imaginé pour étudier la dilatation des cristaux, se compose d'un petit trépied (fig. 45) qui supporte un plateau métallique poli. Les pieds reposant sur un plan de verre bien

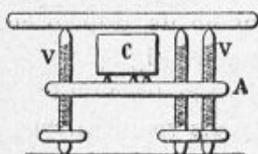


Fig. 45.

dressé sont formés par trois vis qui traversent le plateau métallique et sont terminées à leurs extrémités supérieures par des pointes mouses sur lesquelles repose un plan de verre poli à la surface inférieure duquel sont gravés des points de repère. A l'aide des vis calantes on peut régler la distance du plateau au plan de verre.

Le cristal à étudier est placé sur le plateau métallique et on règle

(1) *Lieb. Ann.*, **93**, 1855.

(2) *Annales* (5), **7**, (1876).

les vis pour que sa face supérieure soit à une faible distance de la face inférieure du plateau de verre. En faisant tomber normalement sur le plateau de verre supérieur un faisceau de lumière monochromatique, on observe des franges.

Si on élève la température du système tout entier, les franges se déplaceront. Chaque frange qui passe devant un des repères indique une augmentation de  $\frac{\lambda}{2}$  de la distance entre la face inférieure du plan de verre et la face polie du corps à étudier. Du déplacement total, on déduira la variation de la distance du cristal au plateau de verre, variation représentée par la différence entre la dilatation  $\Delta$  des vis et celle  $x$  du cristal :

$$d = \Delta - x.$$

On mesure  $\Delta$  en répétant la même expérience sans le cristal.

Soit  $d'$  la variation de la distance du plateau de métal au plateau de verre ; on a :

$$d' = \Delta,$$

d'où :

$$x = d' - d.$$

L'appareil de M. H. LE CHATELIER (1), construit par M. PELLIN, consiste essentiellement en un trépied en acier recuit servant de support au corps à examiner (fig. 46).

Dans un plan parallèle à la base du trépied et à 2 centimètres de cette base, se meuvent trois vis de serrage en acier trempé.

Le métal étudié, taillé en prisme de 3 centimètres de haut et poli à sa base inférieure, est fixé au trépied par les trois vis de serrage, de façon que sa face polie coïncide presque exactement avec la base du trépied.

Dans ces conditions, si l'on pose le support sur une lentille convexe ou même sur une glace plane, car le polissage donne généralement une face convexe et si l'on éclaire avec une lumière monochromatique on observe les anneaux de Newton.

Le support est disposé pour réaliser les conditions suivantes :

1° Établir une liaison invariable entre le prisme et le support sui-

(1) *Contribution...*, p. 387-394.

- 1° Laisser un plan perpendiculaire à la dilatation que l'on veut mesurer ;
- 2° Laisser aux deux corps composant le prisme et le support une indépendance absolue suivant l'axe de dilatation ;
- 3° Permettre de mesurer exactement la hauteur du prisme en

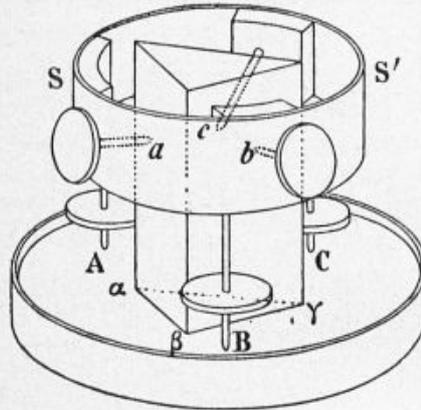


Fig. 46.

expérience, c'est-à-dire la longueur suivant laquelle sera mesurée la différence d'allongement des deux substances.

La partie la plus délicate de l'expérience est le placement du prisme dans le support.

Pour préparer les échantillons, le métal doit être poli sur une pierre dure, fine, la pierre d'Arkansas, par exemple, et il convient d'atténuer le pouvoir réfléchissant du métal, en l'exposant quelques instants aux vapeurs de brome ;

Dans l'appareil de mesure (fig. 47), le prisme et son support, placés sur une lentille plan convexe dans les conditions voulues pour donner naissance aux anneaux sont posés au sommet d'un support cylindrique creux.

La lumière jaune émanant d'un Bunsen est reçue sur un prisme à réflexion totale qui éclaire le système du prisme à mesurer et de la lentille.

Un second prisme à réflexion totale envoie de même le faisceau lumineux portant image virtuelle des anneaux, de façon que cette image puisse être examinée avec un microscope à axe horizontal

L'ensemble du système est posé sur un plateau horizontal muni de trois vis calantes au moyen desquelles on peut assurer la verticalité du support et par suite celle de l'axe de dilatation du trépied.

Un manchon cylindrique, fermé en son sommet et formant une chaudière annulaire est construit de telle façon qu'il puisse coiffer la partie supérieure du support évidé, entourant complètement le

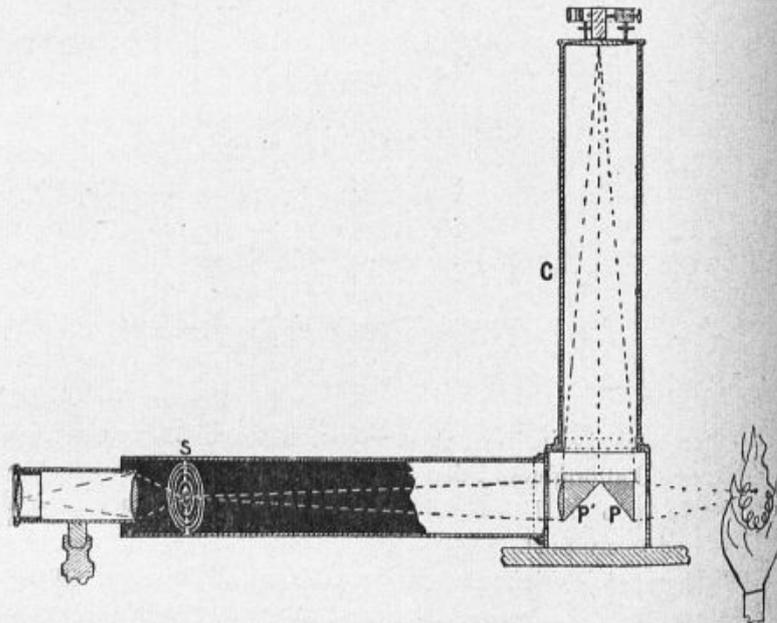


Fig. 47.

prisme et la lentille et descendant bien au-dessous. Un thermomètre pénétrant dans la chambre permet de connaître la température du système. On chauffe en envoyant de la vapeur d'eau dans le récipient annulaire, ce qui permet d'éviter ainsi tous les soubresauts provenant de l'ébullition de l'eau. Les anneaux passent d'abord très vite ; on compte les centres noirs au fur et à mesure de leur apparition ou de leur disparition.

Il est commode d'employer un récepteur Morse dans lequel la vitesse de déroulement de la bande est réduite au  $1/10$  de sa valeur

ordinaire. On fait un pointage à chaque passage, soit en lançant un courant dans l'électro, soit en poussant l'armature avec le doigt.

Au bout de trois quarts d'heure environ, l'équilibre est établi, et il ne passe plus d'anneaux ; on note la pression barométrique pour avoir la température d'ébullition de l'eau, on lit le thermomètre en faisant les corrections dues à la portion de tige placée hors de la vapeur.

Chaque passage d'un centre noir correspond à une différence d'allongement d'une demi-longueur d'onde entre le prisme et son support.

Le coefficient de dilatation est donné par la formule.

$$\delta = \Delta \pm \frac{1472 f}{\theta} 10^{-8}.$$

$\Delta$ , coefficient de dilatation du support déterminé en faisant une mesure sur le quartz.

$f$ , nombre d'anneaux qui passent en s'éloignant ou en s'approchant du centre.

$\theta$ , différence des températures extrêmes.

D'après M. LE CHATELIER (1), les mesures de dilatations peuvent donner les indications suivantes : « Quand un alliage est constitué

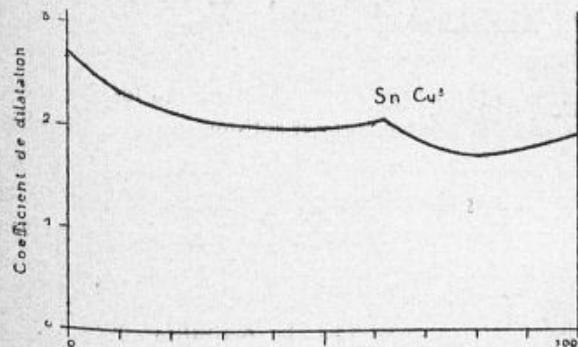


Fig. 48.

par la juxtaposition en proportions variables de deux éléments bien définis, un métal et une combinaison par exemple, la dilatation de

(1) C. R., 12 juin 1899, 128, p. 1444.

TASSILLY.

l'alliage sera nécessairement intermédiaire entre celles de ses deux constituants ; si, au contraire, la dilatation est toute différente, on est en droit de conclure qu'on a affaire à une solution solide. »

Les expériences ont porté sur les alliages cuivre-antimoine et cuivre-aluminium, dont les maxima des courbes de fusibilité et correspondent pas toujours exactement à une composition de

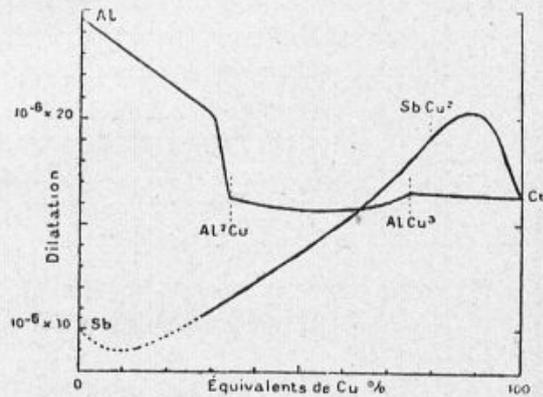


Fig. 49.

la partie fondue identique à la composition des combinaisons définies indiquées par ces maxima.

M. VAN DER WAALS (1), s'appuyant sur la loi des phases, ayant contesté ce fait, M. LE CHATELIER estime que la contradiction n'est qu'apparente, si l'on admet que la composition de la partie solide peut varier d'une façon continue à partir de la combinaison définie et se comporter comme un mélange isomorphe de la combinaison avec le métal en excès, c'est-à-dire constituer une solution solide.

La comparaison des courbes de fusibilité et de dilatation des alliages cuivre-antimoine montre qu'au point de fusion maximum correspond un maximum de dilatation très supérieur à la dilatation du cuivre seul et de la combinaison définie. Ce fait seul suffit à prouver que l'alliage présentant ce double maximum ne peut pas

(1) Arch. néerl., 1898.

être constitué par la juxtaposition de cristaux de cuivre et de la combinaison  $\text{SbCu}^2$ . Ce ne peut donc être qu'une solution solide. Pour les alliages cuivre-aluminium la combinaison  $\text{Al}^2\text{Cu}^3$  ne donne lieu à aucune anomalie, mais  $\text{Al}^3\text{Cu}$  présente un point de fusion

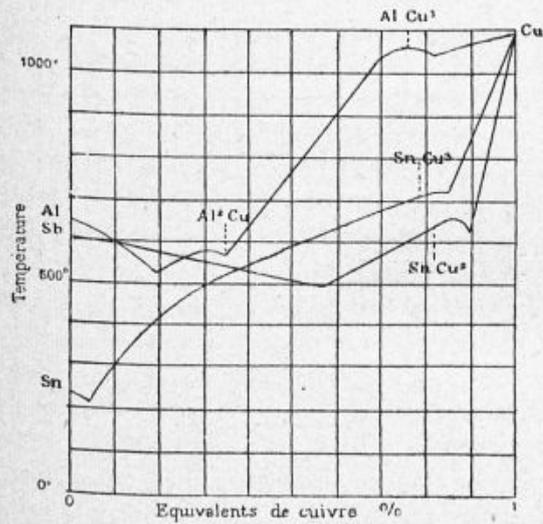


Fig. 50.

maximum correspondant à une proportion de cuivre (30 p. 100) différente de celle de la combinaison définie (33 p. 100).

La courbe de dilatation présente entre ces deux teneurs une montée extrêmement rapide, qui semble indiquer l'existence d'une solution solide.

## 2° Dilatation à température élevée. Étude des aciers.

L'étude de la dilatation des aciers aux températures élevées présente un double intérêt ; car, outre l'importance qui résulte de la connaissance des variations de volume de ce corps, cette étude donne des indications sur les transformations que subissent à ces températures les alliages fer-carbone.



Aussi les travaux effectués sur ce sujet sont-ils nombreux.

Dès 1869 GORE (1) en suivant au moyen d'un levier multiplicateur les variations de longueur d'un fil d'acier tendu horizontalement et chauffé par le passage d'un courant ou par une rampe à gaz, observait que pendant le refroidissement il se produisait à la température du rouge modéré une *dilatation momentanée*, tandis que pendant l'échauffement il ne se produisait rien d'anormal.

BARRETT (2) reconnut que les phénomènes étaient inverses à l'échauffement et au refroidissement et se produisaient à la même température. Il montra que les variations anormales de longueur, très accentuées avec l'acier dur et à peine sensibles avec le fer doux, étaient corrélatives pendant le refroidissement d'une élévation de température à laquelle il donne le nom de *recalcescence*.

Depuis, un certain nombre de mesures de dilatations ont été effectuées à l'usine Saint-Jacques de Montluçon, par M. EVRARD (3), au moyen d'un dispositif permettant d'enregistrer les contractions en fonction du temps. On observait ainsi des courbes à l'aide desquelles on pouvait comparer les dilatations et les variations de longueur dues aux transformations dans les différents aciers.

Pendant les années 1888 et 1889, parurent les remarquables travaux de M. OSMOND sur les transformations du fer et du carbone dans les fers, les aciers et les fontes blanches et sur le mécanisme de la trempe (théorie cellulaire).

Nous avons défini plus haut ce qu'on entendait par points de transformation, et ne reviendrons sur ce sujet qu'à propos du magnétisme.

M. G. E. SVEDELIUS a publié en 1897 (4) un important mémoire sur l'étude des propriétés du fer et de l'acier par la méthode dilatométrique.

Un pyromètre LE CHATELIER, dont la soudure est insérée dans l'échantillon D, permet d'enregistrer les variations de température produites au moyen d'un brûleur à gaz de forme spéciale.

(1) *Proceed. R. S. L.*, 28 janvier 1869.

(2) *Phil. Mag.*, 46, 472 (1873).

(3) *Gén. civ.*, 23 avril 1887.

(4) *Dingl. polyt. Journ., Bull. Soc. enc.*, octobre 1898, p. 1340.

M. SVEDELIUS obtient ainsi une courbe donnant les dilatations ou les contractions en fonction du temps.  
L'échantillon étudié D a 4 centimètres de largeur environ; il est

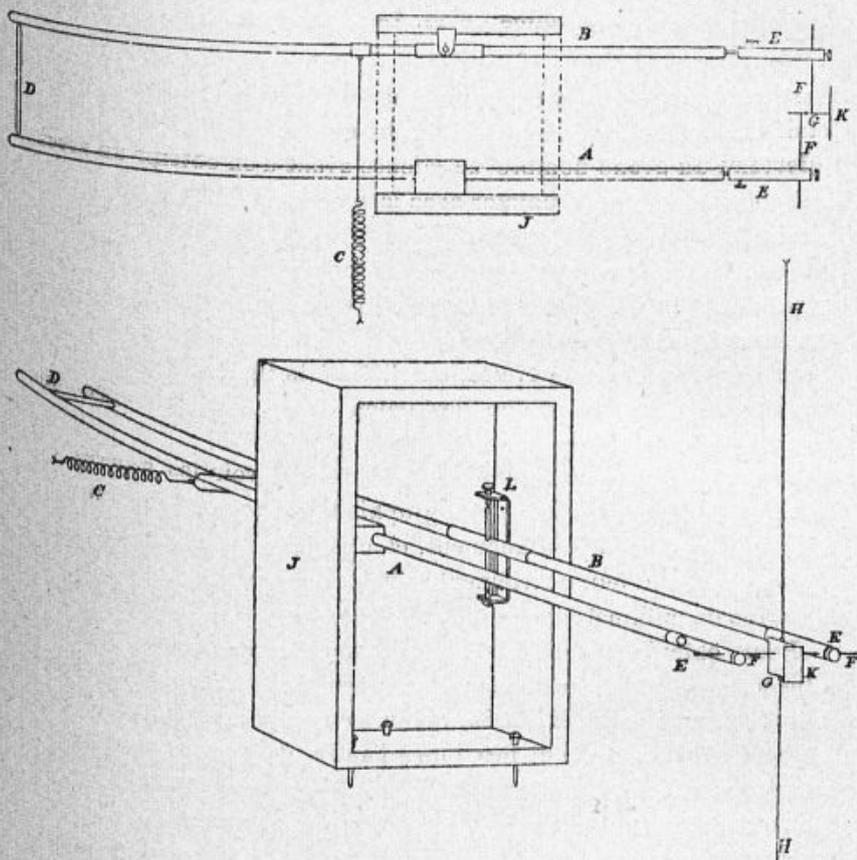


Fig. 51.

placé entre les extrémités de deux longs bras en porcelaine A et B, dont l'un est fixe et l'autre mobile autour d'un axe vertical; un ressort C maintient des bras serrés sur l'échantillon D.

Les extrémités E des bras de porcelaine agissent sur un miroir K suspendu à un fil de torsion HHK, dont les mouvements angulaires, suivis sur une échelle divisée, ou enregistrés photographi-

quement, permettent de déterminer les variations de longueur de la tige D.

#### Méthodes de M. Le Chatelier.

*1<sup>re</sup> méthode.* — La première méthode (1) employée par ce savant était une méthode photographique longue et pénible. Il fallait en effet faire un grand nombre de clichés avant d'en obtenir un assez net pour permettre de pointer avec la précision voulue au 1/100 de millimètre.

Voici le principe de cette méthode. Une tige portant deux repères placés à 0 m. 10 de distance, à la température ambiante, était placée horizontalement dans le laboratoire d'un four à tube MERMET, dont les deux faces latérales, parallèles à la tige, étaient chacune percées de deux trous, l'un des trous d'une face correspondant avec un trou de la face opposée.

Ce système d'ouvertures permettait d'apercevoir les repères de la tige de porcelaine. On photographiait, à diverses températures, les deux repères simultanément, et c'est sur les clichés obtenus qu'on mesurait leur écartement; une telle mesure était possible au 1/100 de millimètre près.

Pour obtenir des clichés suffisamment exacts, au lieu d'un objectif susceptible de donner des déformations de l'image, variable avec la mise au point, M. LE CHATELIER a employé un système de deux objectifs, invariablement liés l'un à l'autre de façon qu'à la température ambiante leurs axes optiques soient exactement distants de 10 centimètres, distance séparant à la même température les deux repères tracés sur la tige à étudier.

Avec cet appareil, l'auteur a trouvé que la porcelaine de Bayeux possède un coefficient de dilatation sensiblement constant entre 0 et 1000° et égal à 0,000047.

Avec les métaux, les résultats ont été moins précis, en raison des phénomènes d'oxydation ou de déformation permanente des tiges étudiées. Aussi l'auteur a-t-il eu recours à une méthode diffé-

(1) *Contribution...*, p. 394.

rentielle en utilisant le nombre fourni pour la dilatation de la porcelaine.

2<sup>e</sup> méthode. — Cette méthode a été instituée à l'occasion des recherches de M. COUPEAU sur la dilatation des pâtes céramiques (1). En voici le principe. Soient deux tiges invariablement liées l'une à l'autre en 2 points. A une certaine distance de ces points est coincé entre les deux baguettes un miroir (fig. 52).

Les deux baguettes étant de nature différente, leur dilatation sera inégale, et le miroir s'inclinera dans un sens ou dans l'autre. S'il s'infléchit vers la droite, la dilatation de la tige supérieure

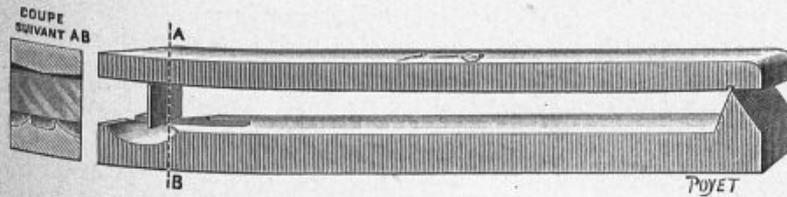


Fig. 52.

sera plus faible que celle de la tige inférieure. Si le déplacement se produit vers la gauche, c'est l'inverse qui a lieu.

Enfin, si les dilatations sont identiques, la position du miroir ne sera pas modifiée.

Pratiquement, la dilatation est étudiée par comparaison avec une tige de dilatation connue, qui sert de support, et ces supports, préparés à Sèvres avec de la pâte de porcelaine dure, ont 6 centimètres de longueur environ et 4 à 5 millimètres de largeur. Les tiges de métal étudiées ont 7 centimètres de longueur, 1 centimètre de largeur et 5 millimètres d'épaisseur. Les miroirs sont préparés avec de la silice fondue au four électrique de M. MOISSAN. L'élévation de température est obtenue au moyen d'un four à tube MERMET chauffé au gaz (fig. 53).

Un prisme à réflexion totale permet d'envoyer des rayons lumineux dans la direction de l'axe du tube. Une lunette mobile dans un plan vertical est destinée à recevoir les rayons réfléchis par le

(1) *Bull. Soc. enc.*, octobre 1898, p. 1280.

miroir. On met en coïncidence le réticule de cette lunette et l'image horizontale du fil du prisme éclairer fournie par le miroir.

La position de la lunette ainsi réglée demeure invariable. Pour

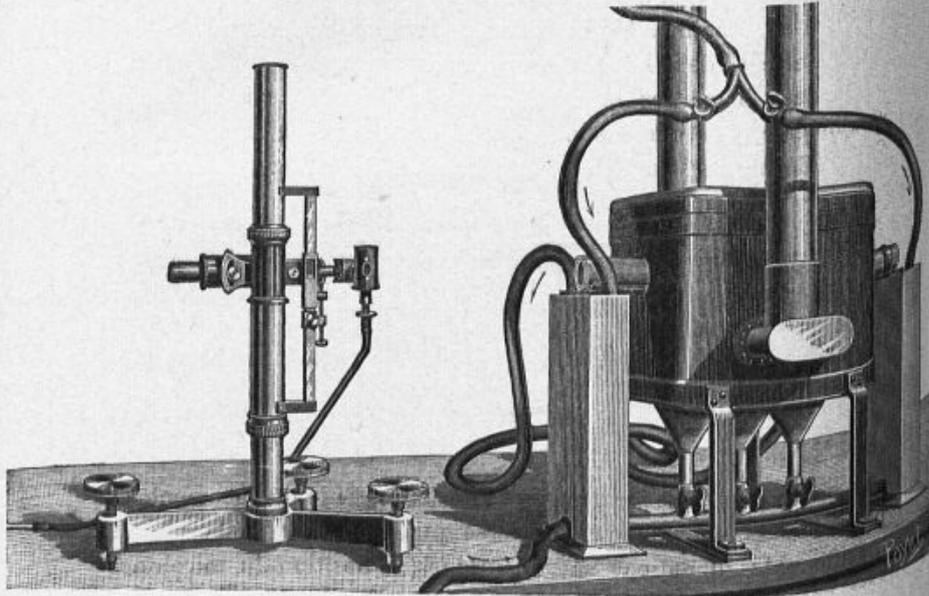


Fig. 53.

rétablir la coïncidence en cours d'expérience, il suffira de déplacer le long d'une règle le prisme éclairer solidaire d'un chariot mobile muni d'un vernier.

Pour faire une expérience on commence par noter la division de la règle en coïncidence avec le zéro du vernier et on chauffe le système peu à peu.

Quand l'équilibre est établi, c'est-à-dire lorsque l'image du fil visé et le réticule restent en coïncidence pendant quelques minutes, on note la température et la nouvelle division en coïncidence avec le zéro du vernier.

La différence des deux lectures  $l$  permet de calculer la différence de dilatation des deux tiges.

En effet, soient  $\alpha$  l'angle de déplacement du miroir,  $l$  le déplacement et  $\lambda$  la distance de la règle au miroir, on a :

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{l}{\lambda}.$$

Soient  $l'$  la longueur du miroir et  $\delta$  la différence de dilatation, on a alors de l'équilibre :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\delta}{l'}.$$

En raison des faibles différences de dilatation entre les deux baguettes on peut écrire :

$$\operatorname{tg} 2\alpha = 2 \operatorname{tg} \alpha,$$

ce qui entraîne une erreur relative de  $1/80$  de millimètre, c'est-à-dire 1,2 p. 100 entre 0 et 1.000°.

On a alors :

$$\frac{l}{\lambda} = \frac{2\delta}{l'}.$$

Dans les expériences  $l' = 9$  millimètres : et la règle est placée à 45 centimètres du miroir ; on a donc :

$$\delta = \frac{9 l}{900} = \frac{l}{100}.$$

#### Méthode de MM. Charpy et Grenet (1)

MM. CHARPY et GRENET ont employé la méthode précédente en y apportant quelques modifications.

L'appareil de chauffage est un tube en terre réfractaire entouré d'une spirale de platine dans laquelle passe un courant électrique ; autour de ce tube est enroulé du cordon d'amiante sur une épaisseur variable aux différents points, de façon à uniformiser la température et à combattre l'influence refroidissante des extrémités.

Le support de porcelaine ne repose pas sur le tube chauffé ; c'est

(1) C. R., 134, 540 et 598, 1902.

une tige de porcelaine qui traverse le four de part et d'autre et repose sur deux supports extérieurs. On peut ainsi placer le support et le morceau d'acier symétriquement par rapport à l'axe du four et à égale distance des parois, ce qui est nécessaire pour qu'ils soient constamment à la même température. Le support, ainsi que l'a montré une expérience spéciale, ne prend pas de

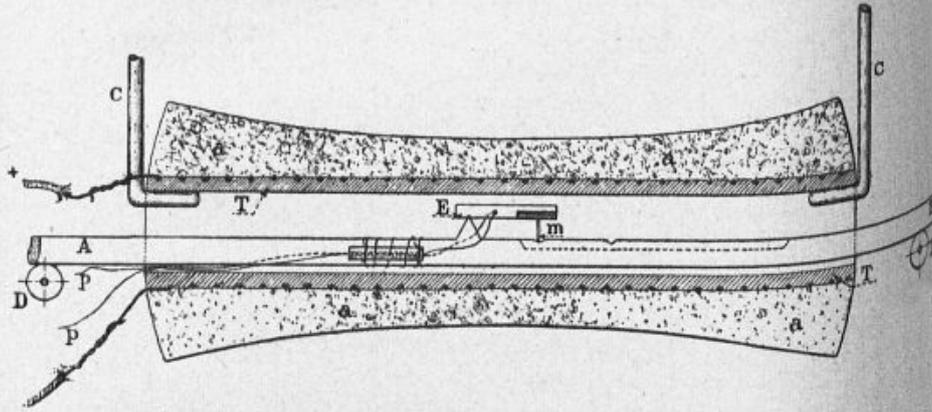


Fig. 54.

flexion pendant le chauffage. Sa dilatation a été déterminée par rapport à celle du quartz parallèle à l'axe. Enfin, le pyromètre est placé non pas à côté de l'échantillon d'acier, mais dans un trou percé dans cet échantillon.

L'appareil étant monté dans une usine où les trépidations du sol sont fréquentes était installé sur une table de chêne suspendue par trois tiges métalliques et au-dessous de laquelle étaient attachés deux poids de 40 kilogrammes et deux amortisseurs à ailette trem-pant dans l'huile ; on obtenait ainsi une stabilité complète.

#### Résultats obtenus.

MM. CHARPY et GRENET ont résumé (1) ainsi qu'il suit les résultats de l'étude de la dilatation des aciers, effectuée par divers expéri-

(1) *Bull. Soc. enc.*, 30 avril 1903, p. 506-507 ; 30 juin 1903, p. 883-884.

mentateurs (1) à l'aide des méthodes que nous avons exposées.

Tous les alliages fer-carbone contenant de 1 à 3,5 p. 100 de carbone ont sensiblement les mêmes coefficients de dilatation entre 0 et 700°.

Dans les aciers au carbone il se produit, vers 700°, une contraction brusque dont l'amplitude augmente avec la teneur en carbone, atteint un maximum pour la teneur de 0,85 environ et décroît ensuite.

Après la transformation brusque de 700°, il se produit dans les aciers une transformation graduelle, correspondant à une contraction pour les aciers à moins de 0,85 p. 100 de carbone, à une dilatation pour les aciers à plus de 0,85 p. 100 de carbone et dont la limite ne peut être fixée avec quelque précision par la méthode dilatométrique que pour les aciers doux.

Les transformations des aciers ne renfermant que du carbone sont réversibles.

La contraction brusque de 700° correspond au point critique  $\alpha^1$  de la méthode pyrométrique de M. OSMOND ; la fin de la transformation graduelle paraît correspondre au point  $\alpha^3$  ; quant au point  $\alpha^2$ , il ne semble correspondre à aucune particularité de la courbe de dilatation.

#### Aciers trempés.

Selon MM. CHARPY et GRENET, les courbes de dilatation que l'on obtient sur des échantillons trempés se ramènent à trois types :

- a) La courbe de dilatation de l'échantillon trempé coïncide exactement avec la courbe de l'échantillon recuit ;
- b) La courbe de dilatation de l'échantillon trempé indique qu'il se produit pendant le chauffage une contraction assez rapide dans un intervalle de température peu étendu, au voisinage de 300°.
- c) La courbe de dilatation de l'acier trempé indique qu'il se produit pendant le chauffage deux contractions, l'une aux environs de 150°, l'autre aux environs de 300°.

(1) SVEDELIUS, *loc. cit.* ; LE CHATELIER, *C. R.*, **129**, 331 (1899) ; CHARPY et GRENET, *loc. cit.*, etc.

Les conditions dans lesquelles se produisent ces contractions de recuit, ainsi que leur amplitude, paraissent dépendre :

1° De la teneur en carbone de l'acier ;

2° De la température de trempe ;

3° De la vitesse de refroidissement, c'est-à-dire de la dimension de l'échantillon trempé et de la nature du liquide de trempe.

Toutes choses égales d'ailleurs, on aura d'autant plus de chances d'obtenir après la trempe le type *c* de la courbe de dilatation que la teneur en carbone sera plus forte, que la température sera plus élevée, que le refroidissement sera plus rapide.

### 3° Étude des aciers au nickel.

MÉTHODES DE M. GUILLAUME

1<sup>re</sup> méthode. — La dilatation de la plupart des aciers au nickel étudiés par M. GUILLAUME a été mesurée au moyen du comparateur du bureau international des poids et mesures (1).

L'appareil comprend deux auges destinées à recevoir les règles, que l'on peut observer au moyen de deux microscopes, munis de micromètres donnant le micron, et fixés par l'intermédiaire de fortes équerres à des piliers reposant sur un socle en béton aggloméré. Les auges sont supportées par un chariot mobile. Tout l'instrument est isolé du plancher et soustrait aux trépidations du bâtiment. Les auges sont à double enveloppe et remplies d'eau. Dans l'auge extérieure circule un courant d'eau froide ou chaude destiné à donner la température à l'eau contenue dans l'auge intérieure.

Des turbines servent à mélanger l'eau pendant l'intervalle des deux mesures successives que nécessite la comparaison.

Dans les auges se trouvent des bancs portés par des pièces dont les mouvements sont commandés par des vis de réglage. L'une des auges contient deux bancs, l'autre un seul.

On peut employer un procédé absolu ou un procédé relatif.

(1) *Bull. Soc. enc.*, mars 1898, p. 260-292.

Dans le premier cas, la règle à étudier est placée dans la première auge, tandis que l'autre reçoit une règle étalon. Cette dernière est maintenue à température constante, pendant que la première est chauffée ou refroidie dans des expériences successives. La règle étalon sert à repérer la distance des microscopes au moyen desquels on mesure la longueur de l'autre règle aux diverses températures auxquelles elle est amenée.

Dans le second procédé les deux règles sont placées dans la même auge sur des supports différents, et chauffées ou refroidies ensemble. Les mesures donnent la différence de dilatation des deux règles. Si l'une d'entre elles est connue on en déduit l'autre.

C'est ce second procédé qu'a employé M. GUILLAUME en se servant d'un mètre étalon en platine iridiée, étudié antérieurement avec beaucoup de soin par M. BENOIT.

Chacune des règles en acier au nickel a été comparée à cette règle, à six températures à peu près équidistantes, comprises entre 0 et 38°. A cette dernière température les observations commencent à devenir pénibles à cause de la buée qui se dépose sur les microscopes. Au-dessus de cette température on serait arrêté par cette difficulté, et il faut avoir recours à une autre méthode.

*2<sup>e</sup> méthode.* — Une règle de laiton, munie à l'une de ses extrémités d'une petite réglette à biseau portant une division est fixée par l'autre extrémité, au moyen d'une forte vis, à la règle dont on veut

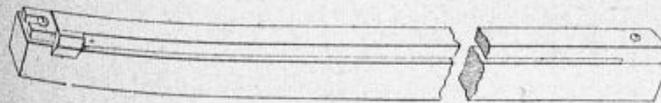


Fig. 55.

connaître la dilatation (fig. 55). La réglette empiète sur la barre, qui porte, en regard de la division, un trait servant d'index. Les deux règles sont libres de se dilater, et leurs changements relatifs de longueur sont donnés par le mouvement de la réglette devant l'index.

Connaissant la loi de la variation de la règle de laiton on en déduit celle de la barre d'acier.

Suivant les conditions de température des expériences, les règles étaient placées dans une auge horizontale remplie d'eau ou d'alcool ou dans une cuve verticale pleine d'huile et munie d'un agitateur et d'un thermomètre. Dans le premier cas les barres étaient entièrement plongées dans le liquide; dans le second, elles émergeaient de la quantité nécessaire pour la mesure. On prenait la position du repère en fonction de la division de la réglette au moyen d'un microscope muni d'un micromètre.

La cuve verticale était entourée d'un tube formant manchon d'air, chauffé avec un fourneau à gaz.

L'auge remplie d'alcool a été refroidie jusqu'à  $-60^{\circ}$  par de l'acide carbonique.

3<sup>e</sup> méthode. — L'appareil construit seulement dans le but de rendre évidents les phénomènes de dilatation peut être néanmoins

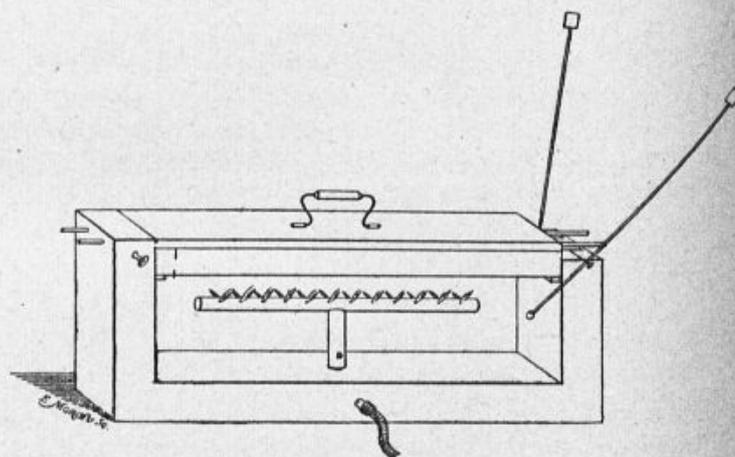


Fig. 56.

utilisé pour comparer grossièrement les dilatations de deux tiges de métal permettant d'en déduire une valeur approchée de leur rapport (fig. 56).

Cet appareil se compose d'un bâti en fonte avec deux montants, dont l'un, percé de deux trous, assure aux tiges à comparer un point de départ fixe. Celles-ci sont serrées par des vis dans le pre-

mier montant et reposent, par l'intermédiaire de petites plaques qui leur sont soudées, sur la plate-forme terminant le deuxième montant.

On introduit entre les plans en contact des épingles sur lesquelles on a mastiqué des chalumeaux de paille. On chauffe dans un four en tôle, qui empêche de trop grands écarts entre les températures des deux tiges.

Dans leur mouvement, ces dernières font rouler les deux tiges et marcher les index. Lorsqu'on chauffe à feu nu un alliage très dilatable, le mouvement est déjà rapide au bout de quelques secondes.

## RÉSULTATS

### Alliages de fer et de nickel.

Un travail d'ensemble, poursuivi sous les auspices de la Société d'encouragement pour l'industrie, de Berlin (1), a porté d'abord sur le fer et le nickel à peu près purs, puis sur les alliages de ces métaux aussi exempts que possible de corps étrangers.

Il résulte de ces recherches que, en particulier, le coefficient de dilatation diminue lorsque la teneur en nickel croit de 0 à 16 p. 100; l'alliage à 98 p. 100 de nickel se dilate plus que le fer.

### Aciers au nickel.

M. GUILLAUME (2) a observé que lorsqu'on refroidit une barre d'un acier à moins de 25 p. 100 de nickel, depuis la température de la forge jusqu'à 0°, elle diminue de longueur, suivant la ligne à peu près droite DA, à peu près comme le ferait un laiton.

En continuant à refroidir, on voit la barre s'allonger rapidement suivant AB jusqu'à une certaine limite atteinte à une température très basse.

(1) *Bull. Soc. enc.*, février 1897, p. 269.

(2) *R. gén. des sc.*, 15 juillet 1903, p. 712; *C. R.*, **124**, 176 et 754 (1897); *C. R.*, **129**, 155 (1899).

En réchauffant la barre on constate que celle-ci, loin de repasser par BA, se dilate suivant BC, suivant une inclinaison correspondant à celle que l'on trouverait pour l'acier ordinaire. On peut arrêter le refroidissement en E; on aurait alors la droite EF.

Ce phénomène constitue ce qu'on appelle l'irréversibilité d'un

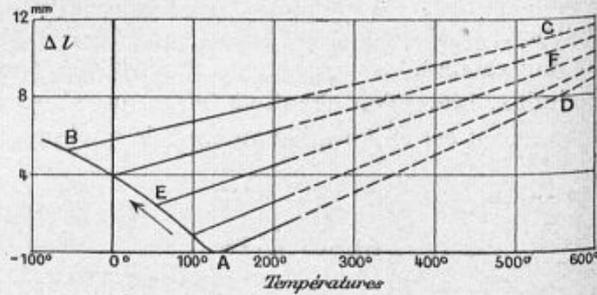


Fig. 57.

alliage. Tous les *alliages irréversibles* se comportent de la même manière, l'amplitude et les limites de température diffèrent seules le caractère général demeurant invariable (fig. 57).

Dans les alliages *réversibles*, les phénomènes sont en apparence

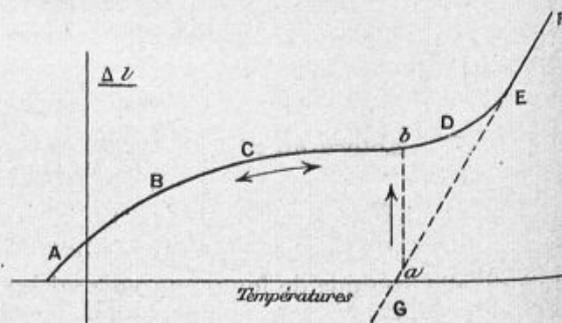


Fig. 58.

très différents. La contraction en partant d'une température élevée a lieu tout d'abord suivant une droite FE dont l'inclinaison est toujours supérieure à celle qui correspond à la dilatation du fer ou d'un mélange de fer et de nickel aux températures ordinaires, et diminue à mesure qu'augmente la teneur en nickel (fig. 58).

Puis la droite FE se prolonge suivant une courbe accentuée ED, marquant le commencement d'une période de diminution considérable de la variation en fonction de la température. La variation prend ensuite une allure plus régulière DC, pour aboutir à la courbe CB, se terminant par la courbe BA, où le taux de la variation est celui d'un mélange de fer et de nickel aux températures ordinaires. A ces températures, la dilatation des alliages d'une teneur en nickel très peu supérieure à 25 p. 100 est représentée par une courbe

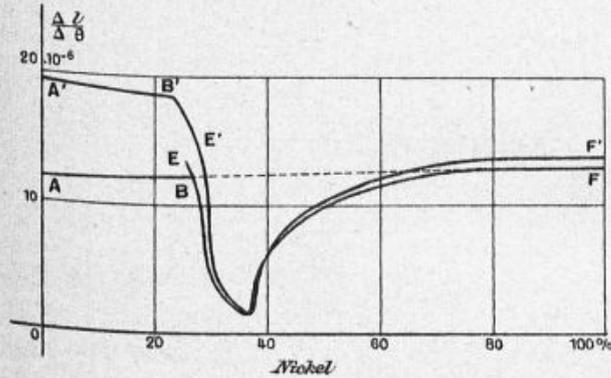


Fig. 59\*.

correspondant à la région EF ; la région DE correspond aux teneurs comprises entre 27 et 32 p. 100; jusqu'à 36 ou 37 on se trouve dans la région CD et jusque vers 48 ou 50 p. 100 dans la région BC; au delà et surtout à partir de 60 p. 100, les alliages sont aux températures usuelles dans la région représentée par le segment AB ou dans la région inférieure en A, c'est-à-dire qu'ils possèdent des propriétés normales.

A des températures plus élevées, chaque région correspond à des alliages ayant une plus forte teneur en nickel et la courbe complète de A à F, graduellement déformée, se déplace dans son ensemble dans l'échelle des températures.

Si l'on trace la courbe des dilatations vraies en fonction de la teneur, on voit que pour les *alliages irréversibles* elle n'est pas unique, mais dépend de l'alliage; toutes les courbes sont comprises

(\*) Les figures 57, 58, 59, sont extraites de la *R. G. des Sc.*, 15 juillet 1903.

TASSILLY.

entre les deux limites AB, A'B', tandis que pour les réversibles la courbe est unique à une même température (fig. 59).

A la température ordinaire les dilatations vraies pour ces alliages sont représentées par EF, tandis qu'à une température plus élevée le phénomène correspondra à une courbe E'F', située d'abord au-dessus, puis au-dessous, enfin au-dessus de la précédente.

*La région limitée* dans laquelle les deux courbes se superposent dans l'ordre renversé correspond au segment du précédent diagramme.

Il est à remarquer que la droite EF qui relie la dilatation du fer à celle du nickel suit la courbe EF vers la fin de son parcours, montrant que pour les alliages riches en nickel l'anomalie est nulle au moins aux températures ordinaires.

Ainsi, grâce à l'anomalie des aciers au nickel, on possède des corps métalliques formant une série continue de dilatations diverses, dont la plus élevée est égale à celle du laiton et la plus basse au 1/10 de celle du platine.

Les travaux de M. GUILLAUME, relatifs à la dilatation des aciers au nickel aux basses températures, ont été complétés par ceux de MM. CHARPY et GRENET (1), qui ont porté plus particulièrement sur les hautes températures.

De cet ensemble de recherches on peut tirer les conclusions suivantes :

Les aciers au nickel ayant de 0 à 25 p. 100 de nickel, c'est-à-dire compris entre les formules Fe et Fe<sup>3</sup>Ni, abstraction faite des autres éléments constituants, sont irréversibles, c'est-à-dire qu'ils éprouvent entre certaines limites de température des changements absolument différents à température ascendante et descendante.

Les aciers à plus de 25 p. 100 sont réversibles, ils se dilatent ou se contractent en suivant sensiblement le même chemin et possèdent une dilatation qui varie dans de très larges limites suivant leur teneur en nickel et aussi suivant l'état de recuit et d'écroutissage des barres.

La trempe adoucit les aciers au nickel et diminue leur dilatation. L'étirage accentue encore cet abaissement, de telle sorte que, sur

(1) *Bull. Soc. enc.*, 30 avril 1903, p. 464, 507.

un même lingot, on peut obtenir une série de barres dont la dilatation varie du simple au double.

Enfin, tous les aciers au nickel éprouvent, sous l'action du temps, des variations de longueur, qu'une élévation de température accentue et qui semblent régies par des lois fort complexes, présentant heureusement, au moins pour une catégorie d'entre eux, des analogies frappantes avec les variations de volume du verre, bien connues aujourd'hui dans leurs traits généraux à cause de leur importance relativement au déplacement du zéro des thermomètres (1).

(1) GUILLAUME, *C. R.*, **124**, 752-755.

## CHAPITRE VI

### PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE QUELQUES ALLIAGES

#### I

##### 1° Conditions pour obtenir un aimant permanent.

La condition nécessaire et suffisante pour qu'un acier fondu puisse fournir un aimant permanent utilisable est que les points de transformation en soient amenés ou placés au-dessous de 350° environ et au-dessus de la température la plus basse à laquelle le métal sera soumis.

Cette condition peut être réalisée de deux manières :

- 1° Par la trempe, pour les aciers à base de carbone ;
- 2° Par l'addition de certains corps étrangers en proportions convenables (Mn, Cr, Ni, W).

Mme SKŁODOWSKA-CURIE (1) a étudié les propriétés magnétiques des aciers trempés en se plaçant surtout au point de vue de la construction des aimants permanents.

Pour déterminer les propriétés magnétiques d'un acier, les *barreaux* étaient aimantés à saturation et l'on déterminait pour chacun d'eux :

- 1° Le champ coercitif ;
- 2° l'intensité d'aimantation rémanente au milieu du barreau.

Pour les aciers étudiés *sous forme d'anneau*, Mme CURIE a construit la courbe d'aimantation. Soit ABCDB'C'A la courbe repré-

(1) *Bull. Soc. enc.*, 1898, p. 36.

sentant l'intensité d'aimantation  $I$ , en fonction du champ magnétique  $H$ , pour un circuit magnétique fermé, tel qu'un anneau d'acier. Le champ est produit par un courant circulant dans un fil enroulé régulièrement autour de l'anneau. Le champ variant d'une façon continue de  $+H$  à  $-H$ , l'intensité d'aimantation prend successivement les valeurs représentées par les ordonnées des branches ABCD, DB'C'A de la courbe.

Quand le champ  $H$  a sa valeur maxima  $H_1$ , l'intensité d'aimantation induite a sa valeur  $I_m$  représentée par l'ordonnée du point A.

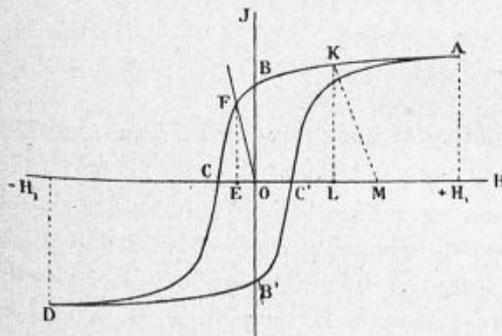


Fig. 60.

Quand le champ est nul l'intensité d'aimantation rémanente  $I_r$  est représentée par BO.

Pour une valeur  $OC = H_c$ , le champ étant négatif, l'aimant sera désaimanté et HE sera le *champ coercitif* ou force coercitive.

Bien que la connaissance complète du tracé de la courbe soit nécessaire pour définir les propriétés d'un acier au point de vue magnétique, la connaissance des trois grandeurs  $I_m$ ,  $I_r$ ,  $H_c$ , donne une caractéristique suffisante de l'acier à ce point de vue.

Dans le cas d'un barreau placé dans un champ magnétique uniforme  $H'$  et orienté parallèlement au champ, le champ magnétisant  $H$  en chaque point est dû à la superposition du champ  $H'$  et du champ démagnétisant  $H''$  dû à l'aimantation du barreau.

Si après avoir aimanté le barreau on supprime  $H'$ , le champ démagnétisant  $H''$  dû aux pôles subsiste seul; soit OE la valeur de ce

champ au milieu du barreau,  $EF$  représentera l'intensité d'aimantation rémanente au milieu du barreau.

L'intensité rémanente d'un barreau est toujours plus faible que celle d'un anneau, et s'en rapproche d'autant plus que le rapport de la longueur du barreau à sa section est plus grand. S'il est très grand,  $F$  est voisin de  $B$  ; s'il est petit,  $F$  est voisin de  $C$  et l'intensité d'aimantation rémanente est presque nulle.

Le principe de la méthode employée par Mme CURIE consiste à déterminer le *champ extérieur désaimantant* pour lequel l'intensité au centre du barreau est nulle, on a ainsi le *champ coercitif du barreau*, qui est sensiblement le même que le champ coercitif pour un circuit fermé. En effet, au moment où le barreau se trouve désaimanté, le champ magnétisant est égal au champ extérieur.

L'expérience ne montre pas de différence systématique entre les champs coercitifs d'un même acier sous la forme de barreau et sous la forme d'anneau.

Alors que l'intensité d'aimantation rémanente en circuit fermé est du même ordre de grandeur pour un grand nombre d'aciers et même pour le fer doux, le *champ coercitif*, souvent plus petit que 1 pour un acier très doux, peut dépasser 80 pour certains aciers durs.

Les aimants à faible champ coercitif ne peuvent donc être utilisés pour la construction des aimants permanents. De la grandeur de ce champ dépend la stabilité des aimants sous l'action des perturbations magnétiques et aussi la stabilité du magnétisme rémanent sous l'influence des secousses et des trépidations.

#### A. Etude des barreaux.

Les mesures ont porté sur des barreaux ayant généralement 20 centimètres de longueur et 1 centimètre de diamètre.

Pour calculer l'intensité d'aimantation  $I$  au milieu du barreau, la détermination du flux d'induction  $\varphi$  est préférable à celle du moment magnétique.

Pour cela on compare le flux d'un barreau à un flux calculable, provenant d'un solénoïde  $C$  parcouru par un courant et traversant

la bobine coaxiale A. La détermination est basée sur la connaissance en valeur absolue des dimensions du solénoïde et de l'intensité du courant.

Cette détermination étant faite en valeur absolue sur quelques barreaux servant d'étalon de flux, on peut déterminer par comparaison les autres barreaux.

### Détermination du flux d'un barreau.

#### 1° EN VALEUR ABSOLUE.

On introduit dans le circuit d'un balistique deux bobines A, a. La bobine a peut s'enfiler sur le barreau aimanté vertical B. La bobine a étant fixée au milieu du barreau, on la laisse tomber. La déviation balistique donne  $\varphi$  au milieu du barreau. La bobine A est traversée par un solénoïde coaxial C. Quand un courant  $i$  passe dans le solénoïde, on peut calculer le flux  $\varphi$  qui traverse la bobine A.

En résumé, dans la bobine a on fait varier le flux de  $\varphi$  à 0, et dans la bobine A de 0 à  $\varphi$ .

$$\begin{aligned}\varphi &= Hs \\ H &= \frac{2\pi ni}{l}.\end{aligned}$$

Au moment de l'ouverture ou de la fermeture du courant  $i$ , la variation de flux  $\varphi$  détermine un courant d'induction dans le circuit du galvanomètre. On règle  $i$  dans le solénoïde, de façon que, par rupture du courant, la déviation balistique soit la même que pour l'aimant;  $\varphi$  est alors égal au flux du barreau aimanté.

#### 2° EN VALEUR RELATIVE.

Pour mesurer  $\varphi$  au milieu d'un barreau quelconque, avec la même bobine a, intercalée dans le circuit du balistique, on compare les déviations provenant des flux, traversant la section au milieu des deux barreaux,

Connaissant  $\varphi$ , on en tire l'intensité d'aimantation  $I$  par la formule :

$$\varphi = 4\pi nIs - nhs'.$$

$s$ , section du barreau en son milieu.

$s'$ , surface moyenne des spires de la bobine induite  $a$ .

$n$ , nombre des spires de cette bobine.

$h$ , champ démagnétisant, au centre du barreau, provenant des pôles.

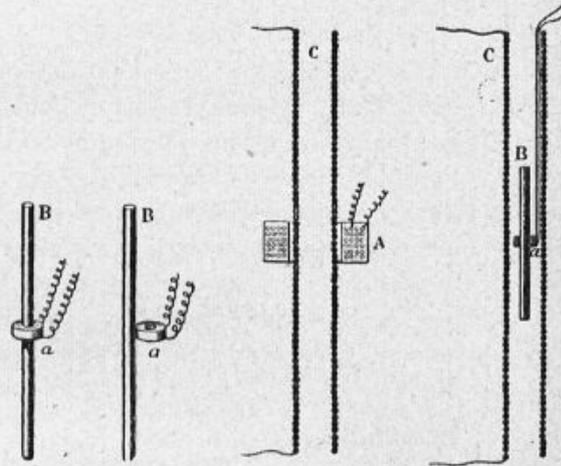


Fig. 61.

Fig. 62.

Fig. 63.

Fig. 64.

Le terme  $nhs'$  est très petit; on en obtient une valeur approchée, en plaçant la bobine à côté du barreau, près du centre, et en la laissant tomber. La déviation obtenue mesure  $nhs'$ , car dans ces conditions  $h$  dans l'air est très peu différent de  $h$  dans le barreau.

#### Mesure du champ coercitif des barreaux.

Le barreau B est placé au milieu d'une bobine très longue C, et suivant son axe. Un courant circule dans la bobine de manière à désaimanter le barreau. On fait croître le courant depuis 0 jus-

qu'à la valeur pour laquelle le barreau est désaimanté ; le champ qui existe dans la bobine est le champ coercitif.

On est fixé sur l'aimantation du barreau au moyen d'une bobine *a* enfilée sur le barreau, reliée à un balistique et susceptible d'être rapidement enlevée du barreau et de la bobine *c*, puis ramenée à sa position première.

Quand le barreau n'est plus aimanté sa présence ne modifie pas le champ produit par le courant.

L'opération consiste à déterminer le courant *i* pour lequel le flux dans la bobine est le même que quand le barreau ne s'y trouve pas.

La déviation, quand l'aimant est enlevé, est proportionnelle au courant. Sa valeur par ampère, déterminée au préalable, est très faible, de sorte que la valeur du courant qui annule l'aimantation diffère peu de celle qui annule la déviation.

Ayant calculé la valeur de *i* pour laquelle l'aimantation est nulle, le champ correspondant est le champ coercitif du barreau.

$$H = \frac{2\pi ni}{l}.$$

### B. Étude des anneaux.

Chaque anneau se compose de deux demi-anneaux *acd*, *a'c'd'*, qui viennent se rajuster ensemble aussi exactement que possible. Chaque anneau avait un diamètre moyen de 11 centimètres et une section de 1 centimètre carré.

Pour établir le champ magnétique dans les anneaux on s'est servi d'une bobine annulaire formée par la réunion de deux bobines demi-annulaires A et B.

Le champ moyen dans l'anneau est :

$$2 \frac{Ni}{r}.$$

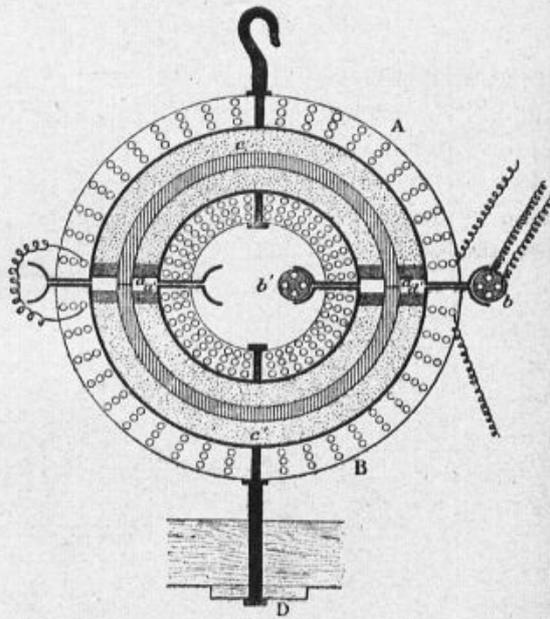


Fig. 65.

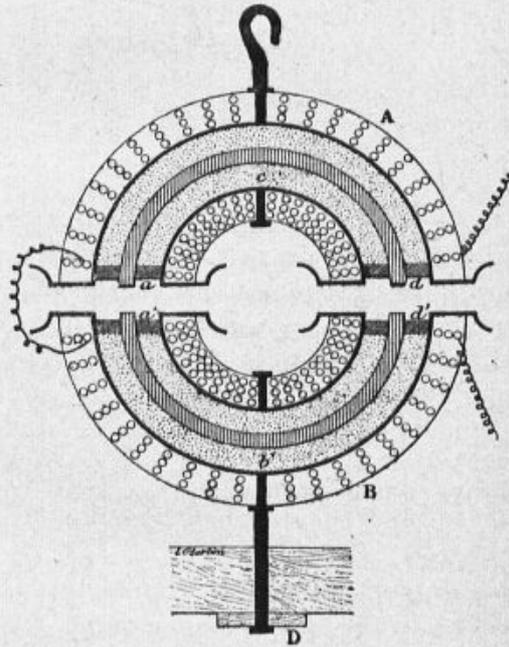


Fig. 66.

$N$ , nombre total des spires.  
 $i$ , intensité du courant.  
 $r$ , demi-diamètre moyen de l'anneau.

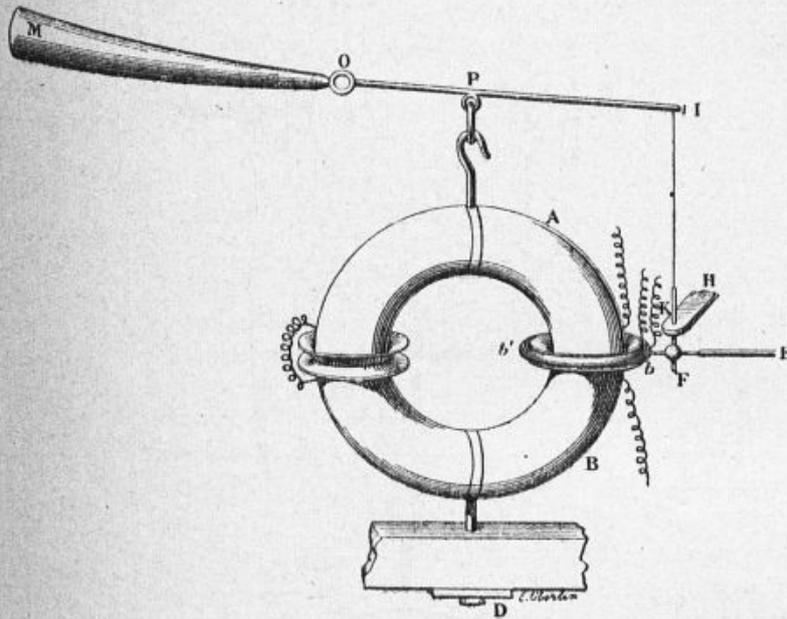


Fig. 67.

La bobine induite  $bb'$  qui fait partie du circuit du balistique est introduite entre les deux moitiés de la bobine annulaire et repose dans le creux formé par la courbure des joues. Elle est traversée par le flux magnétique  $\varphi$  dû : 1° au courant qui circule dans la bobine annulaire ; 2° à l'aimantation de l'anneau. On a :

$$\varphi = 4\pi Is + \varphi' :$$

$S$ , section de l'anneau.

$I$ , intensité d'aimantation de l'anneau.

$\varphi'$ , flux dû au champ de la bobine annulaire seule.

On mesure au galvanomètre pour un courant donné  $i$ , en séparant brusquement les deux bobines semi-annulaires et en retirant au même moment la bobine  $bb'$  du champ.

Pour calculer  $I$  il faut connaître  $\varphi$ , qui est proportionnel au courant ; on détermine préalablement sa valeur par ampère, en faisant une expérience sans que l'anneau soit dans la bobine.

Pour construire la courbe d'aimantation on fait varier progressivement le courant entre  $+i$  et  $-i$  d'une manière cyclique. Pour avoir un point de la courbe on s'arrête à une certaine valeur  $i_n$  et on en tire :

$$i_n = \frac{\varphi_n - \varphi'_n}{4\pi s},$$
$$H_n = \frac{2Ni}{r},$$

coordonnées du point correspondant de la courbe.

#### **Température de transformation magnétique.**

Un barreau chauffé dans un four électrique à spirale de platine ou de nickel s'aimante sous l'influence du courant et agit sur une aiguille aimantée, montée sur pivot et placée en face de l'un des pôles. Cette aiguille tend à se mettre à angle droit avec le champ terrestre auquel le four est parallèle.

Aux températures élevées l'acier n'est plus ferro-magnétique et l'aiguille se dirige de nouveau dans le plan du méridien magnétique. Pendant que la transformation magnétique se produit, on voit l'aiguille changer de direction et on peut déterminer, au moyen d'un couple LE CHATELIER, la température à laquelle cette transformation a lieu. Cette température est précisément celle qu'il faut dépasser pour tremper un barreau. En effet, le barreau ne prend la trempe que s'il a été porté à une température supérieure à la température de transformation magnétique, c'est-à-dire lorsque l'acier est à l'état faiblement magnétique au moment de la trempe.

#### **Résultats obtenus.**

Mme CURIE a étudié une série d'aciers à pourcentage croissant de carbone ; ceux à 0,8 p. 100 seraient les meilleurs pour la construction des aimants.

Elle a également porté son attention sur des aciers spéciaux. Il

en résulte que la présence dans l'acier de divers métaux ne modifie pas en général d'une manière très sensible l'intensité d'aimantation rémanente, mais que souvent elle augmente le champ coercitif et que c'est l'augmentation de ce champ qui rend certains aciers propres à faire de bons aimants permanents.

La présence d'un peu de silicium, de bore, de manganèse ne semble pas, à ce point de vue, exercer une influence notable; le nickel, le chrome, le cuivre en petites proportions améliorent au contraire les propriétés magnétiques des aciers; mais ce sont les aciers au tungstène et au molybdène qui donnent les meilleurs aciers à aimants.

Le champ coercitif peut dépasser 60 pour les aciers au carbone; il atteint 70 à 74 pour ceux au tungstène (acier d'ALLEVARD) et 80 à 85 pour ceux au molybdène.

Dans un autre ordre d'idées, Mme CURIE est arrivée aux conclusions suivantes :

Les secousses produisent d'autant moins d'effet que le champ coercitif est plus fort; un recuit à 200° altère considérablement les bons aciers à aimants; un recuit de 100° est déjà nuisible. Pour construire les aimants permanents, il convient de les recuire vers 60° seulement, en ayant soin de les désaimanter ensuite partiellement après les avoir aimantés à saturation.

Les aciers spéciaux ont été moins étudiés; ils sont représentés dans le mémoire de Mme CURIE par le type à 7, 7 de tungstène; mais ce groupe comprend aussi les aciers à 10-25 p. 100 de nickel, 3,5-7,5 de manganèse et 5-15 de chrome. M. OSMOND (1) a fait des recherches dans ce sens. L'acier au nickel et l'acier à 4 p. 100 de manganèse présentent un minimum de magnétisme rémanent qui coïncide pratiquement avec le minimum de dureté. Pour un de ces métaux la formule de préparation sera la suivante : 1° faire revenir après forgeage un peu au-dessous des points de transformation; 2° ajuster; 3° recuire juste au-dessus des points de transformation pour obtenir le maximum d'intensité magnétique; 4° faire revenir vers 100° pour rendre l'aimantation plus stable.

L'acier à 5,67 de manganèse présente cette particularité que le

(1) *Bull. Soc. enc.*, 1899, p. 903; *C. R.*, 128, 1513 (1899).

minimum d'intensité magnétique est peu marqué; à l'état doux, cet acier donne encore des aimants passables.

L'acier à 7,80 de manganèse, refroidi deux fois dans l'air liquide et *revenu* au rouge très sombre après chaque refroidissement, fournit des aimants remarquables; mais on ne peut l'adoucir notablement.

L'intérêt de ces aciers *quasi-trempés*, pour les aimants, tient à cette double circonstance que la trempe est évitée et que les propriétés magnétiques sont constantes dans toute la masse.

### 2° Propriétés magnétiques des aciers au nickel.

Certains aciers au nickel présentent des anomalies qui, en particulier dans ces dernières années, ont attiré l'attention des observateurs.

On savait depuis une quinzaine d'années qu'un ferro-nickel à 25 p. 100 de nickel possédait la curieuse propriété de n'être pas magnétique.

Plus tard, HOPKINSON (1) démontra qu'après un refroidissement énergique, il était attirable à l'aimant et gardait ses nouvelles propriétés jusqu'à 580°.

Le passage de l'état magnétique à l'état non magnétique était accompagné d'une augmentation de dureté, d'une diminution de résistance électrique et d'un abaissement de densité de 8,15 à 7,98.

Ce fut le point de départ d'une série de recherches sur les aciers au nickel, dues à MM. H. LE CHATELIER (2), OSMOND (3), DUMONT (4), DUMAS (5), CH.-ED. GUILLAUME (6), etc.

Ces expériences ont montré tout d'abord que, au point de vue des propriétés magnétiques, les aciers au nickel ne contenant, en dehors du fer et du nickel, que de petites quantités de carbone, de

(1) *Proc. R. S. L.*, **47**, 23 (1890).

(2) *C. R.*, **110**, 283; **111**, 454 (1890).

(3) *C. R.*, **118**, 532 (1894); **128**, 304 (1899); *R. gén. des Sc.*, 30 août 1903.

(4) *C. R.*, **126**, 741 (1898); *R. gén. des Sc.*, 15 août 1903.

(5) *C. R.*, **129**, 42 (1899); **130**, 1311 (1900).

(6) *Bull. Soc. enc.*, mars 1898; *C. R.*, **124**, 176, 1515, **125**, 235 (1897); **126**, 738 (1898); **136**, 303, 356 (1903); *R. gén. des Sc.*, 15-30 juillet 1903.

silicium et de manganèse, se divisent en deux catégories bien distinctes.

Ceux de la première catégorie renfermant de 0 à 28 p. 100 de nickel environ sont *irréversibles*, en ce sens qu'à une même température ils peuvent exister sous des états différents suivant le cycle des températures antérieures ; ils décrivent, entre certaines limites de température, même pour de très faibles écarts, des chemins entièrement différents à température ascendante et descendante.

Chauffés, ces alliages perdent graduellement leur magnétisme entre le rouge naissant et le rouge cerise.

Refroidis, ils repassent par les mêmes températures sans redevenir magnétiques et ne reprennent leur premier état qu'à une température inférieure à celles entre lesquelles se produit la perte du magnétisme. Le retour à l'état magnétique est graduel, et les températures entre lesquelles il se produit sont d'autant plus basses que la teneur en nickel est plus élevée. Pour l'alliage à 24 p. 100, la transformation commence un peu au-dessous de zéro.

Les aciers d'une teneur supérieure à 25 p. 100 sont *réversibles* et possèdent à chaque température des propriétés magnétiques, qui en première approximation ne dépendent que de la température actuelle. Toutefois les alliages tenant un peu plus de 25 p. 100 présentent des anomalies qui semblent dues à la présence de traces d'un alliage irréversible.

#### MÉTHODES DE RECHERCHES

Les expériences de M. LE CHATELIER, relatives aux points de transformations, ont porté sur l'étude des résistances électriques. Nous aurons l'occasion d'y revenir.

Dans les recherches de M. GUILLAUME, un barreau de 22 à 24 millimètres de côté était suspendu à une balance en bois et plongeait dans une chaudière en laiton posée sur une pièce polaire d'un électro-aimant et remplie, suivant les températures, d'huile, d'eau ou d'alcool. On mesurait la force d'arrachement en même temps que la température du bain.

La plupart des expériences ont été faites à température lentement descendante ; quelques-unes ont été répétées à température ascendantes.

Dans la méthode d'arrachement les efforts que l'on mesure sont sensiblement proportionnels au carré de la perméabilité lorsqu'elle est très faible. Lorsqu'elle augmente, l'effort tend vers une limite et on ne peut plus en tirer aucune conclusion sur la variation de la perméabilité (1). Cette méthode met en jeu des forces considérables et indique assez nettement l'allure des phénomènes au voisinage de la perte totale de magnétisme.

M. DUMONT a étudié sur 12 aciers au nickel la perméabilité magnétique en valeur absolue, pour des champs compris entre 14 et 50 unités CGS et pour des températures entre  $-78$  et  $+250^{\circ}$ .

A la méthode par échauffement ou refroidissement, employée antérieurement pour la détermination des points de transformations, M. OSMOND (2) a substitué une méthode nouvelle basée sur la détermination des températures auxquelles le ferro-magnétisme com-

(1) Le champ intérieur  $\mathfrak{H}$  d'un solénoïde présentant  $n$  spires par centimètre et parcouru par un courant d'intensité  $I$  a pour expression :

$$\mathfrak{H} = 4\pi n I 10^{-1}.$$

Si l'on place à l'intérieur de ce solénoïde un barreau de fer, il s'aimantera et le rapport  $\frac{\mathfrak{J}}{\mathfrak{H}}$  de son intensité d'aimantation au champ inducteur sera le coefficient de susceptibilité magnétique  $K$ . L'intensité d'aimantation est le quotient du moment magnétique du barreau par son volume  $\mathfrak{J} = \frac{\mathfrak{M}}{V}$ .

Pour chaque substance magnétique et pour des champs croissants,  $K$  augmente d'abord, passe par un maximum, et décroît ensuite jusqu'à zéro, pour des champs très élevés.

L'induction  $\mathfrak{B}$  à l'intérieur d'un barreau placé dans le solénoïde et dont l'intensité d'aimantation est  $\mathfrak{J}$ , a pour valeur  $4\pi\mathfrak{J}$ . Cette force magnétique s'ajoute au champ inducteur  $\mathfrak{H}$ , qui a même direction, de sorte que l'induction totale  $\mathfrak{B}$  à l'intérieur du barreau a pour expression :

$$\mathfrak{B}' = \mathfrak{H} + 4\pi\mathfrak{J}.$$

On appelle coefficient de perméabilité magnétique le rapport  $\mu = \frac{\mathfrak{B}'}{\mathfrak{H}}$ . Entre les deux coefficients on a la relation :

$$\mu = 1 + 4\pi K.$$

(2) *C. R.*, 128, 304 (1899) ; *R. gén. des Sc.*, 30 août 1903, 863.

mence à apparaître (pendant le refroidissement) ou finit de disparaître (pendant le chauffage).

Deux barrettes de chaque alliage, ayant chacune à peu près 40 millimètres de longueur et 6 à 7 millimètres de côté, sont ajustées de façon à serrer entre elles la soudure d'un couple LE CHATELIER et ficelées l'une contre l'autre au moyen d'une couche de fil d'amiante enroulé. Le paquet ainsi formé est introduit dans un petit moufle

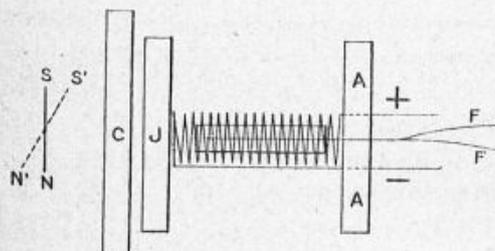


Fig. 68.

en platine de dimensions correspondantes, isolé au centre d'un solénoïde de 70 millimètres de long, formé de 30 spires de platine de 1 mm. 6 de diamètre.

Le tout est placé dans un four convenablement disposé et chauffé au gaz.

Un écran à circulation d'eau sépare le four d'une aiguille aimantée NS, orientée perpendiculairement aux barrettes par un aimant permanent qui règle la sensibilité du magnétomètre. Cette aiguille est suspendue, dans une cage vitrée, par un fil de cocon ; elle porte un amortisseur à palette immergé en partie dans un mélange d'eau et de glycérine, et un petit miroir réfléchissant sur une règle divisée, transparente, un index lumineux coupé par l'image d'un fil.

Quand l'aiguille est déviée de sa position, par exemple, en N' S, l'index se déplace d'une longueur proportionnelle au double de l'angle de déviation. Ce sont ces longueurs, lues en millimètres sur la règle placée à 1 mètre de l'aiguille, qui ont été prises pour mesure, en unités arbitraires, du moment magnétique.

Il est facile avec cet appareil de suivre l'apparition ou la disparition du magnétisme. L'aiguille aimantée étant au zéro, le four vide

TASSILLY

et froid, on donne le courant et on lit sur l'échelle la division due au solénoïde seul. On introduit alors le paquet des deux barrettes métalliques et on note la nouvelle déviation. Ensuite on relie le couple à son galvanomètre, on ferme le four et on allume le brûleur.

On pointe en même temps les températures et les déviations magnétiques. Le chauffage terminé, on éteint le feu et on opère de même pendant le refroidissement. Finalement on a la déviation magnétique et la température en fonction du temps à chaque instant du chauffage ou du refroidissement, et l'on en déduit la déviation magnétique en fonction de la température et la loi de l'échauffement ou du refroidissement.

M. OSMOND (1) a également mesuré la *force portante* et le *magnétisme rémanent* pour une barrette de chaque type, après recuit préalable au rouge cerise et refroidissement à l'air.

Pour la mesure de la force portante, la barrette reliée à un plateau était présentée à l'un des pôles d'un électro-aimant en fer à cheval traversé par un courant de 5,7 ampères ; on chargeait le plateau jusqu'à séparation et on recommençait plusieurs fois l'essai en prenant le chiffre maximum.

Pour la mesure du magnétisme rémanent, la barrette était aimantée sur le même électro-aimant par six passages successifs du même courant. On le portait ensuite dans l'appareil qui a servi à la recherche des températures d'apparition et de disparition du magnétisme, on l'y plaçait en position fixe et l'on mesurait la déviation sur l'échelle. Les chiffres sont simplement comparables entre eux.

Enfin, en dernier lieu, M. DUMAS a étudié plus particulièrement ce qui se passe à la rencontre des alliages des deux séries. On verra plus loin l'intérêt de ces recherches.

#### **Interprétation graphique des résultats.**

Les résultats obtenus par M. GUILLAUME (2) peuvent se mettre sous la forme d'une courbe, représentant les efforts d'arrachement

(1) *R. gén. des Sc.*, 30 août 1903, p. 870.

(2) *Bull. Soc. enc.*, mars 1898, p. 630.

à la même allure, à température ascendante; elle débute par un palier qui aboutit à un coude A où commence une descente rapide s'étendant sur une cinquantaine de degrés.

Peu avant d'arriver sur l'axe des abscisses, la courbe s'infléchit en B et descend ensuite très lentement. Aux températures supérieures à celles du deuxième coude, l'alliage est faiblement magnétique, et, si l'on s'en tient à une première approximation, on pourra caractériser le phénomène en prolongeant jusqu'à l'axe des ab-

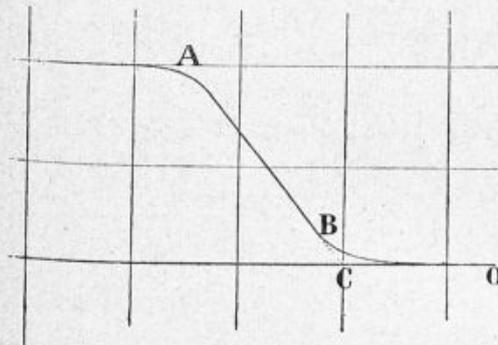


Fig. 69.

scisses la partie rapidement descendante de la courbe et considérer le point C d'intersection avec l'axe comme la température de perte totale du magnétisme.

Les mesures de perméabilité de M. DUMONT n'ont donné aucune trace de magnétisme au delà du point B, par défaut de sensibilité de la méthode. Par contre, elles ont montré correctement une ascension lente de la courbe au refroidissement s'étendant au-delà du point A.

Les températures de perte de magnétisme, déterminées par la méthode de M. GUILLAUME, sont bien représentées en fonction de la teneur en nickel par la formule :

$$\theta = 34,4 (n - 26,7) - 0,80 (n - 26,7)^2,$$

$n$  indiquant la teneur en nickel p. 100. — Les expériences n'ont pas été portées au delà de 320° ni effectuées sur des alliages d'une teneur supérieure à 40 p. 100.

Prenons maintenant la température comme abscisse, la perméabilité magnétique comme ordonnée, les diagrammes ci-contre représenteront les intersections des plans MN, PQ des surfaces d'apparition et de disparition du magnétisme en fonction de la température, pour deux alliages pris comme types des deux catégories *réversibles* et *irréversibles*.

Le premier alliage, partant d'une température élevée, reste non

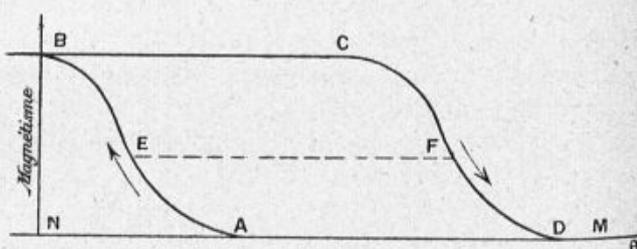


Fig. 70.

magnétique tant qu'il n'a pas atteint le point A, puis il devient magnétique suivant la courbe AB, jusqu'à la complète transformation; au réchauffement, le magnétisme reste à peu près constant jusqu'au point C, où il commence à baisser rapidement jusqu'à sa perte totale en D.

La transformation n'est pas nécessairement complète; aussi le refroidissement peut être arrêté en E; les propriétés magnétiques acquises se conservent alors, à moins qu'on ne dépasse le point E dans un nouveau refroidissement ou que, en réchauffant, on aille au delà du point F. Le magnétisme reprend alors le cours de sa variation, augmentant le long de EB et diminuant suivant FD. *La transformation est irréversible.*

La coupe PQ montre que l'alliage, en se refroidissant, laisse apparaître au point A le magnétisme qui va en augmentant graduellement suivant AB; mais lorsque la température s'élève de nouveau, le magnétisme diminue suivant la même courbe et disparaît au point A. *La transformation est réversible.*

M. GUILLAUME a indiqué quelques-uns des caractères de l'apparition du magnétisme dans les *alliages réversibles*, mais c'est seu-

lement les travaux exécutés par M. DUMONT qui ont pu conduire ce savant à émettre les lois suivantes :

1° A égale distance du point de perte totale de magnétisme, tous les *alliages irréversibles* ont même perméabilité magnétique ;

2° La perméabilité pour les *alliages réversibles* contenant 27 à 44 p. 100 de nickel augmente avec la température.

Les études de M. OSMOND sur la force portante et le magnétisme rémanent, ont porté sur les deux catégories d'alliages.

Dans la série des irréversibles, la *force portante* diminue constamment au fur et à mesure que la teneur en nickel augmente jusqu'à s'annuler dans l'alliage à 29,07.

Quant au *magnétisme rémanent*, il part d'un minimum qui a ici

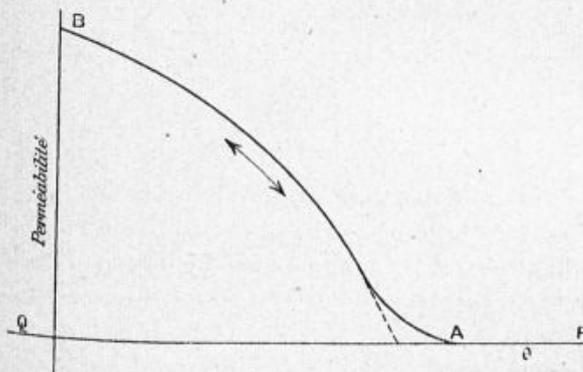


Fig. 71.

une valeur notable par suite de la présence du carbone et du manganèse, mais qui serait nul pour du fer pur et bien recuit. Il s'élève rapidement avec la teneur en nickel, passe par un maximum vers 16 p. 100 de nickel et revient à zéro en même temps que le magnétisme total.

Dans les *alliages réversibles*, la force portante part de zéro, s'élève rapidement un peu au-dessus de la force portante calculée, passe par un maximum absolu vers 44 p. 100 de nickel, se rapproche de la force portante calculée tout en lui restant supérieure, lui devient égale vers 80 p. 100, inférieure au delà, et tend à redevenir égale dans le nickel pur.

On peut, au moyen de diagrammes dus à MM. OSMOND et DUMAS<sup>(1)</sup>, mettre en évidence, les propriétés des aciers au nickel.

Portons en ordonnées les températures, en abscisses les teneurs en nickel des alliages de ce métal avec le fer.

Les courbes indiqueront l'apparition ou la disparition du magnétisme pour une teneur et une température déterminées.

A droite la courbe est unique pour les fortes teneurs en nickel.

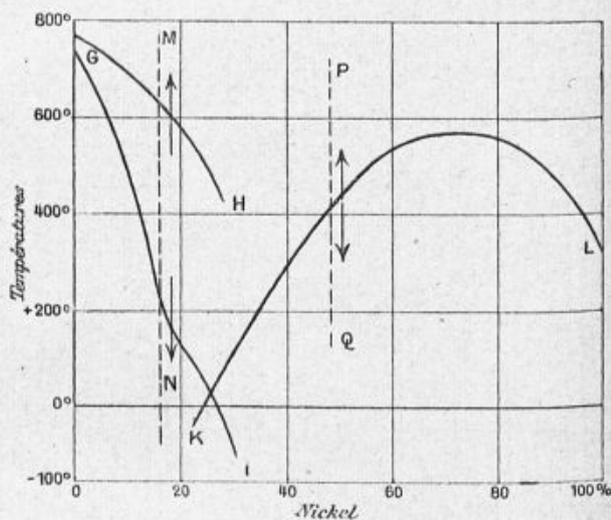


Fig. 72.

les alliages sont réversibles et les propriétés apparaissent et disparaissent à une même température pour un alliage déterminé.

Pour les fortes teneurs en fer, au contraire, le magnétisme qui se manifeste pour la première fois lorsqu'on traverse à température descendante la courbe inférieure, n'abandonne l'alliage que lorsqu'on a dépassé au réchauffement la courbe supérieure.

Portons maintenant sur un troisième axe perpendiculaire au plan des deux autres la perméabilité magnétique des alliages et faisons dans les surfaces de niveau ainsi obtenues deux coupes dont les traces sont MN et PQ.

(1) *R. gén. des Sc.*, 15 juillet 1903.

Il peut sembler paradoxal que la force portante trouvée soit supérieure à la force portante calculée; cela tient à ce que les calculs ont été effectués en considérant comme fer pur et nickel pur les termes extrêmes de la série, ce qui n'est pas absolument

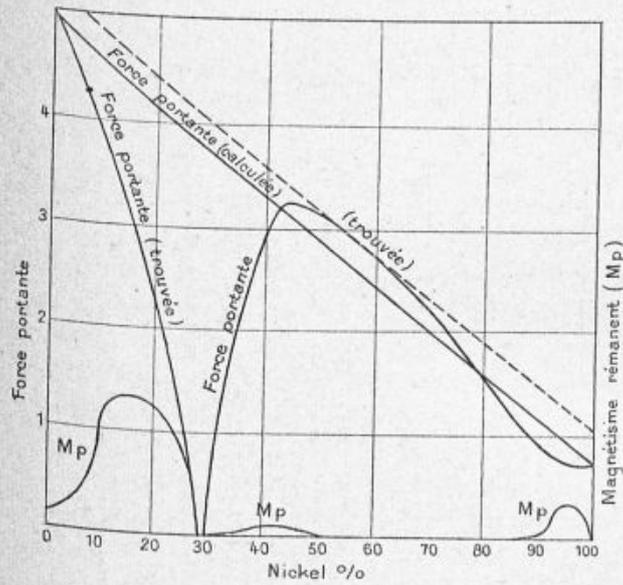


Fig. 73\*.

exact. Aussi la ligne pointillée parallèle à la ligne pleine paraît-elle plus vraisemblable.

Si on l'accepte, on peut dire que la force portante trouvée dans les alliages réversibles part de zéro, se rapproche rapidement de la valeur calculée, lui devient égale entre 55 et 70 p. 100 environ, puis de nouveau inférieure.

Le magnétisme rémanent garde une valeur notable jusque vers 50 p. 100, avec maximum relatif vers 40°, reste pratiquement nul entre 55 et 85, et montre un dernier maximum très net vers 95 p. 100 de nickel.

« L'addition de fer au nickel, comme l'addition de nickel au fer, conduit à un maximum de magnétisme rémanent. »

(\*) Les figures 68, 70, 71, 72, 73, sont extraites de la *R. gén. des Sc.*, 1903.

## RÉSULTATS

A la suite des travaux de MM. HOPKINSON, H. LE CHATELIER, OSMOND, GUILLAUME, DUMONT, les aciers au nickel ont été classés en deux catégories au point de vue des propriétés magnétiques :

1° Les aciers contenant de 0 à 25 p. 100 de nickel considérés comme irréversibles ;

2° Les aciers contenant plus de 25 p. 100 de nickel considérés comme réversibles.

M. DUMAS a montré (1) que ces transformations réversibles et irréversibles constituent en réalité deux phénomènes distincts, qui ne sont ni l'un ni l'autre spéciaux aux teneurs pour lesquelles ils avaient été observés jusque-là, mais qui sont, au contraire, susceptibles de se retrouver tous deux dans toute l'étendue de l'échelle des teneurs, si l'on opère à des températures convenables.

La transformation *irréversible* est celle qui affecte le *fer* ; la transformation *réversible* se rattache, au contraire, principalement au *nickel* ; la première fait passer le fer de l'état dur ou magnétique à l'état doux non magnétique, ou inversement, suivant qu'il s'agit de chauffage ou de refroidissement ; la seconde, dont la nature n'est pas encore complètement élucidée du reste, provoque pour le nickel une modification analogue, mais peu marquée ; toutes deux se produisent aux températures élevées, lorsqu'il s'agit du métal pur : 850° environ pour le fer et 340° pour le nickel.

Dans ce dernier cas, la température de transformation réversible va d'abord en augmentant, à mesure que la teneur en nickel s'abaisse jusqu'à la limite de 70 p. 100 ; elle atteint alors 600° environ, mais à partir de ce point elle prend la même allure décroissante que la courbe des transformations irréversibles au refroidissement, elles vont toutes deux en s'abaissant, à mesure que la proportion de métal affecté va elle-même en diminuant, et elles se rencontrent aussi à la température ordinaire pour la teneur correspondante environ à 25 p. 100 de nickel et 75 p. 100 de fer.

(1) *Bull. Soc. enc.*, février 1903, p. 163.

En résumé le nickel abaisse les points de la transformation du fer, et le fer abaisse de même ceux du nickel, bien qu'il commence par les relever. Il en résulte que le magnétisme des alliages qui n'ont pas été refroidis au-dessous de zéro provient exclusivement du fer si la teneur en nickel est inférieure à 25 p. 100 et exclusivement du nickel si elle est supérieure à 26 p. 100.

Entre 25 et 26 p. 100, le magnétisme a disparu presque complètement à la température ordinaire, en conséquence de l'abaissement simultané des points de transformation du fer et du nickel.

M. DUMAS a montré que les courbes se poursuivent avec la même allure au-dessous de zéro; elles se coupent, par conséquent, pour franchir la limite correspondant à la teneur de 25 p. 100 et dès lors, en opérant à des températures suffisamment basses, on peut constater la transformation réversible sur des aciers de moins de 25 p. 100, en même temps que la transformation irréversible de refroidissement due aux fers sur des aciers tenant plus de nickel.

Dès lors, si les aciers pauvres en nickel sont magnétiques à la température ordinaire, c'est que, au cours du refroidissement, le fer a été ramené à l'état  $\alpha$ , et si les alliages riches en nickel ne sont pas magnétiques, c'est que la température ambiante est supérieure à celle à laquelle la transformation allotropique du fer peut s'effectuer.

A chaque teneur de l'alliage correspondent deux températures de transformation irréversibles du fer, l'une plus haute au chauffage, l'autre plus basse au refroidissement.

Entre ces deux températures, il est donc possible d'obtenir le métal sous ses deux types opposés, magnétique et non magnétique.

Pour les teneurs voisines de 25 p. 100, ces deux températures limites encadrent généralement la température ordinaire, et il devient particulièrement facile d'étudier dans ce cas les variations de propriétés déterminées par ces modifications allotropiques.

On constate encore que l'hystérèse, qui constitue l'irréversibilité, tient à un état essentiellement instable du fer par ce fait que cet état est modifiable par la trempe, l'écroissage et même le recuit.

En refroidissant suffisamment certains alliages, on est arrivé à mettre en évidence leur point de transformation, bien que pour

d'autres cette transformation n'ait pu être réalisée, même dans l'air liquide.

C'est ainsi qu'un acier à 22 p. 100 de nickel et 3 p. 100 de chrome n'a pu être rendu magnétique à  $-182^{\circ}$  [(GUILLAUME (1))].

MM. DEWAR et FLEMING (2) et M. OSMOND (3), ayant immergé dans l'air liquide un alliage à 29,07 p. 100 de nickel, ont constaté qu'il avait subi la transformation *non réversible*; or il commence à subir la transformation *réversible* au-dessus de zéro; il est donc susceptible d'exister sous les deux états.

Un alliage à 27,72 p. 100 de nickel, étudié par M. DUMAS (4), présente les mêmes propriétés.

Enfin, M. DUMAS a montré que le carbone associé au chrome abaisse le point de transformation irréversible au refroidissement, d'une façon beaucoup plus marquée que ne le fait le manganèse lui-même, plus actif que le nickel.

### 3° Alliages de fer et d'antimoine.

M. PIERRE WEISS (5), en étudiant les alliages de fer et d'antimoine, s'est proposé d'établir une transition entre les corps peu magnétiques et très magnétiques; transition déjà réalisée par M. CURIE (6) dans l'étude du fer à diverses températures.

De nombreuses expériences ont montré que la plupart des corps peu magnétiques et diamagnétiques prennent une aimantation proportionnelle au champ et sont dépourvus d'aimantation résiduelle, tandis que les corps très magnétiques s'écartent de l'aimantation proportionnelle au champ, tant par une loi d'aimantation curviligne que par les phénomènes résiduels.

Les courbes d'aimantation d'une série d'alliages échelonnés

(1) *Bull. Soc. enc.*, mars 1898.

(2) *Proc. R. S. L.*, 40 (1896).

(3) *C. R.*, 128 1395 (1899).

(4) *C. R.*, 130, 1311 (1900).

(5) *Thèse de doctoral ès sciences*, Paris, 1896.

(6) *Annales* (7), 5, 289 (1895).

entre les corps faiblement magnétiques et ferro-magnétiques ont été déterminées avec précision.

L'un des alliages étudiés, contenant 38,6 de fer p. 100, présente la curieuse propriété d'être complètement dépourvu d'aimantation résiduelle tout en ne s'aimantant pas proportionnellement au champ.

---

## CHAPITRE VII

### PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES ALLIAGES

#### 1° Force électromotrice de dissolution des alliages.

Le principe de la méthode est le suivant :

Un circuit comprenant deux métaux A et B, placés dans une solution conductrice, est le siège d'une f. e. m. déterminée.

Si l'on vient à souder sur le métal le plus attaquable A, un fragment plus ou moins considérable du métal le moins attaquable B, le couple formé par l'électrode complexe AB et le métal B aura au début une f. e. m. un peu moindre que dans le cas précédent, mais il se produira entre les deux métaux soudés un courant local qui amènera la dissolution du plus attaquable d'entre eux, en même temps que la polarisation de l'autre métal.

La f. e. m. reprendra peu à peu sa valeur primitive ou une valeur infiniment voisine.

L'égalité rigoureuse n'est pas possible à cause de la dépolarisation spontanée, qui se produit toujours, quoique très lentement; mais cette égalité sera d'autant plus parfaite que le rapport de la surface du métal attaquable à l'autre est plus grand dans l'électrode complexe employée.

Ce fait a été vérifié par M. LAURIE (1) sur un couple zinc-cuivre, placé dans une solution de chlorure de sodium, le cuivre étant

(1) *Chem. Soc.*, 1888, 88 ; 1889, 677 ; 1894, 1030 ; *Bull. Soc. enc.*, février 1896, p. 192.

enveloppé dans une pâte d'iodure cuivreux. Les deux métaux pris isolément et opposés l'un à l'autre donnaient une f. e. m. de 0,6. En soudant au zinc une lame de cuivre, la f. e. m. au début a été de 0,5 et s'est élevée progressivement à 0,57, en même temps une quantité notable de zinc est entrée en dissolution.

Pour un rapport des surfaces convenables, la f. e. m. n'est pas différente de celle obtenue avec le zinc seul, d'une quantité supérieure aux erreurs d'expérience.

Au lieu d'employer, comme électrode, deux lames soudées l'une à l'autre, on pourrait avoir recours à un mélange des poudres des deux métaux, dont l'usage conduirait aux mêmes résultats.

Si donc, un alliage binaire est constitué par la juxtaposition des cristaux de chacun des deux métaux alliés, la f. e. m. de cet alliage devra être la même que celle du métal le plus attaquant, autant du moins que la proportion de ce métal dans l'alliage ne sera pas trop faible.

Si, au contraire, il se forme une combinaison définie, cette f. e. m. ne deviendra égale à celle obtenue avec le métal que lorsque la proportion de ce métal dans l'alliage sera supérieure à celle qui correspond à la combinaison définie. Pour cette composition, il se produira un changement brusque dans la valeur de la f. e. m.

Si enfin les deux métaux fournissent des mélanges homogènes de composition variable (mélanges isomorphes), la f. e. m. variera vraisemblablement avec la composition de l'alliage.

Cette méthode simple en apparence présente dans la pratique de grandes difficultés, résultant de ce que le phénomène dépend de la composition superficielle de l'alliage en contact avec le liquide et non de la composition moyenne.

De plus, les alliages ne sont généralement pas homogènes, et il se produit en outre une altération de la surface résultant de la dissolution du métal le plus attaquant. On ne peut donc, par cette méthode, résoudre d'une manière certaine le problème de la constitution des alliages, mais seulement obtenir des indications susceptibles de vérifier des résultats obtenus par d'autres méthodes.

Quoi qu'il en soit, l'expérience a conduit M. LAURIE à classer les alliages en trois catégories :

1° Alliages à f. e. m. indépendante de la composition :

Etain-bismuth,  
Plomb-bismuth,  
Etain-plomb,  
Bismuth-or.

A la même catégorie se rattacheraient les alliages suivants, qui ont donné, entre le métal pur et l'alliage à 5 p. 100, une différence de f. e. m., non pas nulle, mais inférieure à 0,03 :

Zinc-bismuth,  
Zinc-cadmium,  
Bismuth-argent,  
Etain-antimoine,  
Cadmium-plomb,  
Cadmium-étain.

Cette manière de voir se trouverait confirmée, pour certains de ces alliages, par les recherches de MATHIESSEN sur la conductibilité. Quant à l'alliage argent-or, qui devrait entrer dans ce groupe, il s'en éloigne par sa conductibilité, qui n'est pas celle d'un mélange mécanique, et par sa fusibilité, qui indique un mélange homogène de l'espèce des mélanges isomorphes.

2° Alliages à force électromotrice variant d'une façon continue :

Plomb-antimoine,  
Plomb-argent,  
Plomb-or.

3° Alliages à force électromotrice variant brusquement :

Zinc-cuivre,  
Etain-cuivre,  
Etain-or.

Pour ces alliages, la méthode permet d'établir avec certitude l'existence des combinaisons définies  $\text{SnCu}^3$ ,  $\text{Zn}^2\text{Cu}$ ,  $\text{SnAu}$ .

En ce qui concerne l'alliage étain-cuivre, par exemple, on voit pour une teneur de 61 p. 100 de cuivre, la force électromotrice tomber brusquement de 0,56 à 0,12, ainsi que le montre la courbe (fig. 74), ce qui accuse nettement l'existence du composé  $\text{SnCu}^3$ .

mise également en évidence par d'autres méthodes et d'ailleurs isolé. La présence de  $Zn^2Cu$  est caractérisée par une chute de 0,58 à 0,09. De même pour  $SnAu$ .

La méthode de LAURIE, utilisée depuis par M. HERSCHKOWITSCH (1), a permis de reconnaître que les alliages :

Cadmium-étain,  
Cadmium-plomb,  
Zinc-étain,  
Zinc-bismuth,  
Cuivre-argent,

ne présentaient aucune combinaison définie, tandis qu'au contraire

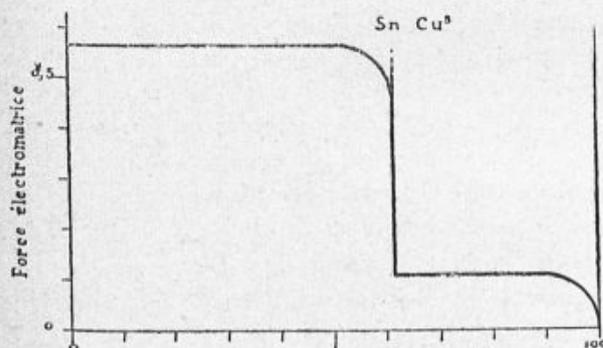


Fig. 74.

la présence d'une combinaison définie pouvait être mise en évidence dans les alliages suivants :

Zinc-cuivre	$Zn^2Cu$
Zinc-argent	$Zn^4Ag$
Zinc-antimoine	$ZnSb^2$
Étain-cuivre	$SnCu^3$
Étain-argent	$SnAg^4$

D'après M SHEPERD (2), la différence de potentiel entre le plomb pur et l'étain pur est si faible qu'elle n'est pas mesurable. Les

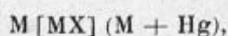
(1) *Bull. Soc. enc.*, 1899, 133.

(2) *Physik. Chem.*, 7, 15 (1903) ; *Bull. Soc. chim.* (3), 30, 625 (1903).

mesures de force électromotrice du bismuth et de l'étain montrent que pratiquement ces deux métaux se séparent purs de leur mélange fondu. La courbe des forces électromotrices des alliages plomb-bismuth met en évidence les faits suivants : de 0 à 10 p. 100 de bismuth, la force électromotrice augmente continuellement ; de 10 à 90 p. 100 de bismuth, elle reste constante ; au-dessus de 90, elle augmente de nouveau. Ces derniers résultats ne sont pas identiques à ceux de LAURIE mentionnés antérieurement.

La détermination des forces électromotrices de dissolution a encore donné des résultats intéressants dans l'étude des amalgames.

Les travaux effectués sur ce sujet sont dus à M. H.-C. BIL (1) qui a étudié les amalgames de cadmium, et à M. POUCHINE (2), qui a déterminé la force électromotrice des systèmes :



où M est Zn, Pb, Cd, Sn, Bi, et MX une solution normale du sel du métal ; M + Hg est un alliage dans lequel la proportion de mercure a varié de 0 à 100 p. 100.

Il résulte des nombres obtenus par l'auteur que dans les conditions ordinaires de température et de pression, il n'existe pas de combinaisons chimiques non dissociées en leurs éléments entre le mercure d'une part et chacun des métaux précédemment cités d'autre part.

## 2° Thermo-électricité.

Les couples métalliques possèdent, d'après les recherches d'AVENARIUS et de TAIT une force électromotrice croissant entre 0 et 400° suivant une fonction parabolique des températures absolues des deux soudures :

$$E = A (T_1 - T_0) + B (T_1^2 - T_0^2).$$

(1) *Physik. Chem.*, **41**, 641-671 (1902) ; *Bull. Soc. chim.* (3), **30**, 538 (1903).

(2) *Soc. phys. chim. russe*, **34**, 11, 64 ; *Bull. Soc. chim.* (3), **30**, 5 (1903).

formule qui peut être mise, lorsqu'une des soudures est maintenue dans la glace fondante, sous la forme simple :

$$E = at + bt^2,$$

$t$  étant la température ordinaire de la soudure chaude,  $a$  et  $b$  des constantes dépendant de la nature des couples.

Il résulte des recherches de M. LE CHATELIER (1) que la loi d'AVENARIUS et TAIT continue à se vérifier au-dessus de  $400^\circ$  avec une approximation égale à celle qu'elle comporte au-dessous, jusqu'à une température limite, variable avec la nature des couples considérés.

Au-dessus de cette température limite, la formule établie pour les températures inférieures cesse brusquement de s'appliquer et doit être remplacée par une seconde formule de même nature dont les coefficients seuls diffèrent. Ces coefficients  $a$  et  $b$  sont ceux de l'équation  $E = at + bt^2$  déterminée en traçant sur un papier quadrillé la droite  $\frac{E}{t} = a + bt$  représentant le mieux l'ensemble des expériences.  $E$  est exprimée en microvolts.

Le pouvoir thermo-électrique des alliages varie d'une façon considérable avec leur composition, comme l'a montré autrefois M. BECQUEREL (2).

Les principaux mémoires récemment publiés sur ce sujet sont dus à M. STEINMANN qui s'est occupé des alliages en général, et à M. BELLOC, qui s'est borné à étudier le fer et les aciers.

#### Thermo électricité des alliages.

M. STEINMANN (3) a étudié les propriétés thermo-électriques de divers alliages. Ses recherches ont porté sur: 10 aciers au nickel, 4 platines iridiés, 3 bronzes d'aluminium, 5 bronzes télégraphiques, 5 laitons, 4 maillechorts, chacune de ces substances étant accouplée à un fil de plomb chimiquement pur.

(1) *C. R.*, **102**, 819 (1886).

(2) *Annales* (4), **8**, 389 à 436 (1866).

(3) *C. R.*, **130**, 1300 (1900).

La courbe de la force électromotrice a été déterminée par cinq points, l'une des soudures étant à zéro, l'autre dans une enceinte portée successivement aux températures de 55°, 95°, 140°, 195°, 260°, obtenues en portant à l'ébullition des corps convenablement choisis.

La mesure des forces électromotrices a été faite par la méthode de compensation de POGGENDORF. Le circuit principal renfermait un accumulateur et une résistance; le circuit dérivé comprenait un galvanomètre très sensible et alternativement le couple ou un étalon Clark (sulfate mercurieux en pâte avec solution saturée de  $ZnSO_4$  neutre, mercure :  $E = 1,434 [1 - 0,00017 (\theta - 15)]$  volts). Le rapport des résistances interceptées sur le circuit principal par les extrémités de la dérivation, suivant que le Clark ou le couple entrait dans la dérivation donnait directement le rapport des forces électromotrices du couple et du Clark et par suite la force électromotrice du couple.

Bien que des précautions aient été prises pour éviter la production de forces électromotrices parasites, celles-ci n'étaient pas nulles et, pour en tenir compte, on mesurait aussitôt après chaque expérience la déviation que donnait au galvanomètre le circuit dérivé fermé sur lui-même, le couple thermo électrique étant mis hors circuit. La force électromotrice ainsi déterminée était déduite de la force électromotrice fournie par la première expérience.

L'auteur est arrivé aux résultats suivants :

Les courbes de forces électromotrices des alliages binaires sont superposées dans l'ordre des teneurs en l'un des composants.

Les courbes de forces électromotrices des alliages binaires sont comprises toutes entre celles des composants ou toutes en dehors de celles des composants.

Il n'est pas permis de déduire de ces deux remarques que l'alliage le plus riche en l'un des composants soit celui dont la courbe est la plus rapprochée de celle de ce composant. Le contraire arrive même le plus souvent.

Dans les alliages ternaires, il n'y a pas de règle simple qui relie la force électromotrice à la composition chimique.

Voici d'ailleurs quelques chiffres,  $e$ , entre 0° et 100°, étant exprimée en microvolts. Le signe + indique que le courant va du plomb à l'alliage à travers la soudure chaude.

1° Influence de la composition de l'alliage :

Bronze de conducteur		Laiton	
Cu 0/0	e	Zn 0/0	e
95. . . . .	+ 275,1	11	+ 122,1
85. . . . .	+ 249,0	23	+ 95,9
60. . . . .	+ 208,5	26	+ 94,3
40. . . . .	+ 82,9	32	+ 79,7
30. . . . .	+ 117,0	36	- 10,2
Cuivre pur . . . . .	+ 316, + 324.	Zinc pur	+ 323, + 290.

2° Influence de la température sur un alliage donné : couple plomb-laiton à 26 p. 100 de zinc :

t	e
55°,5	+ 44,8
93°,5	+ 86,3
134°,8	+ 136,9
197°,5	+ 231,5
258°,9	+ 333,9

M. REICHARDT (1) a constaté, d'autre part, que le pouvoir thermo-électrique d'un couple [cuivre-cobalt]-cuivre s'élève très rapidement pour de très faibles traces de cobalt et passe vers 3 p. 100 par un maximum égal à 32 microvolts environ par degré, c'est-à-dire de 1/5<sup>e</sup> environ au-dessous du *constantan*, très employé depuis quelques années comme l'un des éléments des couples thermo-électriques. L'alliage cuivre-cobalt pourra, par conséquent, rendre des services analogues, tout en présentant l'avantage d'être moins résistant et plus réfractaire.

**Thermoélectricité du fer et des aciers.**

M. BELLOC (2) s'est récemment occupé de cette question. La méthode qu'il a employée consiste à relier les fils du couple aux bornes d'un galvanomètre gradué en microvolts et à noter les élongations correspondant à chaque température.

(1) *R. gén. des Sc.*, 30 décembre 1901, p. 1095.

(2) *Annales* (7), 30, 42 (1903).

Les températures auxquelles a été portée la soudure chaude sont comprises entre  $10^{\circ}$  et  $1.100^{\circ}$ , et la sensibilité du galvanomètre est réglée en conséquence.

Cependant pour préciser les résultats obtenus entre  $700^{\circ}$  et  $800^{\circ}$ ,

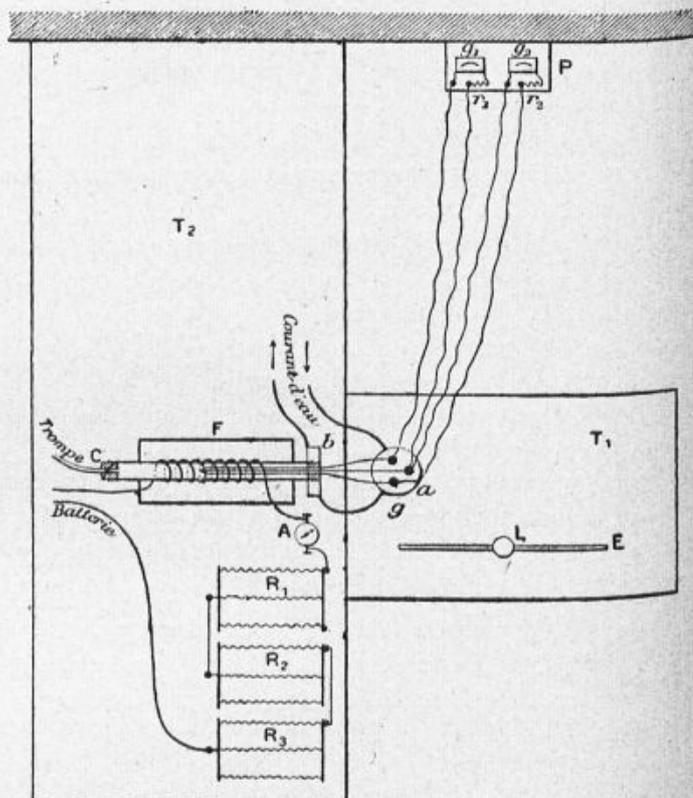


Fig. 75.

par exemple, l'auteur a soin d'annuler la f. e. m. correspondant à  $700^{\circ}$  au moyen d'une pile auxiliaire constante ; il est alors possible de remplacer le galvanomètre par un autre d'une sensibilité dix fois plus grande.

L'élévation de température est réalisée à l'aide d'un four électrique à spirale de platine actionné par une batterie d'accumula-

teurs par l'intermédiaire d'un ampèremètre et d'un rhéostat permettant de rendre cette élévation aussi lente que l'on veut.

Le fil de fer ou d'acier est relié à un fil de platine, ce qui constitue le couple à étudier.

Le fil de platine est également relié à un fil de platine rhodié, constituant ainsi le thermomètre. Les trois fils sont coincés dans un bouton de platine, les deux fils du thermomètre sont enfermés dans des tuyaux de pipe, le fil d'acier est au-dessus.

Les extrémités du couple acier platine aboutissent à un galvanomètre ; celles du thermomètre, à un autre galvanomètre identique au précédent.

La résistance totale est réglée par comparaison avec un étalon Clark, de manière que la f. e. m. en microvolts soit donnée par dix fois la déviation du galvanomètre.

Le thermomètre est gradué suivant les indications données dans l'ouvrage de MM. LE CHATELIER et BOUDOUARD (1).

Pour éviter l'altération des échantillons, l'auteur a opéré dans le vide fourni par une trompe à eau.

La marche de l'expérience consiste à relever la f. e. m. tous les 20° et à agir en même temps sur les touches des rhéostats pour conserver à l'échauffement ou au refroidissement la même vitesse.

Les expériences ont duré six heures en moyenne. Chaque échantillon a été soumis à deux cycles de température, en partant de la température ordinaire et y revenant après avoir chauffé jusqu'à 1.100° environ.

Le premier chauffage a eu pour but de donner aux aiguilles d'acier un recuit définitif.

Le second cycle a fourni deux séries de mesures, l'une relative à l'échauffement, l'autre au refroidissement. Au-delà de 700°, il n'y a pas réversibilité.

Toutes les courbes de refroidissement obtenues en portant en abscisses les températures et en ordonnées des f. e. m. en microvolts ont même allure, elles sont ascendantes et leurs points de départ sont en relation avec la teneur en carbone.

(1) *Mesure des températures élevées*, 1 vol. in-8, 220 pages. CARRÉ et NAUD, éditeurs. Paris, 1900.

Quand on passe du fer aux différents types d'acier, la courbe de la f. e. m. n'est pas altérée, mais simplement déplacée.

En faisant les différences de 40 en 40° et en divisant ces différences par 40, on a en microvolts par degré les valeurs de  $\frac{dE}{dt}$ .

Les valeurs de  $\frac{dE}{dt}$  d'un couple acier platine peuvent se caractériser par une courbe ayant : 1° un minimum commun à tous les

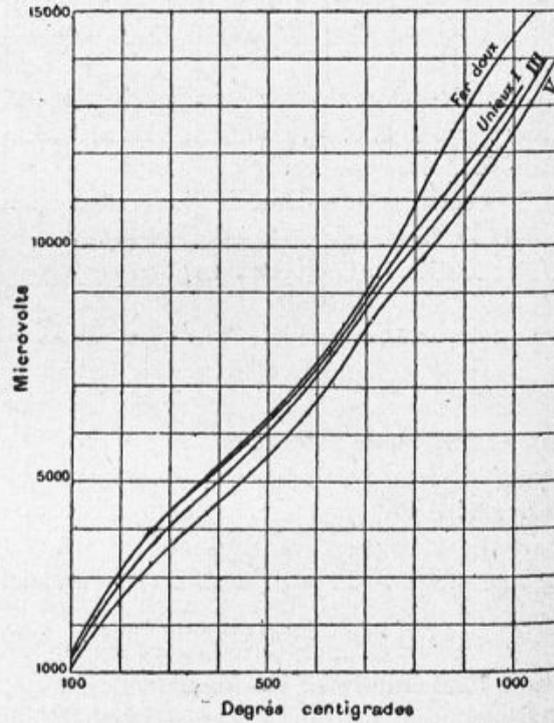


Fig. 76.

couples vers 380°, correspondant à 8,75 microvolts ; 2° un maximum dont l'abscisse et l'ordonnée sont en relation inverse avec la teneur en carbone, l'abscisse variant de 680 à 820°, et l'ordonnée de 16 à 20 microvolts ; 3° un second minimum particulier à chaque courbe dont l'abscisse est distante du maximum de 120° environ, et

dont l'ordonnée diffère de ce même maximum de 4 microvolts environ.

La partie intéressante de ces diagrammes (hypothétiques ou réels) réside dans la région située entre 700° et 1.000°. Le rôle du carbone est de détacher les courbes les unes des autres et de les étaler entre un maximum et un minimum, suivant la teneur en car-

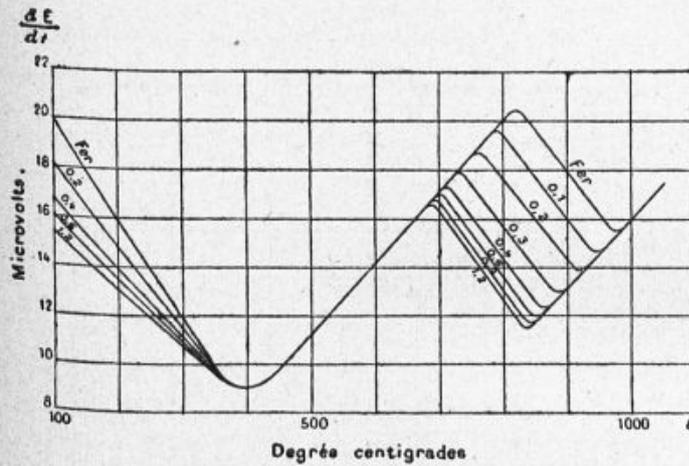


Fig. 77 (\*).

bone. Dans cette région les diagrammes se composent d'un réseau de droites dont l'intervalle diminue à mesure que la teneur en carbone augmente.

De même que la méthode de la résistance électrique, la méthode thermoélectrique met en évidence dans le fer un seul des points critiques, le point  $a_3$ . Le maximum de la courbe en  $\frac{dE}{dt}$  indique qu'à partir de cette température la variation de la f. e. m. subit un changement brusque corrélatif d'une transformation allotropique se produisant dans le fer. Avec les aciers, la forme générale des courbes est la même, seulement la position du maximum est déplacée.

En ce qui concerne les substances associées au fer, M. BELLOC a trouvé que le carbone et le manganèse abaissent la f. e. m., tandis que le silicium l'élève.

(\*) Fig. 75, 76, 77, d'après *Annales* (7), 30 (1903).

La même influence se fait sentir sur les courbes en  $\frac{dE}{dt}$ , dont les sinuosités sont dues à ces matières étrangères.

En étudiant les aciers au nickel, M. STEINMANN (1) a constaté les faits suivants :

1° Il n'y a pas de règle simple reliant la f. e. m. à la composition chimique ;

2° La présence du nickel même à faible dose a pour effet de rapprocher beaucoup la courbe d'un alliage de celle du nickel.

Pour le nickel pur,  $E = -1888$  (NOLL) —  $1886$  (DEWAR et FLEMING).

Pour les aciers au nickel on a :

Ni p. 100 . . . . .	5	24	28	30,4	36,1
E en microvolts . . . . .	- 341,0	- 506,3	- 386	- 618,3	- 2461,

Nous avons vu que pour le fer et l'acier, au-dessus d'une certaine température ( $820^\circ$ ), il n'y avait plus réversibilité à températures ascendante et descendante. On a, en réalité, un cycle thermoélectrique. Cette anomalie s'explique si l'on admet qu'à  $821^\circ$  et au-dessus, la transformation allotropique du fer s'effectue. Les deux états  $\alpha$  et  $\beta$  coexistant, la substitution d'une certaine quantité de fer  $\alpha$  au fer  $\beta$  a pour effet d'abaisser la f. e. m. normale.

Ces résultats confirment ceux obtenus par M. HARRISON (2) relativement aux couples cuivre-nickel, cuivre-fer. Ces couples donnent des cycles thermoélectriques aux environs de  $400^\circ$  pour le nickel et au-delà de  $880^\circ$  pour le fer.

Ces différences entre l'échauffement et le refroidissement ne peuvent s'expliquer que par un retard dans les transformations d'ordre chimique dont les métaux sont le siège.

MM. BARRUS et STROUHAL ont étudié l'influence de la trempe et du revenu sur les aciers en mesurant la f. e. m. thermoélectrique des couples formés avec ces aciers et du cuivre. Dans le même but, M. BELLOC a étudié des couples : acier dur recuit, acier trempé et revenu, par conséquent formé d'un même métal, mais à des états moléculaires différents. Les courbes s'étagent les unes au-dessous

(1) *C. R.*, **130**, 1300 ; **131**, 34 (1900).

(2) *Phil. Mag.*, **3**, 177.

des autres suivant le revenu qu'on a fait subir à l'acier trempé ; elles permettent donc de caractériser ce revenu.

Enfin M. HOULLEVIGUE (1) a montré qu'un champ magnétique a pour effet de diminuer la f. e. m. d'un couple acier-cuivre. Dans ses expériences, M. BELLOC a constaté que l'effet était nul sur les couples acier-platine, mais très net au-dessus de 700° pour les couples acier recuit-acier trempé.

Le champ dû à la spirale de platine qui chauffe le four abaisse la f. e. m. du couple. A 800° la variation est de 40 microvolts lorsqu'on fait brusquement passer le champ magnétique de sa valeur maxima à zéro.

### 3° Conductibilité électrique des alliages.

L'étude de la fusibilité des alliages binaires a permis de les classer en trois groupes.

Par analogie on peut admettre que pour les alliages de chacun de ces groupes existe une loi de variation de la conductibilité électrique en fonction de la composition de l'alliage.

Dans le cas où l'alliage est formé par simple juxtaposition des éléments constituants, sans combinaison définie, ni mélange isomorphe, il semble que la conductibilité doive être la somme des conductibilités respectives des métaux alliés pris isolément en proportions correspondantes, c'est-à-dire que la courbe de conductibilité en fonction de la composition doit être la droite qui joint la conductibilité des deux métaux purs.

Si les deux métaux alliés sont susceptibles de donner une combinaison définie, la courbe devrait être une ligne brisée composée de deux segments reliant la conductibilité de la combinaison définie à la conductibilité de chaque métal.

Enfin, si les deux métaux peuvent donner un mélange isomorphe, la courbe devrait être une droite reliant les conductibilités respectives des deux métaux.

(1) *Annales* (7), 7, 495 (1896).

Les expériences de MATHIESSEN (1) ont montré que quelques alliages binaires rentraient dans le premier cas.

Tels sont, par exemple, les alliages :

Plomb-étain,  
Plomb-cadmium,  
Cadmium-étain,  
Étain-zinc,  
Zinc-cadmium.

En général, la conductibilité est inférieure à celle qui serait calculée par la règle des mélanges. De plus, dans un grand nombre

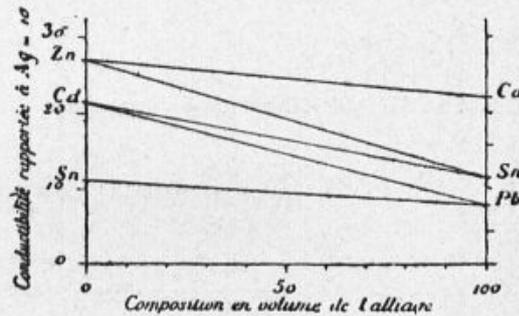


Fig. 78.

de cas, la courbe en partant de l'un ou l'autre des métaux purs s'abaisse avec une rapidité énorme (fig. 79) pour des teneurs faibles du métal opposé, même s'il est très conducteur. C'est ce qui se passe pour les alliages :

Or-argent,  
Or-cuivre.

Enfin, quelquefois les courbes de conductibilité (fig. 80), présentent des anomalies qui permettent de conclure à l'existence de combinaisons définies.

Tel est le cas des alliages étain-cuivre, pour lesquels on trouve SnCu<sup>3</sup> à 61,8 p. 100 de cuivre, combinaison mise en évidence par diverses méthodes et isolée par M. LE CHATELIER.

On a constaté, d'autre part, que les alliages cuivre-nickel présen-

(1) *Pogg. Annal.*, **103**, 428 (1858) ; *Annales* (3), **54**, 255 (1858).

taient un maximum de résistivité pour une teneur de 40 p. 100 de nickel; M. REICHARDT (1) a reconnu que les alliages cuivre-cobalt présentaient des propriétés analogues.

La réalisation des expériences relatives à la mesure des conductibilités présente une difficulté résultant de l'extrême fragilité d'un grand nombre d'alliages qui empêche de les étirer en fils.

MATHIESSEN (2) avait employé une forte pression combinée avec

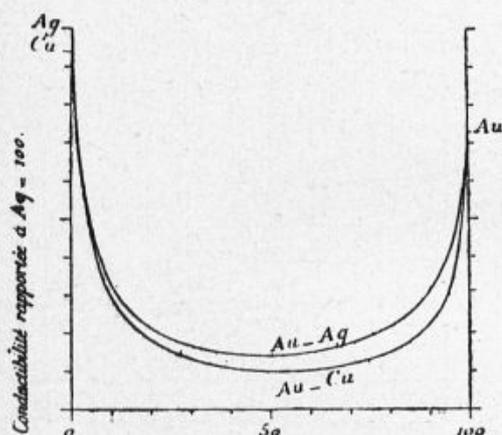


Fig. 79.

l'action de la chaleur pour transformer les alliages finement pulvérisés en baguettes très minces analogues à des fils.

Mais cette méthode n'est pas d'une application générale, et MATHIESSEN a dû laisser un certain nombre de séries incomplètes.

Dans la méthode de LODGE (3) la barre étudiée obtenue par fusion et une tige métallique de résistance connue comparable à celle de l'alliage sont placées dans un même circuit traversé par un courant constant.

Deux pointes métalliques maintenues à une distance invariable entre elles, bien isolées et reliées aux deux extrémités d'un galvanomètre très sensible et de grande résistance, sont appuyées alter-

(1) *Ec. élec.*, 28 juin, p. 466; *R. gén. des Sc.*, 30 décembre 1901, p. 1095.

(2) *Phil. Trans.*, **150**, 151 (1860).

(3) *Phil. Mag.*, **8**, 554 (1871).

nativement sur la barre étudiée et sur la tige étalon. Le rapport des déviations observées au galvanomètre est, toutes choses égales d'ailleurs, en raison inverse du rapport des conductibilités.

ROBERTS AUSTEN (1) et KAMENTSTHY (2) ont opéré sur des disques

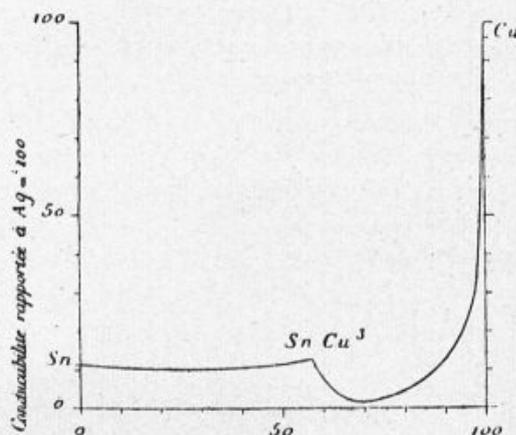


Fig. 80.

en utilisant la balance d'induction de HUGHES. Mais, d'après M. LE CHATELIER, cette méthode, susceptible de critiques, n'est pas à recommander.

D'après LIEBENOW (3), la conductibilité d'un alliage, calculée d'après la moyenne des conductibilités des éléments, sera en général plus grande que celle observée réellement, parce que le courant provoque des courants inverses thermoélectriques entre les divers éléments de l'alliage.

Si l'on suppose les alliages simplement formés par la juxtaposition de fines lames de leurs composants placées alternativement, lors du passage du courant il se produira aux contacts des effets Peltier, c'est-à-dire qu'alternativement ils seront chauds et froids. L'alliage forme alors une pile thermoélectrique donnant un courant en sens inverse du courant initial, c'est-à-dire agissant de telle sorte que la résistance de l'alliage paraît plus grande.

(1) *Phil. Mag.*, **8**, 567 (1879).

(2) *Phil. Mag.*, **17**, 270 (1885).

(3) JUPTNER, *Sidérurgie*.

On pourra donc écrire :

$$C_0(1 + \gamma t) = A_0(1 + \alpha t) + B_0(1 + \beta t).$$

$A_0$ , résistance à 0° calculée par la règle des mélanges.

$B_0$ , force contreélectromotrice.

$C_0$ , résistance électrique observée.

$\alpha, \beta, \gamma$ , coefficients de température.

Pour la plupart des métaux purs  $\alpha$  est très voisin du coefficient de dilatation des gaz. D'autre part, les forces contreélectromotrices varient très peu avec la température, de sorte que dans une première approximation on peut poser  $\beta = 0$ .

LIEBENOW tire alors les conclusions suivantes de la formule simplifiée :

$$C_0(1 + \gamma t) = A_0(1 + \alpha t) + B_0.$$

1° En général si  $B_0$  a une valeur importante, la résistance spécifique d'un alliage sera plus grande que celle calculée d'après les composants; au contraire, le coefficient de température sera plus petit que celui du métal pur.

2° Pour les métaux indifférents à la thermo-électricité  $B_0$  est petit, la résistance spécifique des alliages est calculable d'après les composants, et le coefficient de température de ces alliages est aussi grand que celui du métal pur.

3° Si le mélange des métaux donne lieu à une combinaison définie et si l'on unit les métaux dans les proportions correspondant à cette combinaison,  $B_0$  doit disparaître, et le coefficient de température sera égal à celui du métal pur.

Un excès de l'un des composants donnera à  $B_0$  une certaine valeur, et par suite le coefficient de température sera plus petit.

Les courbes de la résistance électrique des alliages métalliques (résistances en ordonnées, composition en volume p. 100 en abscisses) sont des paraboles dont les axes sont parallèles aux ordonnées; les résistances croissent à partir du métal pur jusqu'au point où les volumes p. 100 sont égaux pendant que les coefficients de température suivent la marche opposée.

### Résistance électrique du fer et des aciers.

L'étude des conductibilités électriques permet encore de caractériser nettement les transformations allotropiques que les métaux peuvent éprouver sous une élévation de température. C'est ainsi que la méthode a permis de mettre en évidence certaines transformations qui n'avaient pas encore été soupçonnées, par exemple, dans le laiton à 730° et le bronze d'aluminium à 500°.

M. LE CHATELIER a reconnu que, pour le fer, le changement qui se produit à 850°, difficile à déterminer par la méthode calorimétrique, est nettement indiqué par la méthode électrique. Ce changement se remarque aussi dans l'acier, mais l'influence des deux autres points de transformation est sans effet appréciable sur la résistance électrique.

Par conséquent, à l'intérêt que présente la connaissance de la résistance électrique du fer et des aciers à diverses températures, vient encore s'ajouter celui qui résulte de l'application de la méthode à la détermination des points de transformation.

Il y a lieu de tenir compte dans les essais : de la teneur en carbone, de la présence de substances étrangères, de la trempe, etc.

L'importance de la question est confirmée par le nombre considérable de mémoires s'y rattachant et dus à MM. BENOIT, MATHIESSEN, VOGT, SCHNEIDER et C<sup>ie</sup>, MARTENS, PAALZOW, VEDDING, LE CHATELIER, HARRISON, STROUAL et BARUS, CH.-ED. GUILLAUME, HOPKINSON, DEWAR et FLEMING, CAILLETET et BOUTY, TOMLINSON, etc...

Tout récemment M. BOUDOUARD (1) a repris la question, et les conclusions de son mémoire donnent une notion exacte de nos connaissances actuelles sur le sujet.

Pour éviter l'action des gaz du milieu ambiant sur le métal, signalée antérieurement par M. OSMOND, l'auteur a construit un appareil permettant d'opérer dans le vide.

Un courant électrique, d'intensité donnée, traverse le barreau, dont deux points sont reliés à un galvanomètre. La différence de

(1) *Iron and steel*, mai 1903.

potentiel mesurée est proportionnelle à la résistance opposée au courant par le barreau entre les deux points.

L'énergie électrique est fournie par une batterie d'accumulateurs capable de produire, au moins pendant la durée d'une expérience, un courant d'intensité constante, vérifiée à l'aide d'un ampèremètre. Une résistance placée dans le circuit permet d'ailleurs de régulariser l'intensité du courant. Les déviations du galvanomètre sont mesurées par la méthode de POGGENDORFF.

Un étalonnage préalable donne la valeur d'une division de l'échelle en microvolts (13,8).

L'élévation de température a été obtenue au moyen d'un four électrique et mesurée à l'aide d'un couple LE CHATELIER. Après chaque mesure, on ferme le courant et on note la déviation + ou - due aux phénomènes thermoélectriques. Les lectures sont faites suivant l'ordre des températures ascendantes, puis descendantes, et groupées en tableaux à l'aide desquels l'auteur a tracé trois systèmes de courbes. Les premières, expression totale du phénomène, sont irrégulières; les secondes sont relatives aux phénomènes thermoélectriques; les troisièmes, expression réelle du phénomène étudié, sont obtenues en prenant comme ordonnées les différences des ordonnées des deux premières à la même température.

L'ensemble des résultats obtenus par M. BOUDOUARD établit la parfaite réversibilité de la résistance du fer et de ses alliages pour les températures situées en dehors des zones affectées aux transformations allotropiques.

Dans les environs des points critiques, l'écart entre les courbes de température ascendante et descendante croît avec la teneur en carbone des aciers.

Les aciers contenant comme métaux étrangers du chrome, du tungstène, du molybdène, présentent des caractères analogues à ceux des aciers contenant plus de 1 p. 100 de carbone.

Le peu d'influence de ces métaux sur la résistance électrique des aciers a conduit M. LE CHATELIER (1) à penser qu'ils sont isolés au milieu du métal à l'état de combinaison définie, manière de voir

(1) *C. R.*, **126**, 1709 (1898).

conforme aux résultats obtenus antérieurement par M. CARNOT dans l'étude chimique d'aciers de même nature.

Les courbes représentant les variations de résistance du fer et des aciers sont paraboliques à partir de la température ordinaire jusqu'aux températures correspondant aux points de transformation. Au delà de 800°, elles deviennent linéaires et la résistance R est donnée en fonction de la température par une formule de la forme :

$$R = r + \alpha t.$$

M. BOUDOUARD a donné les valeurs de  $r$  et de  $\alpha$  pour un certain nombre d'aciers à teneurs variées de carbone et pour des aciers spéciaux renfermant du chrome, du tungstène, du manganèse, du nickel.

D'après M. BENEDICKS (1), la résistance électrique de l'acier à la température ordinaire est représentée exactement par la formule

$$R = 7,6 + 26,8 \Sigma C,$$

en désignant par  $\Sigma C$  (par rapport à 100 p. d'acier) la somme du carbone de trempe et de la *valeur en carbone* des autres substances (Si, Mn) dissoutes dans le fer.

La résistance électrique des aciers croît avec la proportion de carbone. L'addition de chrome ou de tungstène augmente la résistance sensiblement dans le rapport de 1 à 2.

Mais cet effet cesse de se produire à haute température, de telle sorte que ces aciers acquièrent dans ces conditions une résistance équivalente à celle des aciers au carbone.

Le manganèse aux températures ordinaires communique à l'acier une résistance deux à trois fois plus grande. Le nickel produit un effet encore plus marqué, et l'accroissement de résistance est plus considérable à chaud qu'à froid. M. GUILLAUME (2) estime que la résistance des aciers au nickel varie peu avec la teneur en nickel et se maintient pour les alliages étudiés entre 80 et 90 microhms centimètres. Entre 20° et 150° la variation de résistance peut être représentée par une formule du second degré dont le deuxième terme est très petit.

(1) *Akad. Stockholm*, 59, 67 (1902); *Phys. Chem.*, 40, 545-560 (1902).

(2) *Bull. Soc. enc.*, mars 1898, p. 285.

L'influence de la trempe sur la résistance électrique de l'acier a été étudiée par M. LE CHATELIER (1). Il n'y a d'effet que si la trempe est effectuée au-dessus de la température de récalescence (700°). L'accroissement de résistance que le fer éprouve par la présence du carbone de trempe est identique à celle produite par la même proportion de silicium (45 microhms par 1 p. 100 en poids).

En ce qui concerne les métaux étrangers M. LE CHATELIER a constaté que, aux températures élevées, le chrome exagère l'accroissement de résistance qu'aurait produit la trempe sur un acier au carbone seul, tandis que le tungstène la diminue.

On est conduit à penser que le chrome reste, même après la trempe, au moins en partie à l'état de mélange isomorphe avec le fer, tandis que le tungstène combiné reste isolé dans la masse.

La méthode des conductibilités électriques permet de déterminer avec une certaine précision la position des points de transformation. M. BOUDOUARD a pu ainsi confirmer les résultats obtenus par divers expérimentateurs à l'aide de méthodes analogues ou différentes.

Les divergences résultent de ce fait que les transformations allotropiques ne sont pas instantanées et qu'elles s'effectuent en sens inverse à l'échauffement et au refroidissement, les proportions de l'une des formes allotropiques croissant pendant que les proportions de l'autre forme allotropique décroissent.

Aciers au carbone (2)	{	C. p. 100	0,82	1,06	1,45	1,38
		A l'échauff <sup>t</sup>	728-760°	730-760°	739°	750°
		Au refroid <sup>t</sup>	680-667°	695-691°	691°	700°
		Moyenne	700-710°	715-720°	715°	725°
Aciers au chrome	{	C p. 100	0,501	0,819	1,069	
		Cr p. 100	2,186	2,831	3,445	
		Températures	765°	750°	750°	
Aciers au tungstène	{	C p. 100	0,551	0,760	1,107	
		W p. 100	2,917	2,717	2,696	
		Températures	730°	716°	718°	

(1) C. R., 126, 1782 (1898).

(2) Ces échantillons d'aciers au carbone ne contenant les autres éléments qu'à l'état de trace avaient été fournis à l'auteur par M. CHARPY.

Aciers au manganèse	{	C p. 100	1,183	1,941	
		Mn p. 100	1,83	2,20	
		Températures	655°	700°	950°?
Aciers au nickel	{	C p. 100	0,567	0,702	1,214
		Ni p. 100	3,616	3,029	3,732
		Températures	{ 700° 660°	{ 655° 581°	{ 665° 581°

## CHAPITRE VIII

### ÉTUDE CALORIMÉTRIQUE DES ALLIAGES.

#### 1° Chaleur de formation des alliages.

Les métaux mis en présence les uns des autres à l'état fondu peuvent se combiner en donnant des composés parfaitement définis et cristallisés. Ce fait a été mis en évidence antérieurement à diverses reprises. C'est le cas de certains amalgames et de quelques alliages d'étain avec les métaux du groupe du platine et avec le cuivre et l'argent.

Le plus souvent, la masse paraît à première vue homogène et présente l'aspect d'un métal, le composé défini, s'il existe, demeurant intimement mélangé à l'excès de l'un des métaux employés. D'une manière générale lorsque deux métaux s'unissent, leur combinaison s'accuse par une variation thermique dont l'importance est très variable.

Dans la formation des divers amalgames solides de sodium et de potassium, M. BERTHELOT (1) a montré que la quantité de chaleur mise en jeu est considérable (18 à 57 calories).

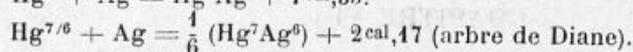
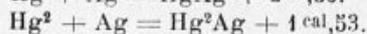
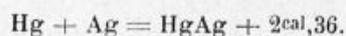
La quantité de chaleur dégagée est également très grande lorsqu'on mêle brusquement du zinc et du cuivre en fusion et lorsqu'on combine le cuivre et l'aluminium.

Au contraire, l'union du potassium et du sodium, en formant des

(1) *Annales* (5), **18**, 433-457 (1879).

alliages solides est très peu exothermique, d'après M. JOANNIS (1), qui considère comme seul alliage défini le composé NaK<sup>2</sup>.

Les nombres trouvés par M. BERTHELOT (2), mesurant les quantités de chaleur mises en jeu, quand on met l'argent en contact avec du mercure, montrent bien le peu d'affinité chimique qui existe entre le mercure et l'argent.



Les expériences effectuées par M. J. B. TAYLER (3) sur les alliages du plomb avec l'étain, le bismuth, le zinc et sur les alliages du zinc avec l'étain, ont conduit à des valeurs très petites relativement à celles obtenues pour le laiton, par M. GALT (4) et par M. BAKER (5).

D'une manière générale, la méthode employée dans ce genre de recherches consiste à mesurer l'effet thermique accompagnant la dissolution des métaux composant l'alliage et de l'alliage lui-même dans un solvant approprié.

La différence entre les quantités de chaleur  $Q - Q'$  ainsi obtenues donne la valeur de la chaleur de formation de l'alliage,  $Q$  étant la chaleur dégagée dans l'action du réactif sur les métaux pris en quantité correspondant à la composition de l'alliage étudié et  $Q'$  étant la chaleur dégagée dans l'action du même réactif sur cet alliage.

La détermination de l'effet thermique accompagnant la formation des alliages n'est pas toujours facile, car il faut trouver un réactif agissant à la fois sur chacun des métaux constituant l'alliage.

M. BAKER employait comme dissolvant une dissolution de chlorure d'ammonium additionnée, soit de chlorure ferrique, soit de

(1) *Annales* (6), **12**, 358-384 (1887).

(2) *C. R.*, **132**, 241 (1901).

(3) *Phil. Mag.* (5), **50**, 37.

(4) *Soc. phys. de Londres*, 11 mai 1900.

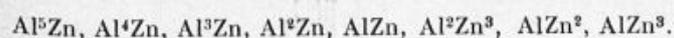
(5) *Phil. Trans.* (A), **196**, 529.

chlorure cuivrique, liqueurs qui dissolvent facilement et sans dégagement gazeux, les alliages préalablement pulvérisés de cuivre et de zinc.

L'auteur a constaté que la formation de ces alliages est toujours accompagnée d'un dégagement de chaleur. Ce dégagement est maximum pour un alliage correspondant à la formule  $\text{CuZn}^3$ ; il est alors de  $52^{\text{cal}},5$  par gramme d'alliage. Il paraît se former aussi un autre alliage dont la formule serait  $\text{CuZn}$  et dont la formation dégagerait 45 calories par gramme d'alliage.

MM. LOUGUININE et SCHUKAREFF (1) ont fait agir l'acide chlorhydrique sur des alliages de zinc et d'aluminium ainsi que sur ces métaux pris isolément. Ils opéraient dans l'appareil en platine avec serpentín décrit par M. BERTHELOT (2) et légèrement modifié.

Les auteurs ont préparé et étudié les alliages suivants :



Les valeurs obtenues sont bien faibles pour permettre d'en tirer des conclusions précises; cependant les alliages  $\text{AlZn}$  et  $\text{Al}^2\text{Zn}^3$  semblent être formés avec un léger dégagement de chaleur, trop faible néanmoins pour pouvoir en tirer une conclusion certaine sur l'existence d'alliages définis correspondant à ces formules.

Il semblerait donc qu'il n'existe pas d'alliages en proportions définies entre le zinc et l'aluminium, du moins dans les limites des expériences effectuées par les auteurs, opinion conforme à celle de MM. HEYCOCK et NEVILLE basée sur l'étude de la fusibilité (3).

Pour les alliages de cuivre et d'aluminium, l'acide chlorhydrique, le mélange d'acide nitrique et d'acide chromique ne sauraient convenir, pas plus d'ailleurs que le réactif de BAKER.

MM. LOUGUININE et SCHUKAREFF (4) ont dans ce cas employé avec succès, sur le conseil de M. BERTHELOT, une solution de brome dans le bromure de potassium (40 grammes de brome dans 100 grammes de solution de  $\text{KBr}$  de densité 1,345 à  $19^\circ$ ).

(1) *Arch. des Sc. Gen.* (4), **13**, 5 (1902).

(2) *Essai de mécanique chimique*, I, 147.

(3) *Chem. Soc.* (7), **71**, 383 (1897).

(4) *Journ. ch. phys. Gen.*, **1**, 9.

M. HERSCHKOVITSCH a employé une solution analogue, mais plus riche en brome.

Les recherches de MM. LOUGUINE et SCHUKAREFF ont porté sur les alliages  $\text{Cu}^3\text{Al}$ ,  $\text{Cu}^2\text{Al}$ ,  $\text{Cu}^3\text{Al}^2$ ,  $\text{CuAl}$ ,  $\text{Cu}^2\text{Al}^3$ ,  $\text{CuAl}^2$ . Pour  $\text{CuAl}^3$  et  $\text{CuAl}^4$ , il y a dégagement d'hydrogène pendant l'expérience, et le réactif ne peut plus être utilisé par suite de cette réaction secondaire.

L'appareil se compose d'un calorimètre muni de son agitateur et

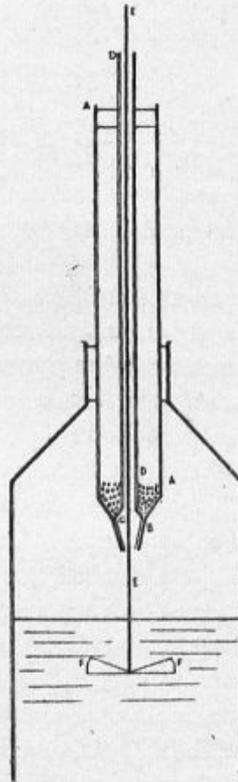


Fig. 81.

contenant à peu près 800 grammes d'eau dans lequel on plonge une chambre en platine contenant 50 centimètres cubes de solution bromée ( $d = 1,551$  ;  $C_{20} = 0,5086$ ).

L'orifice supérieur de la chambre de platine est fermé par un bouchon en caoutchouc traversé par une éprouvette en verre terminée par une partie conique pouvant être obturée par un bouchon de verre bien rodé et soudé à une tige de verre qui en permet le maniement.

L'alliage réduit en poudre et pesé est introduit dans l'éprouvette. Le bouchon et sa tige sont creux et traversés par un gros fil de platine terminé par un agitateur également en platine.

Durant la période initiale et une partie de la période principale, l'éprouvette est maintenue un peu au-dessus du liquide occupant la chambre.

Au commencement de la période principale, on soulève le bouchon, ce qui fait tomber l'alliage dans le réactif, puis on agite pour activer l'action du liquide sur le métal. Vers la fin de l'expérience, on abaisse l'éprouvette pour faire plonger sa partie inférieure dans le liquide et permettre l'attaque des parcelles qui auraient pu y demeurer fixées.

Les auteurs ont constaté que l'alliage  $\text{Cu}^3\text{Al}$  se forme avec un dégagement appréciable de chaleur ( $123^{\text{cal}},5$ ).

Pour  $\text{Cu}^2\text{Al}$  on a un nombre supérieur ( $137^{\text{cal}},9$ ) et pour les alliages suivants des nombres inférieurs.

$$\begin{aligned}\text{Cu}^3\text{Al}^2 &= 71 \text{ calories, } \text{CuAl} = 20^{\text{cal}},8, \text{Cu}^2\text{Al}^3 = 48^{\text{cal}},9, \\ \text{CuAl}^2 &= - 57^{\text{cal}},2.\end{aligned}$$

D'après ces indications, c'est l'alliage  $\text{Cu}^2\text{Al}$  qui paraît être formé avec le plus grand dégagement de chaleur et par conséquent peut être considéré comme un composé défini.

### 2° Étude des fers et aciers.

M. OSMOND (1) a recherché si les modifications apportées par la trempe ou l'écroissage ne seraient pas expliquées par des modifications thermiques. L'auteur a déterminé la chaleur dégagée dans

(1) C. R., **100**, 1228 (1885).

une même réaction par le même métal sous des états physiques différents.

Le réactif employé étant le chlorure de cuivre et d'ammonium exactement neutralisé, les expériences ont porté sur les métaux suivants :

Acier fondu extra doux à . . . . .	0,17 p. 100 de C.
— — de dureté moyenne à . . . . .	0,54 —
— — pour outillage à . . . . .	1,14 —
Fonte blanche de Suède à . . . . .	4,10 —

Chacun de ces échantillons devait être essayé, recuit, écroui et trempé. Le n° 1 n'a pas été trempé et la fonte n'a subi que la trempe en coquille : les recuits ont été faits au rouge, dans l'hydrogène, sur la limaille tamisée provenant des barreaux écrouis. Les expériences calorimétriques ont été faites dans le calorimètre de M. BERTHELOT, muni d'un agitateur spécial, les nombres donnés correspondant au déplacement simple



les nombres bruts ayant subi la correction due à la dissolution du cuivre.

M. OSMOND s'est contenté de calculer le rapport des élévations de température mesurées à l'élévation de température donnée, pour chaque type, par la limaille recuite.

Ces résultats montrent nettement que, partout, la trempe comme l'écrouissage s'accuse par une augmentation de chaleur qui croît dans le même sens que la teneur en carbone.

L'auteur conclut à l'existence de deux variétés allotropiques de fer,  $\alpha$  et  $\beta$ .

MM. CAMPBELL et THOMSON (1) ont tenté sans succès de donner un caractère plus précis aux expériences effectuées par M. OSMOND.

On doit encore à M. OSMOND (2) des recherches calorimétriques sur l'état du silicium et de l'aluminium dans les fers fondus.

(1) *Am. chem. Soc.*, **18**, 836 ; **19**, 754 ; **20**, 78 ; **22**, 205 ; *Bull. Soc. chim.* (3), **18**, 1193 (1897).

(2) *C. R.*, **113**, 474 (1891).

MM. TROOST et HAUTEFEUILLE (1) avaient antérieurement mesuré les quantités de chaleur dégagées en dissolvant les siliciures de fer dans le bichlorure de mercure et en avaient tiré cette conclusion que le silicium, lorsqu'il est en faibles proportions, doit se dissoudre dans le fer avec absorption de chaleur.

M. OSMOND a étudié un certain nombre d'échantillons fournis par M. HADFIELD. La limaille passée au tamis n° 80 était traitée dans le calorimètre par une solution saturée de chlorure double de cuivre et d'ammonium (500 centimètres cubes pour 1 gr. 5 de métal).

Conformément aux prévisions de MM. TROOST et HAUTEFEUILLE, la différence entre les quantités de chaleur trouvées et calculées change bien de signe pour une certaine teneur en silicium; la durée de la dissolution croît avec la proportion de ce corps, et le ferrosilicium à 11,72 p. 100 n'est plus que partiellement attaqué.

Il résulte de ces faits que le silicium peut se combiner au fer avec dégagement de chaleur, mais le composé formé est dissocié par un excès de fer et ne subsiste que si la pression du silicium dans l'alliage est suffisante.

En ce qui concerne l'aluminium, M. OSMOND a constaté que l'écart entre les quantités de chaleur trouvées et calculées reste toujours faible et d'autant plus, en valeur relative, que la teneur en aluminium est plus élevée; mais cet écart est partout de même signe; d'ailleurs, tous les échantillons jusqu'à 10 p. 100 d'aluminium inclusivement se dissolvent avec une égale rapidité dans la solution de chlorure double.

L'aluminium dans les conditions où l'emploie la métallurgie du fer se dissout dans le fer fondu avec absorption de chaleur. Si donc, on observe en réalité le phénomène inverse, le dégagement de chaleur ne peut être attribué à une combinaison exothermique de fer et d'aluminium, mais seulement à la réduction par l'aluminium de l'oxyde de fer dissous et probablement à une modification allotropique du fer. La modification qui se produit normalement vers 850° pendant le refroidissement du fer ne se retrouve plus en effet en présence d'une proportion suffisante d'aluminium et a dû, par conséquent, avoir lieu au moment de l'addition.

(1) *C. R.*, **81**, 264 (1875).

### 3° Chaleurs spécifiques.

REGNAULT (1) a énoncé la loi suivante : La chaleur spécifique des alliages, à une distance un peu grande de leur point de fusion, est exactement la moyenne des chaleurs spécifiques des métaux qui les composent :

$$c = \frac{p_1 c_1 + p_2 c_2}{p_1 + p_2}.$$

Les alliages très fusibles font exception à cette loi, dès qu'on se rapproche de leur point de fusion.

La première série comprenait des alliages : plomb-étain, plomb-antimoine, bismuth-étain, bismuth-étain-antimoine, bismuth-étain-antimoine-zinc.

La deuxième série comprenait des alliages : plomb-étain-bismuth et des amalgames de plomb et d'étain.

M. L. SCHUZ (2) a mesuré les chaleurs spécifiques entre  $-80^\circ$  et  $+20^\circ$  de quelques alliages fusibles et a vérifié dans ces conditions l'exactitude de la formule de REGNAULT.

M. W. SPRING (3) a étudié les alliages de plomb et d'étain. Il a observé que pour ces alliages à l'état liquide, la règle ci-dessus est encore applicable, pourvu que les chaleurs spécifiques soient prises assez loin au-dessus du point de fusion.

Cependant pour des alliages riches en plomb ( $\text{Pb}^2\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}^4\text{Sn}$ ), la chaleur spécifique observée était beaucoup plus forte que celle obtenue par le calcul.

Les alliages plomb-bismuth-étain ont également été étudiés par M. PERSON (4).

M. J. LABORDE (5) a mesuré les chaleurs spécifiques moyennes

(1) *Annales* (3), **1**, 129 (1841).

(2) *Wied. Ann.*, **103**, 80 (1841).

(3) *Bull. Ac. Belg.* (3), **11**, 391 (1886).

(4) *C. R.*, **23**, 162 (1846), et *Annales* (3), **24**, 129 (1848).

(5) *Journ. de phys.* (3), **5**, 547 (1896).

entre 0 et 100° des alliages de fer et d'antimoine renfermant de 18,48 à 81,2 p. 100 de fer. Les nombres trouvés sont plus grands que les nombres calculés et certaines différences sont très supérieures aux erreurs d'expérience. L'écart le plus grand a lieu pour un alliage voisin de Fe<sup>3</sup>Sb<sup>4</sup>, dont la chaleur spécifique est de 0,0779 quand le calcul donne 0,0754.

M. M. BEHN (1) a déterminé les chaleurs spécifiques moyennes de trois alliages de plomb et d'étain et celle du laiton entre + 100 et + 18°, + 18° et — 79° et — 79° et — 186°. Ses mesures montrent que l'on peut considérer la règle des mélanges comme donnant des résultats assez satisfaisants.

M. LOUQUINNE (2) a trouvé pour un alliage cuivre-aluminium à 11,3 p. 100 d'Al, entre 20 et 100°, le nombre 0,1043, un peu inférieur au nombre calculé 0,1089.

On doit à M. W. SEMME (3) un mémoire important sur la chaleur spécifique des alliages fusibles.

L'auteur ayant étudié les alliages de ROSE, de DARCET, de LIPOWITZ et de WOOD, a obtenu les nombres suivants pour deux d'entre eux, par exemple.

	Températures	Chaleurs spécifiques
Alliage de DARCET (Pb.Sn.Bi)	29°	0,0621
	41°,5	0,0528
	56°,5	0,0650
	101°,3	0,0901
Alliage de LIPOWITZ (Pb.Sn.Bi.Cd)	28°,0	0,0634
	50°,0	0,0554
	90°,5	0,0625

Il est à remarquer que la chaleur spécifique de l'alliage de DARCET diminue très notablement de 29° à 41°,5 et qu'il en est de même pour l'alliage de LIPOWITZ, de 28° à 50°.

D'après M. L. SCHUZ (4) la chaleur spécifique du cadmium entre — 78° et + 20° serait plus grande qu'entre + 20° et + 100°.

(1) *Drude's Ann.*, **1**, 262 (1900).

(2) *Annales* (5), **27**, 398 (1882).

(3) *Bull. Acad. Belg.* (1), **39**, 548 (1875); *Annales* (5), **7**, 178 (1876).

(4) *Wied. Ann.*, **46**, 184 (1894).

MM. PEBAL et JAHN (1) ont trouvé que la chaleur spécifique de l'antimoine est :

0,0499	entre	— 76	et	— 21°
0,0486	—	— 21	et	0°
0,0495	—	0	et	+ 33°

Mais les récentes mesures de M. U. BEHN (2), faites de + 100° à — 186° ont montré que la chaleur spécifique de l'antimoine et celle du cadmium diminuent toujours, lorsque la température s'abaisse.

L'importance théorique de cette étude justifierait un contrôle des résultats de M. SPRING (3), qui conclut de ses recherches que « les variations de la chaleur spécifique suivent les variations du volume des corps par la chaleur ».

« On a cru voir, dit-il, dans l'élévation de la température, la cause de l'augmentation de la chaleur spécifique, sans attacher trop d'importance au phénomène de la dilatation; cependant, puisque la chaleur spécifique d'un corps peut diminuer quand sa température augmente, à condition que son volume diminue, ne serait-on pas plus près de la vérité en disant que la chaleur spécifique est une fonction première du volume et seulement une fonction secondaire de la température, si tant est que celle-ci ait réellement une influence ? »

Cependant, comme le fait remarquer M. VAN AUBEL (4), la chaleur spécifique du mercure liquide diminue quand la température s'élève, alors que ce corps se dilate au contraire dans ces conditions.

M. SPRING a déterminé par la méthode du refroidissement les chaleurs spécifiques de l'alliage de LIPOWITZ, à diverses températures, et M. MAZOTTO (5) a mesuré la même constante physique pour un alliage de LIPOWITZ de composition voisine.

(1) *Wied. Ann.*, **27**, 584 (1886).

(2) *Drude's Ann.*, **1**, 261 (1900).

(3) *Bull. Acad. Belg.* (2), **39**, 599 (1875).

(4) *Journ. de phys.* (3), **9**, 493 (1900).

(5) *Atti di Torino*, **17**, 111 (1881-82).

	Bi	Sn	Pb	Cd	Chaleurs spécifiques
SPRING	49,98	12,76	26,88	10,38	{ 0,0634 à 28° 0,0554 à 50°
MAZOTTO	50,66	14,24	24,97	10,13	

La plus faible valeur trouvée par M. SPRING s'écarte encore beaucoup du résultat de M. MAZOTTO.

M. VAN AUBEL a comparé les résultats des valeurs auxquelles conduit l'application de la règle des mélanges en prenant pour chaleurs spécifiques des métaux constituants (1) :

Bismuth,	0,0305	entre 20 et 84°	(Kopp).
Etain,	0,05564	— 20 et 100°	(Schüz).
Plomb,	0,03168	— — —	—
Cadmium,	0,0548	— 0 et 100°	(Bunsen).

La valeur calculée pour l'alliage de LIPOWITZ, étudié par M. MAZOTTO, est 0,03683, qui s'écarte peu de celle obtenue par l'auteur, tandis que pour l'alliage de LIPOWITZ étudié par M. SPRING on trouve 0,03655 alors que les mesures ont donné au moins 0,0554.

M. VAN AUBEL fait une constatation analogue pour l'alliage de DARCET étudié par M. SPRING.

Il était intéressant de signaler ces divergences, dont la cause est encore indéterminée.

(1) LANDOLT et BÖRNSTEIN, *Phys. Chem. Tabellen*, 317 (1894).

## CHAPITRE IX

### PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES ALLIAGES

#### 1° Densité des alliages.

La densité théorique  $\Delta$  d'un alliage est donnée par la formule

$$\Delta = \frac{100 d_1 d_2}{p_1 d_2 + p_2 d_1},$$

dérivée de l'expression :

$$\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2} = \frac{p_1 + p_2}{\Delta} = \frac{100}{\Delta},$$

qui exprime que le volume du composé est égal à la somme des volumes des composants, et dans laquelle  $d_1, p_1$  représentent la densité et le poids du métal ;  $M_1, d_2, p_2$ , la densité et le poids du métal  $M_2$ , la somme  $p_1 + p_2$  étant égale à 100.

Or, la densité d'un mélange mécanique ne pouvant différer beaucoup de la moyenne des densités des corps constituants, les écarts que l'on pourra trouver entre la densité calculée  $\Delta$  et la densité trouvée  $\Delta'$  seront l'indice de combinaisons formées soit avec contraction, soit avec augmentation de volume.

De nombreuses expériences ont été faites dans cette voie, mais sans conduire à des résultats bien remarquables.

CALVERT et JOHNSON (1) ont constaté que les alliages de cuivre se contractent toujours. Ils ne citent cependant aucun fait concernant les alliages d'or et de cuivre. On pouvait supposer qu'ils rentraient dans cette catégorie, car MATHIESSEN (2) a montré que des alliages d'or et de plomb, d'or et d'argent, ont toujours une densité réelle supérieure à la densité calculée.

W. ROBERTS (3) a étudié plus spécialement les alliages d'or et de cuivre.

Il a tiré de ses recherches cette conclusion que, pour les alliages monétaires, c'est-à-dire de titre variant entre 860 et 980 millièmes, on pouvait déduire le titre de la densité.

M. van AUBEL (4) a constaté que la densité de l'alliage d'antimoine et d'aluminium répondant à la formule  $AlSb$  est bien plus petite que la densité théorique, 4,2176 au lieu de 5,2246.

Ce résultat a été confirmé par M. GUILLET (5), qui a observé, dans la préparation des alliages d'antimoine et d'aluminium, une augmentation de volume extrêmement importante, sensible même à l'œil quand on fond les deux métaux ensemble.

D'après le même auteur, pour les alliages d'aluminium et de cuivre, trois combinaisons ont pu être obtenues ; tandis que deux d'entre elles  $Cu^3Al$  et  $CuAl$  se forment avec une forte contraction, la troisième,  $CuAl^2$  éprouve une augmentation de volume très considérable.

Les travaux les plus importants relatifs à la densité des alliages ont été effectués par M. RICHE (6).

Les expériences de ce savant ont porté principalement sur les bronzes et les laitons.

Pour les alliages de cuivre et d'étain, les densités prises sur des barreaux sont tout à fait différentes de celles que l'on observe sur la limaille, ainsi que le montre le tableau suivant.

(1) *Phil. Mag.*, **18**, p. 354 (1859).

(2) *Phil. Trans.*, **177** (1850).

(3) *Annales* (5), **13** (1878).

(4) *C. R.*, **132**, 1266 (1901).

(5) *Thèse de doctoral ès sciences*.

(6) *Annales*, 4<sup>e</sup> s., **30** (1873).

Composition de l'alliage	Densités calculées	DENSITÉS TROUVÉES	
		Barreaux	Limaille
Etain pur	—	7,32	—
Sn <sup>5</sup> Cu	7,43	7,52	7,23 à 7,32
Sn <sup>2</sup> Cu	7,58	7,74	7,35 à 7,84
SnCu	7,79	8,12	7,87 à 7,93
SnCu <sup>2</sup>	8,04	8,57	8,07 à 8,23
SnCu <sup>3</sup>	8,31	8,96	8,04 à 8,99
SnCu <sup>4</sup>	8,32	8,80	8,61 à 8,85
SnCu <sup>5</sup>	8,40	8,87	8,51 à 8,73
SnCu <sup>10</sup>	8,60	8,83	8,72 à 9,04

La cause des irrégularités pour les alliages riches en cuivre semble être la variation de densité de ce métal qui, à l'état pur, d'après MARCHAND, peut varier de 7,7 à 8,94.

En outre, l'homogénéité des barreaux est loin d'être parfaite et la présence de bulles gazeuses modifie la densité. Quand on opère sur la limaille, la désagrégation du métal ne peut être obtenue sans un écrouissage qui fait varier irrégulièrement sa densité; enfin, les phénomènes de liquation font que la limaille n'a pas la même composition et par suite la même densité suivant le point où elle a été prise.

Les expériences de M. RICHE montrent néanmoins que la densité

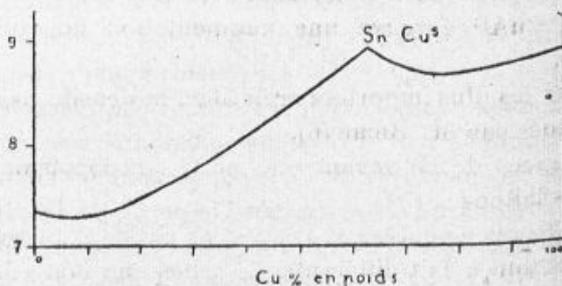


Fig. 82.

reste sensiblement constante et égale à 8,9 depuis le cuivre pur jusqu'à l'alliage SnCu<sup>3</sup>, puis décroît pour les teneurs en cuivre moindres, jusqu'à la densité de l'étain 7,3.

Ces résultats s'expliquent si l'on admet l'existence de la combinaison  $\text{SnCu}^3$ , en lui attribuant une densité égale à celle du cuivre.

La densité des bronzes contenant de 18 à 22 p. 100 d'étain augmente par la chaleur et un refroidissement rapide dans l'eau ; mais si, après les avoir de nouveau chauffés au rouge, on les refroidit lentement, la densité est abaissée ; cependant, elle n'atteint pas la valeur qu'elle avait avant le refroidissement rapide. Par un traitement mécanique accompagné de refroidissement, la densité de ces alliages augmente.

La densité des alliages contenant de 88 à 94 p. 100 de cuivre n'augmente pas par refroidissement ; il y a cependant une légère augmentation s'ils sont soumis en même temps à un traitement mécanique.

La formation des alliages cuivre-zinc est généralement accompagnée d'une contraction qui atteint son maximum dans les alliages  $\text{Cu}^2\text{Zn}^3$  et  $\text{CuZn}^2$ .

La densité du laiton est augmentée par un traitement mécanique, mais cet effet est partiellement annulé par un refroidissement rapide et encore plus par un refroidissement lent.

Les densités dans les expériences de M. RICHE étaient obtenues soit avec des lingots, soit avec la limaille ; tantôt une méthode, tantôt l'autre donne des résultats plus forts. Les nombres obtenus par divers expérimentateurs (RICHE, CALVERT et JOHNSON) sont à peine suffisants pour montrer la loi reliant le poids spécifique à la composition, et les courbes obtenues varient considérablement. Les nombres déterminés par M. HORNES ont donné une courbe plus régulière, spécialement dans la série comprenant les alliages jaunes ou utiles. L'irrégularité observée dans la partie de la courbe relative aux métaux gris bleuâtre est due sans doute aux soufflures.

M. Ch.-Ed. GUILLALME (1) a déterminé la densité d'un certain nombre d'aciers au nickel par la méthode hydrostatique.

Si l'on porte en abscisses les teneurs en nickel, en ordonnées les densités, on n'aperçoit pas à première vue de relation bien nette entre ces deux variables ; mais si l'on trace la droite des densités

(1) *Bull. Soc. enc.*, mars 1898, 279.

calculées par la loi des mélanges, on voit, malgré une grande irrégularité des résultats, que les densités sont trop fortes pour les alliages les plus dilatables, trop faibles pour ceux qui présentent l'anomalie négative.

On voit par tout ce qui précède que si la connaissance de la densité des divers alliages n'offre qu'un intérêt secondaire en tant que méthode indépendante d'investigation, les résultats obtenus permettent néanmoins d'effectuer certains rapprochements avec les données fournies par d'autres méthodes plus rigoureuses.

Dans un mémoire sur les alliages ternaires plomb-étain-bismuth, M. SHEPERD (1), discutant les résultats obtenus en étudiant la densité des alliages plomb-étain, étain-bismuth, plomb-bismuth, a été conduit à énoncer les conclusions suivantes :

1° La comparaison entre les densités observées et celles calculées permet de conclure à l'existence d'une combinaison définie, d'une solution solide ou d'une forme allotropique si la différence entre les nombres obtenus porte au moins sur le chiffre des dixièmes.

2° Toute différence plus petite ne peut être invoquée que concurrentement aux indications fournies par d'autres méthodes.

## 2° Déformations.

Sous l'influence d'actions mécaniques diverses un métal est susceptible d'éprouver des variations de forme, de volume, qui portent le nom général de *déformations* (2).

A ce point de vue on se trouve en présence de trois propriétés générales des métaux : la *dureté*, l'*élasticité*, la *plasticité*.

*Dureté.* — M. OSMOND définit la dureté, la propriété de résister plus ou moins aux déformations permanentes sous l'action de forces plus ou moins grandes; autrement dit, la dureté est la propriété que possèdent les corps solides, à un degré variable, de défendre l'intégrité de leur forme contre les causes de déformation

(1) *Phys. Chem.*, 6, 519 (1902).

(2) DITTE, *Introduction à l'étude des métaux*.

permanente et l'intégrité de leur substance contre les causes de division.

Par opposition au mot dureté, le terme *douceur* caractérisera la propriété d'un corps affecté d'une faible dureté.

Le caractère de résistance aux déformations permanentes, peut être envisagé de deux manières :

1° Indépendamment de la grandeur que peuvent prendre les déformations ; cette propriété peut être appelée *ténacité*, le caractère inverse prenant le nom de *faiblesse*.

2° Indépendamment de la grandeur des forces qui produisent les déformations ; cette propriété peut être désignée par le terme *consistance* et on lui opposera la *mollesse*.

Comme il y a bien des manières de déformer un corps, la dureté de ce corps devra être déterminée par rapport à chaque mode de déformation. Pour les corps qui se déforment avant de se rompre il n'y a pas de chiffres de dureté, mais bien des lois de dureté. BORTONE, ayant mesuré la dureté des métaux malléables par la pénétration et celle des métaux fragiles par l'usure, a avancé que la dureté était proportionnelle au quotient du poids spécifique par le poids atomique, c'est-à-dire inversement proportionnelle au volume atomique. D'autre part, M. BENEDICKS (1) a donné une explication très simple et très élégante de la cause qui détermine le degré plus ou moins grand de la dureté des métaux et des alliages.

Le point de départ de la théorie est l'application aux substances métalliques de la loi des gaz d'AVOGADRO.

« La pression des gaz croît proportionnellement au nombre des molécules, pour des volumes égaux et à la même température. »

Cette loi, appliquée à un métal pur, signifie :

La pression exercée dans un métal par ses molécules croît proportionnellement au nombre de ces molécules, pour des volumes égaux et à la même température, ou encore :

$$\pi = \text{const} \times \frac{\text{poids spécifique}}{\text{poids atomique}}$$

Cette pression, d'après M. BENEDICKS, a pour effet de donner au

(1) *Phys. Chem.*, 2 avril 1901 ; *R. gén. des Sc.*, 30 mai 1901, p. 455.

métal une dureté d'autant plus grande que cette pression est plus élevée. En d'autres termes : *les valeurs des coefficients de la dureté et de la pression interne sont égales à une constante près*. On peut donc écrire en appelant  $\Delta$  le coefficient de dureté :

$$\Delta = \text{const} \times \frac{\text{poids spécifique}}{\text{poids atomique}}$$

Le rapport  $\frac{\text{poids spécifique}}{\text{poids atomique}}$  étant désigné sous le nom de *concentration atomique*, il en résulte que : *pour les corps simples, la dureté serait proportionnelle à la concentration atomique*.

Cette conception a été vérifiée par l'auteur en utilisant les nombres de BOTTONNE. L'accord est satisfaisant, mais comme le fait remarquer M. DITTE, on ne peut qu'être surpris par cette concordance, BOTTONNE ayant employé concurremment deux méthodes et ayant opéré sur des échantillons d'une pureté douteuse.

En ce qui concerne les alliages, M. BENEDICKS, s'appuyant sur les travaux de MM. LE CHATELIER, OSMOND, SORBY, etc., considère les corps comme des solutions solides constituées, suivant les cas, par des combinaisons métalliques dissoutes dans un excès de métal, ou par un des métaux dissous dans un excès de l'autre.

Ici la dureté de l'alliage est proportionnelle à la pression osmotique de l'élément dissous. Ainsi l'acier au chrome est plus dur que l'acier au tungstène, parce que la pression osmotique exercée par le chrome est plus de trois fois plus grande que celle exercée par le tungstène, le poids atomique de ces éléments étant respectivement 52,1 et 184.

De même l'aluminium (poids atomique = 27,1) rend le cuivre plus dur que ne le rend l'étain (poids atomique = 118,5).

En résumé, la dureté des alliages, qui dépend de la pression osmotique, est d'autant plus grande que la concentration moléculaire est plus grande, mais à condition que toutes les molécules soient véritablement dissoutes dans le métal.

Le tungstène et le chrome, qui ont des poids atomiques très supérieurs au carbone, donnent cependant des alliages plus durs que les aciers, parce qu'ils sont plus solubles dans le fer que le carbone.

Parmi les alliages cuivre-étain, les plus durs sont ceux qui con-

tiennent 9 p. 100 et 35 p. 100 d'étain, c'est-à-dire ceux qui au microscope présentent un aspect homogène (OSMOND, GUILLEMIN).

On voit par ces exemples que la pression osmotique ne peut exister que s'il y a dissolution parfaite, et alors seulement la dureté sera proportionnelle à la concentration moléculaire du corps qu'on a introduit dans l'alliage.

Quelques expériences dues à CRACE-CALVERT l'avaient conduit à cette conception que pour des alliages formés par simple juxtaposition de deux métaux, la dureté, intermédiaire entre celle des métaux purs, doit pouvoir être calculée par la règle des mélanges. C'est le cas des alliages zinc-étain. Les exceptions indiqueraient la présence d'un composé défini. C'est ainsi que, dans les alliages cuivre-étain (1), on devra tenir compte du composé  $\text{SnCu}^3$ . Les alliages riches en étain sont constitués par  $\text{SnCu}^3 + \text{Sn}$ , ceux riches en cuivre par  $\text{SnCu}^3 + \text{Cu}$ . On devra donc pour calculer la dureté de ceux de la première série par la règle des mélanges, faire intervenir la dureté de Sn et de  $\text{SnCu}^3$  et pour ceux de la seconde série utiliser la dureté de Cu et de  $\text{SnCu}^3$ .

M. GUILLET (2) a fait remarquer que dans ce cas, comme pour les densités, la règle des mélanges n'est pas absolue. Les combinaisons formées par les métaux peuvent ne pas présenter une dureté caractéristique.

L'étude des alliages fer-aluminium lui a permis de conclure à l'existence de trois combinaisons définies  $\text{FeAl}^3$ ,  $\text{Fe}^2\text{Al}^3$ ,  $\text{FeAl}$ . La combinaison  $\text{FeAl}^3$  correspond justement à la composition pour laquelle les alliages tombent le plus rapidement en poussière.

La dureté peut être mesurée au moyen d'une pointe de diamant chargée d'un poids fixe de 20 grammes, placée normalement à la surface métallique préalablement polie, puis déplacée doucement de façon à tracer un trait sur le métal.

On prend pour mesure de la dureté l'inverse de la largeur du trait exprimée en millimètres.

On peut encore se servir de l'échelle de dureté des minéralogistes.

(1) H. LE CHATELIER, *Bull. Soc. enc.*, 1895, p. 1353.

(2) *Thèse de doctorat ès sciences.*

Les usines de la Compagnie des forges de Châtillon, Commentry et Neuves-Maisons l'utilisent, modifiée de la manière suivante :

1 Talc	5,5 Wernérite
2 Gypse ou sel marin	6 Orthose
3 Calcite	6,5 Epidote
3,5 Strontianite	7 Quartz
4 Fluorine	8 Topaze
4,5 Giobertite	9 Corindon
5 Apatite	10 Diamant.

M. CARTAUD, à l'exemple de GOLLNER, préconise l'emploi des types métalliques ayant la forme de crayons terminés par une pointe, et M. BEHRENS une série d'aiguilles métalliques dont la dureté est rapportée à celle des types de l'échelle précédente (1).

Les aiguilles sont frottées en travers de la section polie et l'on reconnaît au microscope les plages rayées et les plages non rayées.

Cette méthode a permis à M. OSMOND de découvrir l'austénite.

Sous toutes réserves, on peut donner aux observations qualitatives un caractère quantitatif en faisant usage des scléromètres.

Au lieu de mesurer comme SEEBECK, FRANZ, HUGUENY l'effort tangentiel nécessaire à la production de la première strie visible, M. MARTENS mesure en  $\mu$  la largeur moyenne  $\lambda$  des raies parallèles et équidistantes produites par le style sur la section polie sous une charge constante de 20 grammes : la dureté est alors exprimée par le rapport  $\frac{1}{\lambda}$ .

*Elasticité.* — C'est la propriété que possèdent les métaux de résister plus ou moins aux déformations temporaires sous l'action de forces plus ou moins grandes. On peut l'envisager : 1° indépendamment de la grandeur des déformations ; 2° indépendamment de la grandeur des forces qui produisent les déformations. D'après M. OSMOND, en aura, dans le premier cas, la ténacité et la faiblesse élastiques, dans le second cas la consistance et la mollesse élastique.

*Plasticité.* — La *plasticité* est la propriété de résister plus ou moins aux déformations permanentes sous l'action de forces com-

(1) HORN-SBAZIN, *Métallographie*, p. 25-28.

prises entre des limites plus ou moins rapprochées. A la plasticité s'oppose la fragilité.

La plasticité est caractérisée par des changements de forme durable sous l'action de forces extérieures, la fragilité par la perte de la cohésion dans les mêmes circonstances.

Considérée indépendamment de la grandeur que peuvent prendre les déformations permanentes, la plasticité est désignée par le mot *aigreur* avec *corps* comme contre-partie.

Envisagée indépendamment de la grandeur des forces qui produisent les déformations, la plasticité se confond avec la propriété consistance-mollesse, si l'on néglige les déformations élastiques.

Ces caractères n'ont rien d'absolu, car il n'y a en réalité que des corps de plasticité différente.

En résumé, on peut indiquer dans le tableau suivant les divers termes représentant les propriétés relatives aux déformations :

	Indépendamment de la grandeur que peuvent prendre les déformations.	Indépendamment de la grandeur des forces qui produisent les déformations.
Dureté :	Ténacité, faiblesse.	Consistance, mollesse.
Elasticité :	{ Ténacité élastique.	Consistance élastique.
	{ Faiblesse élastique.	Mollesse élastique.
Plasticité :	Aigreur, corps.	Consistance, mollesse.

## CHAPITRE X

### ESSAIS MÉCANIQUES DES ALLIAGES

Les propriétés mécaniques des métaux et des alliages sont depuis longtemps utilisées pour caractériser la valeur industrielle et justifier la nature des applications des divers produits de l'industrie métallurgique.

Les essais que l'on effectue le plus généralement sont les essais de traction, de compression, de flexion et de torsion, enfin les essais au choc.

C'est sur les résultats obtenus en effectuant tout ou partie de ces essais que sont basées les transactions.

#### 1° Essai de traction.

Les essais sont pratiqués sur des barreaux de formes et de dimensions généralement fixées par les différents cahiers des charges et représentant le résultat d'un travail rigoureusement déterminé. On donne le plus souvent à ces barreaux le nom d'*éprouvettes*.

Une éprouvette étant soumise à l'essai de traction, au début les allongements sont très petits et sensiblement proportionnels aux efforts qui les produisent ; ils sont élastiques, c'est-à-dire qu'ils disparaissent en même temps que la force agissante.

Les allongements croissent ensuite et deviennent permanents, de

telle sorte que si l'effort cesse d'agir, une faible partie seulement de l'allongement correspondant à l'allongement élastique disparaît.

En résumé, l'allongement total se compose d'un allongement élastique et d'un allongement permanent.

Le plus généralement, l'allongement finit par se localiser dans une zone, où se produit d'abord le *fuseau*, puis la *rupture*.

Si l'on a eu soin de tracer deux repères avant d'effectuer l'essai, l'écartement de ces repères mesuré au compas après avoir rapproché les tronçons de l'éprouvette, donne l'*allongement total*.

L'allongement est rapporté à l'unité de longueur ou à 100 unités de longueur, mais l'expression d'*allongement* p. 100 [A o/o] n'a de valeur qu'autant que l'allongement est uniforme, et par conséquent que le fuseau ne s'est pas formé.

La charge de rupture ou *résistance à la rupture* [R] est la charge maxima à partir de laquelle le fuseau commence à se former. Elle est exprimée en kilogrammes, par rapport à la section primitive de l'éprouvette, évaluée en millimètres carrés.

La section primitive étant S et la section de rupture s, on appelle *striction* le rapport :

$$\frac{S - s}{S}$$

La *limite élastique* [E] est la charge maxima, exprimée en kilogrammes par millimètre carré de la section primitive, que peut éprouver le barreau sans déformation permanente.

La valeur R — E est l'intervalle de plasticité. Pour un corps absolument fragile, qui ne pourrait supporter sans se rompre la moindre déformation, si petite qu'elle fût, E et R se confondraient, et la plasticité serait nulle ; elle est maxima pour R très grand et E très petit.

Le quotient du nombre donnant la limite élastique par celui qui mesure l'allongement élastique, prend le nom de *coefficient d'élasticité* [E].

PONCELET a défini la *résistance vive élastique* et la *résistance vive de rupture*, l'expression du travail dépensé pour effectuer la traction nécessaire pour atteindre la limite élastique ou arriver à la charge de rupture.

La résistance vive rapportée à l'unité de volume s'exprime en kilogrammètres.

### 2° Essai de compression.

Moins importants que les précédents, les essais de compression ne rentrent pas dans la pratique courante, et ne sont effectués qu'exceptionnellement. Les éprouvettes doivent être plus courtes que deux fois la plus petite dimension transversale. Elles se déforment alors symétriquement, si l'on a soin de rayer les bases pour éviter le glissement.

Comme pour la traction, tout raccourcissement produit par un effort suffisamment grand se compose d'un raccourcissement permanent et d'un raccourcissement élastique.

La limite d'élasticité de compression et la charge de rupture à la compression sont très variables pour une même matière, suivant les dimensions de l'éprouvette.

### Courbes de traction et de compression.

On peut tracer des courbes représentant les allongements ou les raccourcissements (ordonnées) en fonction des efforts (abscisses).

### 3° Essai de flexion.

L'essai de flexion mesure la résistance transversale sous un effort continu.

Comme l'essai de flexion par choc, cette épreuve mesure la ductilité du métal, mais d'une manière différente, car l'effort est lent et progressif. L'essai s'applique aux éprouvettes et à certaines pièces finies pour lesquelles il présente une grande importance (essieux, ressorts, bandages de roues).

Des appareils enregistreurs permettent de réaliser le diagramme des flèches prises par le barreau d'épreuve, sous les charges

variables et progressives auxquelles il est soumis.

Pour les métaux autres que la fonte, les aciers par exemple, on apprécie la ductilité du métal d'après l'importance du pli ou de la courbure obtenus par des méthodes d'épreuve de *pliage*, de *cintrage* ou de *courbage*, appliquées dans des conditions très variées.

Ces essais déterminent des *déformations permanentes* ; or, dans certains cas, il est nécessaire d'effectuer des flexions sur éprouvettes, sans dépasser la *limite élastique de flexion*.

L'épreuve de flexion sur des lames d'acier à ressorts a pour but de déterminer la limite élastique de flexion et l'allongement correspondant, dans le but de calculer le module d'élasticité.

#### 4° Essai de torsion.

L'essai de torsion n'est appliqué qu'à la réception des fils.

En traçant, à la surface des éprouvettes cylindriques, des génératrices, on reconnaît que ces droites se transforment en hélices par la torsion, d'où il résulte que toute section droite tourne, relativement à une autre, d'un angle proportionnel à la distance des deux sections.

En prenant pour abscisses les moments de torsion ou les efforts exercés aux extrémités d'un même bras de levier sur une éprouvette tordue, à l'aide d'une machine d'épreuve, et pour ordonnées les angles de torsion correspondants, on obtient une courbe se rapprochant beaucoup comme forme générale d'une courbe de traction.

Comme dans cette dernière, on y distingue aisément deux segments : l'un correspondant à la torsion élastique, l'autre à la torsion permanente.

#### 5° Essais au choc.

Les *essais au choc*, très importants dans la pratique, mettent à l'épreuve une qualité inverse de la fragilité, souvent désignée sous le nom de *ténacité*.

Lorsqu'il s'agit de pièces finies, on cherche à déterminer le plus souvent soit la résistance à la rupture, soit la résistance à la

flexion, sous un choc d'une intensité déterminée, produit par la chute d'un mouton tombant d'une hauteur donnée sur la pièce reposant sur des appuis convenablement aménagés.

Quand on opère sur des éprouvettes de forme prismatique à section carrée, les essais ont pour objet de plier l'éprouvette sous le choc, en insistant jusqu'à rupture ou en retournant l'éprouvette sur elle-même, après un ou plusieurs coups.

Les quantités que l'on évalue dans un essai de choc sont la *hauteur de chute* du mouton et le *nombre de coups* que doit supporter la pièce soumise à l'épreuve sans se rompre. Quelquefois on note la flèche prise par le barreau, après un nombre déterminé de coups de mouton.

Les moutons employés doivent avoir des poids et des hauteurs de chute maxima en rapport avec la masse des objets soumis à l'épreuve.

Soient  $P$  le poids du mouton,  $H$  la hauteur de chute ; le travail de la chute sera mesuré par le produit  $PH$ , mais l'expérience montre qu'on ne peut altérer le rapport de ces deux éléments, sans modifier en même temps les résultats obtenus avec une dépense égale de travail.

Quant aux essais de perforation par choc, ils constituent l'épreuve la plus rigoureuse à laquelle le métal puisse être soumis, car elle se rapporte à toutes ses propriétés : résistance à la pénétration et au cisaillement, fragilité, malléabilité et dureté.

Les essais consistent à soumettre une plaque, d'épaisseur variable, à un tir exécuté dans des conditions déterminées.

#### 6° Essai au choc des barreaux entaillés.

Cet essai qui a pour but de reconnaître la *fragilité* des métaux et d'en donner une mesure par comparaison, est entré dans la pratique depuis les remarquables travaux de M. FRÉMONT (1), encore ne s'est-il substitué que partiellement aux essais de flexion par choc.

(1) *Bull. Soc. enc.*, septembre 1901.

Dans ce dernier essai, l'effet produit est une fonction complexe du poids du mouton, de la hauteur de chute, des dimensions du barreau et surtout des déformations successives qu'il éprouve.

Il faudrait encore tenir compte de l'effet de la répétition des chocs et de l'écrouissage.

La méthode d'essai au choc sur barreaux entaillés offre l'avantage de permettre d'effectuer en un seul coup la rupture du barreau.

Le mouton de M. FRÉMONT est construit de telle sorte que le marteau porte-poinçon, du poids de 10 kilogrammes, après avoir opéré la rupture de l'éprouvette, vienne frapper des ressorts, qui sont d'autant plus comprimés par le choc du marteau que la force vive résiduelle est plus grande.

On peut ainsi évaluer le travail exactement dépensé pour effectuer la rupture, avec une très grande approximation.

M. CHARPY a également proposé une méthode pour la mesure du travail de rupture, en employant un pendule spécial.

Si l'on opère avec le mouton simple, pour déterminer la hauteur moyenne de chute, on cherche la hauteur maxima  $h_{max}$  à laquelle le barreau a résisté et la hauteur minima  $h_{min}$  à laquelle il s'est rompu ; la moyenne cherchée est comprise entre les deux limites

$h_{max}$   
Si le métal était homogène ces deux valeurs seraient sensiblement égales. M. BARBA dans le but d'évaluer l'hétérogénéité du métal appelle *coefficient d'irrégularité* le rapport.

$$\frac{h_{max} - h_{min}}{h_{max}}$$

Les dimensions des barreaux entaillés n'ont pas encore été fixées d'une manière définitive. M. FRÉMONT a adopté une largeur de 10 millimètres, sous une épaisseur de 8 millimètres, les entailles étant distantes de 30 millimètres.

L'entaille est pratiquée à la scie ou avec la fraise, elle a 1 millimètre de largeur et une profondeur voisine de 1 millimètre, son fond est arrondi.

Quelles que soient les données numériques adoptées pour mesurer la fragilité d'un métal, on constate toujours une certaine dis-

continuité dans les résultats fournis par les essais. Comme l'a fait remarquer M. H. LE CHATELIER (1), cette discontinuité ne permet pas d'affirmer qu'il existe une solution de continuité entre les métaux fragiles et les métaux non fragiles. En fait, la position de cette discontinuité dépend autant du mode d'essai employé que de la qualité même du métal.

### **Propriétés mécaniques de quelques alliages.**

Ces propriétés sont le plus souvent différentes de celles des métaux constituants; aussi en résulte-t-il que certains alliages prennent dans l'industrie l'importance d'un métal employé couramment.

Les plus intéressants sont certainement les alliages du cuivre et du fer.

#### **1° Alliages du cuivre.**

Les *laitons* ont été tout particulièrement étudiés par M. CHARPY (2) qui est arrivé aux conclusions suivantes :

La limite élastique à la traction, l'allongement proportionnel et l'allongement de striction croissent avec la teneur en zinc, surtout entre 30 et 45 p. 100.

L'allongement à la traction, l'allongement proportionnel et l'allongement de striction croissent avec la teneur en zinc, passent par un maximum pour l'alliage à 30 p. 100 et décroissent ensuite rapidement.

La résistance à la rupture par traction augmente avec la teneur en zinc, passe par un maximum pour l'alliage à 45 p. 100 environ et décroît ensuite rapidement.

La résistance à la compression, la striction, décroissent quand la teneur en zinc augmente, passent par un minimum pour l'alliage à 30 p. 100 et croissent ensuite ; la fragilité, qui ne devient sensi-

(1) *Bull. Soc. enc.*, juillet 1902.

(2) *Contribution...*, p. 1-62.

ble que lorsque la teneur en zinc atteint 45 p. 100, varie alors comme la striction.

En résumé, si l'on compare les alliages de cuivre et de zinc amenés à l'état de recuit complet, on trouve que les propriétés mécaniques varient toutes d'une façon continue avec la teneur en zinc ; si on se borne à envisager les métaux contenant de 0 à 50 p. 100 de zinc, les seuls susceptibles d'utilisation pratique, les propriétés mécaniques peuvent, comme il a été dit, se partager en quatre groupes correspondant à quatre modes de variation.

Dans la pratique il sera bon de ne pas dépasser 43 p. 100 à cause de l'apparition de la fragilité et de ne pas descendre au-dessous de 30 p. 100, à cause de l'élévation du prix de revient et aussi de la diminution de la résistance et de la malléabilité. Dans ces limites le plus malléable sera caractérisé par :

A p. 100 = 60, avec R = 27-28 kilogrammes

et le plus tenace par :

A p. 100 = 40, avec R = 37-38 kilogrammes.

Avec un emploi judicieux de l'écrouissage et du recuit on pourra augmenter la résistance jusqu'à 60 kilogrammes pour des barres et des tôles et plus encore pour des fils.

Les alliages de *cuivre* et de *manganèse* sont très plastiques entre 3 et 8 p. 100 de manganèse, mais deviennent cassants vers 12-15 p. 100. Leur ténacité est très grande. Un bronze dont l'étain est remplacé par du manganèse peut supporter un effort double.

Les *bronzes d'aluminium* (1) sont plus durs et plus tenaces que le cuivre ; l'alliage à 10 p. 100 tout en ayant ces propriétés est très plastique. Il se moule bien et résiste mieux au frottement et au choc que le bronze, qu'il tend à remplacer dans quelques-uns de ses emplois.

Si le bronze renferme plus de 11 p. 100 d'aluminium, il est trop cassant pour l'industrie ; s'il renferme plus de 20 p. 100, il prend un aspect jaunâtre, devient cassant et pulvérisable au mortier ; à 30 p. 100, il est moins dur ; à 50 p. 100, il devient tout à fait doux ;

(1) *Bull. Soc. enc.*, 1891, p. 595.

si la teneur en aluminium atteint 60-70 p. 100, il devient dur et présente une belle structure cristalline.

La résistance à la traction augmente avec la proportion d'aluminium, d'abord lentement, puis de plus en plus vite.

Les *maillechorts* sont blancs à partir de 12-15 p. 100 de nickel. L'alliage à 15 p. 100, très homogène, peut être étiré en fils ou réduit en feuilles minces (5/100 de millimètre). La plasticité diminue quand la teneur en nickel dépasse 25 p. 100.

Le maillechort à 35 p. 100 possède un module d'élasticité considérable, quoique inférieur à celui du nickel.

## 2° Alliages de nickel et de fer (1).

La résistance générale, ainsi que les efforts correspondant à la limite d'élasticité proportionnelle, à la limite apparente d'élasticité et à la rupture, croissent avec la teneur en nickel jusqu'à 10 p. 100 d'une manière à peu près proportionnelle ; mais de 10 à 30 p. 100 de nickel on constate, au contraire, une diminution notable et croissante de la résistance générale pour de plus fortes teneurs en nickel ; tandis que les efforts aux limites d'élasticité décroissent encore, l'effort de rupture passe à 38 p. 100 de nickel par un minimum, puis remonte jusqu'à environ 60 p. 100 de nickel pour diminuer ensuite lentement.

L'allongement de rupture diminue d'abord, puis augmente et passe par un maximum ; il décroît ensuite jusqu'à 16 p. 100 de nickel en tendant vers zéro, atteint à 60 p. 100 un maximum et décroît ensuite constamment.

Il y a une grande analogie entre les résultats des essais à la compression et ceux des essais à la traction.

Pour les chocs comme pour les compressions, les écrasements diminuent lorsque la teneur en nickel croit de 0 à 16 p. 100 ; à 30 p. 100 ils reviennent à peu près aux valeurs observées pour le fer pur, diminuent peu à peu ensuite jusqu'à 60 p. 100, puis se relèvent ; pour 60 p. 100 ces écrasements atteignent encore des valeurs voisines de celles correspondant au fer pur.

(1) *Soc. enc.*, février 1897, p. 269-287.

La teneur en nickel a sur le cisaillement à peu près la même influence que sur la résistance à la compression, mais elle est plus faible.

### 3° Aciers.

La détermination des rapports existant entre la composition chimique des aciers et leurs propriétés mécaniques, présente un grand intérêt.

Les expériences les plus remarquables sur ce sujet ont été faites à l'occasion de l'exposition de 1878, par divers expérimentateurs.

Le mémoire de M. DESHAYES (1), ingénieur des usines de Terrenoire (Loire), en donne la synthèse.

Avec un métal simplement recuit, R augmente avec la teneur en carbone en même temps que A p. 100 diminue.

La limite élastique E est à peu près égale à la moitié de la résistance à la rupture par traction, soit  $\frac{R}{2}$ ,

Plus la striction est grande, plus le métal sera ductile, plus il se déformera avant de se rompre.

Pour les aciers au carbone recuits, la striction décroît quand la résistance à la rupture augmente.

On a cherché à traduire par des formules empiriques les caractéristiques principales de ces aciers à la traction, en fonction de la teneur en carbone et en éléments étrangers, ces derniers en faibles proportions.

D'après M. DESHAYES :

$$R = 30 + 18 C + 36 C^2 + 18 Mn + 10 Si + 15 Ph$$

$$A \text{ p. } 100 = 42 - 36 C - 5,5 Mn - 6 Si \text{ (barreau de 100 mm.)}$$

$$A \text{ p. } 100 = 31 - 27 C - 4,1 Mn - 4,5 Si \text{ (barreau de 200 mm.)}$$

Ces formules sont applicables pour le fer et les aciers ne contenant pas plus de 1 p. 100 de carbone.

Au-dessus de 1 p. 100, R croît très rapidement jusqu'à 100 kilogrammes, tandis que A descend à 1 p. 100.

(1) *Ann. mines*, 1879. WURTZ, *Suppl.*, article Fer. TASSILLY.

D'autre part, M. OSMOND a proposé deux formules, l'une pour l'acier MARTIN, l'autre pour l'acier BESSEMER, et M. DEMENGE a traduit en formules les nombres des tableaux établis en 1894 par M. WEBSTER, de Philadelphie.

La présence du manganèse augmente, d'après M. DESHAYES, la limite élastique.

Outre l'action *durcissante* de la trempe, l'expérience a montré que les caractéristiques à la traction E et R, ainsi que la résistance au choc, étaient augmentées, tandis que l'on constatait une diminution de A p. 100.

Cette opération modifie, en outre, la structure du métal, dont les grains deviennent de plus en plus fins.

Ces divers effets caractérisent les trempes appelées *positives* par M. OSMOND.

Les effets de la trempe dépendent :

- 1° De la composition chimique du métal ;
- 2° De la différence de température du bain de trempe et de la pièce trempée ;
- 3° De la conductibilité thermique et de la capacité calorifique du bain de trempe.

Si l'on agit sur ces facteurs de façon que la trempe ait simplement pour effet d'agir sur la structure du métal, l'acier ou le fer ainsi trempés ne seront guère plus résistants que s'ils avaient été refroidis lentement, mais ils auront acquis un allongement supérieur, conséquence d'une texture plus homogène. On aurait ainsi réalisé ce que M. OSMOND appelle une *trempe négative*.

Ce genre de trempe peut être réalisé avec les aciers, et c'est le seul que puissent prendre les fers ou les aciers extra-doux fondus.

En résumé, avec les trempes positives, on augmente E, R et  $\frac{E}{R}$ , ce rapport pour les aciers au carbone valant environ  $\frac{1}{1,5}$  lorsqu'on les trempe à l'huile.

Avec les trempes négatives R est à peu près conservé, mais A p. 100 est augmenté.

Dans le cas des trempes positives au rouge cerise clair (à l'huile ou à l'eau à 70°) on adopte souvent la formule empirique :

$$R_t = R_r + 0,92 (R_r - 32).$$

$R_t$ , charge de rupture après trempe.

$R_r$ , charge de rupture du métal recuit donnée par les formules de DESHAYES ou D'OSMOND.

La compression de l'acier liquide n'augmente pas d'une manière sensible R et E, mais elle paraît exercer une heureuse influence sur A p. 100.

L'écroûissage agit dans le même sens que la trempe.

#### 4° Aciers spéciaux (1).

##### 1° Aciers au nickel.

Les essais à la traction montrent que tout d'abord la charge de rupture et la limite d'élasticité vont en augmentant petit à petit, tandis que les allongements et les strictions décroissent peu à peu. Puis subitement la charge de rupture et la limite d'élasticité atteignent des valeurs extrêmement élevées, que l'on rencontre à peine dans les aciers au carbone trempés ; par contre, les allongements et les strictions sont extrêmement faibles et même nuls.

Ces différentes caractéristiques se maintiennent entre certaines teneurs en nickel ; puis, subitement encore, cette teneur allant en augmentant, les allongements et les strictions reprennent une valeur élevée, alors que la limite d'élasticité et la charge de rupture s'abaissent considérablement.

En résumé, certains aciers au nickel possèdent sensiblement les caractéristiques plus ou moins amplifiées des aciers au carbone, tandis que d'autres se rapprochent de certains métaux, tels que le cuivre, le nickel, etc. On peut passer d'un groupe à l'autre en faisant varier la teneur en carbone.

##### 2° Aciers au manganèse.

Les aciers à 0,2 p. 100 de C et 1 à 5 p. 100 de Mn présentant une

(1) L. GUILLET, *C. R., Soc. ing. civ.*, juillet 1903, p. 31-63.

charge de rupture et une limite élastique qui croissent lentement avec la dose de manganèse, tandis que la striction et les allongements diminuent peu. Ces aciers, contrairement à l'opinion de M. HADFIELD, sont, d'après M. GUILLET, très résistants au choc.

Pour une teneur de 5 à 12 p. 100 de Mn, les aciers à 0,2 p. 100 de carbone possèdent des charges de rupture et des limites élastiques très élevées, des allongements et des strictions très faibles.

Les aciers renfermant plus de 12 p. 100 de Mn sont comparables aux aciers à forte teneur en nickel. Ils ont de grands allongements et de faibles limites élastiques.

Pour les aciers à 0,8 p. 100 de carbone, la charge de rupture et la limite élastique vont en croissant avec le pourcentage en manganèse ; puis la limite élastique décroît, tandis que les allongements et la striction acquièrent des valeurs plus élevées.

La résistance au choc augmente avec la proportion de manganèse ; la dureté décroît à partir d'une teneur supérieure à 7 p. 100.

### 3° Aciers au chrome.

Les aciers à 0,2 p. 100 de C et contenant de 0 à 7 p. 100 de chrome possèdent les mêmes propriétés que les aciers au carbone ; mais ils ont une charge de rupture d'autant plus élevée qu'ils contiennent plus de chrome. La dureté, bien que peu élevée, augmente avec la dose de chrome. Ces aciers ne sont pas fragiles.

Les aciers renfermant de 7 à 15 p. 100 de chrome et 0,2 p. 100 de carbone possèdent des charges de rupture extrêmement élevées et des limites élastiques très hautes. Ils ont des allongements et des strictions plutôt faibles, mais une extrême dureté et ne sont pas très fragiles.

Pour les aciers contenant plus de 15 p. 100 de chrome et toujours 0,2 p. 100 de carbone, la charge de rupture et la limite élastique sont faibles, les allongements et les strictions prennent une valeur importante. Ces aciers sont très fragiles ; leur dureté est moyenne et constante.

Les aciers à 0,8 p. 100 de carbone et contenant de 0 à 5 p. 100 de chrome ont les mêmes propriétés que les aciers au carbone.

mais le chrome accroît la charge de rupture et la limite élastique.

Les aciers renfermant de 5 à 18 p. 100 de chrome ont des charges de ruptures élevées, des limites élastiques moins élevées, des allongements et des strictions faibles, une dureté exceptionnelle.

Au-dessus de 18 p. 100 de chrome, les aciers ont une charge de rupture basse, une limite élastique peu élevée, des allongements et des strictions remarquables pour des aciers aussi carburés, mais ils sont très fragiles.

#### 4° Aciers au tungstène.

Les aciers à 0,2 p. 100 de carbone, renfermant de 0 à 10 p. 100 de tungstène, présentent une charge de rupture d'autant plus élevée qu'ils renferment plus de tungstène.

Peu fragiles, ils offrent une faible dureté.

Au-dessus de 10 p. 100 de tungstène, les charges de rupture sont assez élevées, les limites élastiques sont basses, les strictions et les allongements faibles. Ils sont sur la limite des aciers très fragiles, leur dureté est moyenne.

Les aciers à 0,8 p. 100 de carbone sont tous à charge de rupture élevée, mais les aciers contenant de 0 à 5 p. 100 de tungstène sont extrêmement fragiles, tandis qu'à partir de 5 p. 100 de tungstène, la valeur de la fragilité, à la vérité peu élevée, devient constante.

#### 5° Aciers au silicium.

D'après M. GUILLET (1), les aciers à 0,2 de carbone et renfermant moins de 7 p. 100 de silicium sont seuls susceptibles d'être laminés; il en est de même des aciers à 0,9 de carbone et qui contiennent moins de 5 p. 100 de silicium.

Ces aciers seuls ont été étudiés au point de vue mécanique. La charge de rupture et la limite élastique sont plus élevées que dans les aciers ordinaires à même teneur en carbone; mais elle ne croît pas sensiblement avec la teneur en silicium. Leur résistance au

(1) C. R., 137, 1052 (1903).

choc (méthode FRÉMONT) est peu élevée, leur dureté est plus grande que celle des aciers au carbone correspondant.

En résumé, seuls les aciers contenant moins de 5 p. 100 de silicium peuvent être utilisés. La trempe augmente la résistance au choc relativement élevée pour les aciers à haute teneur en carbone.

### **Influence de la température sur les propriétés mécaniques des alliages métalliques.**

L'étude de cette question a fait l'objet d'un grand nombre de mémoires dus à MM. THURSTON, KERKALDY, ADAMSON, JOESSEL, PARKER, UNWIN, A. LE CHATELIER, ROBERTS AUSTEN, etc.

Les essais ont porté surtout sur les bronzes, les laitons, les fers et les aciers.

D'après M. CHARPY (1), à qui l'on doit un remarquable mémoire sur cette question, il résulte de l'ensemble des essais effectués que l'on peut classer approximativement les différents métaux étudiés.

Les moins bons sont les bronzes d'étain, dont la fragilité augmente rapidement quand la température s'élève ; viennent ensuite les alliages de cuivre avec 30 p. 100 de zinc, dont la raideur diminue beaucoup à chaud, au point de devenir inférieure à celle du cuivre rouge, et qui sont fragiles à chaud ; les laitons à 40 p. 100 de zinc présentent des propriétés beaucoup plus remarquables, mais ils restent encore inférieurs aux maillechorts et aux bronzes d'aluminium.

Les aciers ordinaires ne présentent pas à chaud la supériorité qu'ils possèdent à froid sur les alliages de cuivre, mais cette supériorité reparait nettement dans les aciers au nickel qui participent à la fois des propriétés des alliages et de celles des aciers.

(1) *Bull. Soc. enc.*, février 1899.

---

## BIBLIOGRAPHIE

---

- Ditte. — *Introduction à l'étude des métaux*, in-8, 488 p., Paris, 1902.  
 Duhem. — *Thermodynamique et chimie*, in-8, 476 p., Paris, 1902.  
 Gages. — *Les Alliages métalliques*, in-16, 162 p., Paris, 1903.  
     *Travail des métaux dérivés du fer*, in-16, 162 p., Paris, 1903.  
     *Essai des métaux dérivés du fer*, in-16, 150 p., Paris, 1903.  
 Würtz. — *Dictionnaire de chimie*, article « Fer » (*Métallurgie*) (1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> suppléments).  
 Gibbs. — *Equilibre des systèmes chimiques*. Traduction LE CHATELIER, in-8, Paris, 1899.  
 Hiorns. — *Les Alliages métalliques*. Traduction BOUDOUARD, avec appendice, in-8, 442 p., Paris, 1900.  
 Hiorns. — *Métallographie*. Traduction BAZIN, avec additions, in-16, 202 p., Paris, 1903.  
 Behrens. — *Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen*. Leipzig, 1894.

---

<i>Contribution à l'étude des alliages métalliques.</i>	
Publication de la Société d'encouragement, Paris, 1904 . . . . .	<i>Contrib.</i>
<i>Bulletin de la Société d'encouragement</i> . . . . .	<i>Bull. Soc. Enc.</i>
<i>Comptes rendus de l'Académie des Sciences</i> . . . . .	<i>C. R.</i>
<i>Annales de chimie et de physique</i> . . . . .	<i>Annales.</i>
<i>Journal de physique</i> . . . . .	<i>Journ. phys.</i>
<i>Bulletin de la Société chimique</i> . . . . .	<i>Bull. Soc. chim.</i>
<i>Revue générale des Sciences</i> . . . . .	<i>R. G. des Sc.</i>
<i>Annales des mines</i> . . . . .	<i>Ann. mines.</i>
<i>Bulletin de la Société de l'industrie minérale de Saint-Etienne</i> . . . . .	<i>Bull. min. St-Etienne</i>

<i>Compte rendu des travaux de la Société des ingénieurs civils.</i> . . . . .	<i>C. R. Soc. ing. civ.</i>
<i>Génie civil.</i> . . . . .	<i>Gén. civ.</i>
<i>Eclairage électrique.</i> . . . . .	<i>Ecl. élect.</i>
<i>Bulletin des élèves et anciens élèves de la faculté des Sciences de Paris</i> . . . . .	<i>Bull. f. des Sc.</i>
<i>Bulletin de l'Académie des Sciences de Belgique.</i>	<i>Bull. Acad. Belg.</i>
<i>Journal de chimie physique de Genève.</i> . . . .	<i>Journ. ch. phys. Gen.</i>
<i>Archives des Sciences physiques et naturelles de Genève</i> . . . . .	<i>Arch. des sc. Gen.</i>
<i>Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles</i> . . . . .	<i>Arch. néerl.</i>
<i>Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas</i> . .	<i>Trav. ch. P.-B.</i>
<i>Proceedings of the Royal Society (London).</i> . .	<i>Proc. R. S. L.</i>
<i>Journal of chemical Society</i> . . . . .	<i>Chem. Soc.</i>
<i>Philosophical Magazine.</i> . . . . .	<i>Phil. Mag.</i>
<i>Philosophical transactions</i> . . . . .	<i>Phil. trans.</i>
<i>Journal of Society of chemical Industry</i> . . . .	<i>Journ. Chem. Ind.</i>
<i>Proceedings of the institute of mechanical engineers.</i> . . . . .	<i>Proc. mec. eng.</i>
<i>Iron and Steel Institute</i> . . . . .	<i>Iron and Steel.</i>
<i>Engineering</i> . . . . .	<i>Eng.</i>
<i>Bull. de la Société des ingénieurs civils de Londres.</i> . . . . .	<i>Bull. Soc. ing. civ. Lond.</i>
<i>The Metallographist</i> . . . . .	<i>The Metall.</i>
<i>American chemical Journal</i> . . . . .	<i>Am. Journ.</i>
<i>The Journal of the american chemical Society</i> .	<i>Am. Chem. Soc.</i>
<i>Comptes rendus de l'Académie de Vienne.</i> . .	<i>Acad. Vienne</i>
<i>Zeitschrift für physikalische Chemie</i> . . . .	<i>Phys. Chem.</i>
<i>Poggendorff's Annalen der Physik</i> . . . . .	<i>Pogg. Ann.</i>
<i>Wiedemann's Annalen der Physik</i> . . . . .	<i>Wied. Ann.</i>
<i>Drude's Annalen der Physik</i> . . . . .	<i>Drud. Ann.</i>
<i>Dingher's polytechnisches Journal</i> . . . . .	<i>Dingl. polyt. Journ.</i>
<i>Beiblätter zu der Annalen der Physik</i> . . . .	<i>Beiblätter.</i>
<i>Journal de la Société physico-chimique russe.</i> .	<i>Soc. phys. ch. R.</i>
<i>Oefvers. Konigl. Vet. Akad. Stockholm.</i> . . . .	<i>Akad. Stockholm.</i>
<i>Atti di Torino.</i> . . . . .	<i>Atti Torino.</i>

## TABLE DES MATIÈRES

---

	Pages
INTRODUCTION	
CHAPITRE PREMIER. — Fusibilité des alliages . . . . .	5
— II. — La loi des phases appliquée aux alliages . . . . .	38
— III. — Métallographie microscopique . . . . .	49
— IV. — Transformations moléculaires des alliages . . . . .	83
— V. — Dilatation des alliages . . . . .	92
— VI. — Propriétés magnétiques de quelques alliages . . . . .	116
— VII. — Propriétés électriques des alliages . . . . .	140
— VIII. — Etude calorimétrique des alliages. . . . .	163
— IX. — Propriétés générales des alliages. . . . .	174
— X. — Essais mécaniques des alliages . . . . .	184
BIBLIOGRAPHIE . . . . .	199



6-11-03. — Tours, Imp. E. Arrault et Cie.