

# La structure cristalline des métaux et de leurs alliages

Autor(en): **Deverin, L.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles**

Band (Jahr): **58 (1933-1935)**

Heft 236

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-272192>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

**La structure cristalline des métaux  
et de leurs alliages.**

PAR

**L. DEVERIN**

*Conférence faite devant la Société vaudoise des Sciences  
naturelles, le 19 décembre 1934.*

---

Tout lingot métallique est une agglomération de grains cristallins de dimensions généralement microscopiques. Ces grains, tous de même espèce dans les métaux purs, appartiennent à des espèces différentes dans la plupart des alliages. Plus exactement, en appelant *phase* l'ensemble des grains de même espèce, de même composition, une règle formulée par W. Gibbs prévoit que le nombre des phases présentes dans un alliage solide est au plus égal au nombre des métaux composants.

Cette règle trouve son application la plus simple dans les alliages binaires, parmi lesquels nous choisirons l'exemple des laitons. Ceux-ci font partie du système cuivre-zinc dont le diagramme d'états se trouve à la fig. II, 1.

Entre la ligne ADHNQWZ, qui définit les températures au-dessus desquelles tous les mélanges de cuivre et de zinc sont liquides, et la série d'arcs ABCGHLMOPUWZ, au-dessous de laquelle tous ces mélanges sont solides, s'intercale la région où se développent, par réaction des premiers cristaux formés avec les liquides qui les baignent, les cristaux mixtes qui constituent les phases cristallines  $\alpha$ ,  $\beta$ , etc. Les cases limitées par les lignes qui joignent les points F, J, K... aux points terminaux B, C, G... des arcs de la série inférieure sont les domaines d'existence des phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,... apparaissant tour à tour dans les composés où le cuivre s'allie à des quantités de zinc qui vont en croissant vers la droite. Chaque case renferme au maximum 2 lettres grecques désignant 2 phases cristallines, conformément à la règle énoncée plus haut. Les nombres de l'échelle des abscisses sont ceux des atomes de zinc contenus dans 100 atomes de l'alliage.

Les phases extrêmes consistent en cristaux mixtes, cubiques comme le cuivre pur dans la phase  $\alpha$ , hexagonaux comme le zinc dans la phase  $\eta$  : chacun de ces métaux admet « en solution solide » une faible proportion de l'autre sans que sa forme cristalline soit altérée. Des remarques analogues s'appliquent aux cristaux mixtes de la phase  $\beta$ , qui sont de même espèce que le composé  $\text{CuZn}$  (point J); aux cristaux mixtes de la phase  $\gamma$ , dont la constitution est celle du composé  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  (point K); à la phase hexagonale  $\varepsilon$ , qui se rattache au prototype  $\text{CuZn}_3$  (point S').

Le diagramme qui vient d'être commenté de façon sommaire indique les limites de composition entre lesquelles apparaît telle ou telle phase dont la technologie recherche ou évite la formation, suivant l'usage auquel l'alliage est destiné. L'établissement d'un tel diagramme comporte l'étude d'une série nombreuse d'alliages de composition connue; pour chacun d'eux, l'analyse de la courbe de refroidissement, dont l'allure change chaque fois qu'une phase apparaît ou disparaît; l'emploi du microscope, pour vérifier sur des plaques polies des alliages solidifiés les données de l'analyse thermique. Des moyens techniques plus puissants sont nécessaires dès que se posent des questions relatives à la structure des phases et de leurs prototypes  $\text{Cu}$ ,  $\text{CuZn}$ ,  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ,  $\text{CuZn}_3$  et  $\text{Zn}$ .

Cette technique nouvelle repose sur l'emploi des rayons X. Elle a été créée en 1917 par Hull et appliquée d'abord à l'étude de la structure des métaux purs. Rappelons brièvement les principes de cette analyse structurale.

Toute substance cristallisée a pour armature un réseau de plans équidistants où les atomes sont alignés à intervalles égaux en rangs et en files. Ce réseau diffracte les rayons X de façon telle que chaque faisceau diffracté semble issu du faisceau incident par simple réflexion sur un plan réticulaire ( $hkl$ ). La formule

$$(1) \quad n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

qui caractérise le phénomène signifie ceci (fig. I, 1): la direction  $\theta$  d'un faisceau secondaire apparemment réfléchi est une de celles où se propagent en concordance de phase les vibrations issues des atomes A rangés dans les plans ( $hkl$ ) qui se succèdent à intervalles  $d_{hkl}$ ; le décalage de phase de l'un à l'autre est un nombre entier  $n$  de longueurs d'onde  $\lambda$ . La prétendue réflexion ne se produit pas sous toutes les incidences, mais seulement sous celles pour lesquelles  $n = 1, 2, 3 \dots$ . Il faut remarquer qu'elle a pour effet d'imposer au faisceau incident une déviation  $2\theta$ .

L'association au premier d'un second réseau de points B identique à celui des points A, mais décalé par rapport à celui-ci, ne change rien à la géométrie du phénomène; il en modifie l'intensité. Dans le cas de la fig. I, 1, les vibrations issues du réseau A sont décalées de  $\lambda/3$  sur celles qu'émettent les B; elles s'affaiblissent réciproquement; elles se renforceront au maximum pour un angle d'impact  $\theta_3$  tel que

$$\sin \theta_3 = 3 \sin \theta_1$$

Le procédé imaginé par Hull est le suivant (fig. I, 2): une fine baguette faite de grains cristallins agglomérés et orientés en tous sens coïncide avec l'axe d'un cylindre doublé intérieurement d'une pellicule sensible. Un faisceau monochromatique de rayons X pénètre dans le cylindre par une ouverture latérale et irradie les grains agglomérés. Parmi tous ces grains, il en est qui sont orientés de façon telle que leurs plans réticulaires  $(h_1k_1l_1)$  donnent naissance, en vertu de la formule (1), à un cône de rayons « réfléchis » dont l'ouverture est  $4\theta_1$ ; les grains d'un autre groupe, orientés différemment, réfléchissent le faisceau incident par leurs plans  $(h_2k_2l_2)$ , produisant un cône d'ouverture  $4\theta_2$ , et ainsi de suite.

Le film entourant la baguette sera noirci aux intersections de ces cônes avec sa surface cylindrique. Des diamètres des courbes d'intersection se déduisent les valeurs  $\sin \theta_1, \sin \theta_2, \dots$  correspondant aux divers systèmes  $(h_1k_1l_1), (h_2k_2l_2)$  de plans réfléchissants.  $\lambda$  étant connu, la formule (1) permettra de calculer les écartements  $d_1, d_2, \dots$  de ces plans. L'intensité de la trace des cônes sur le cylindre indiquera de quelle manière le réseau des atomes B est placé par rapport au réseau fondamental des points A.

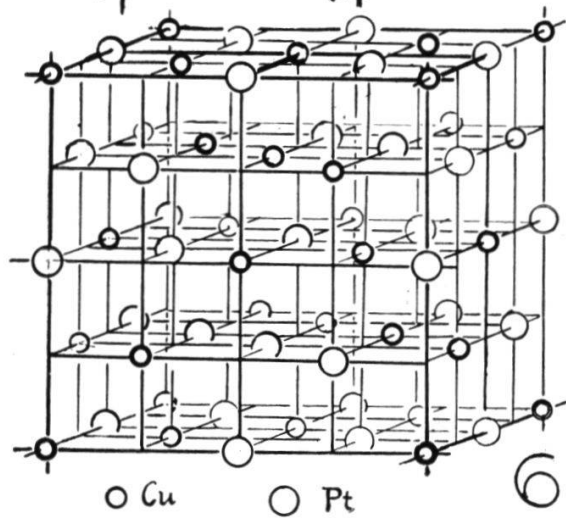
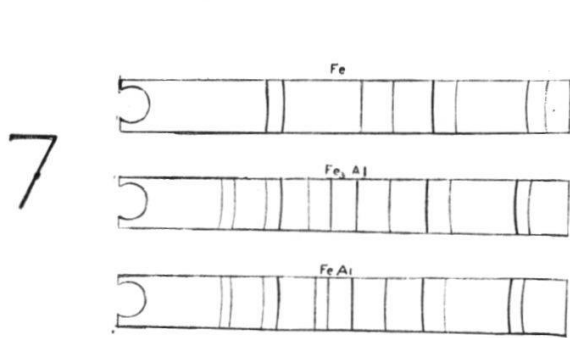
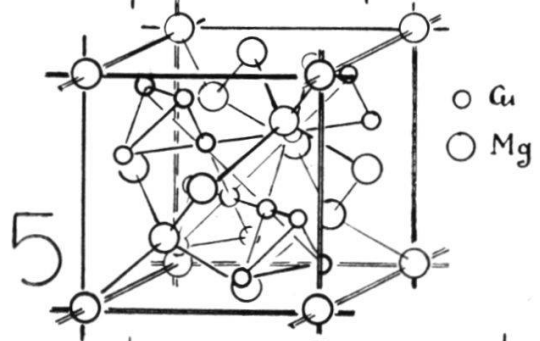
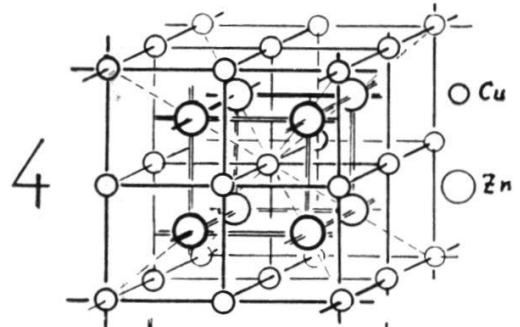
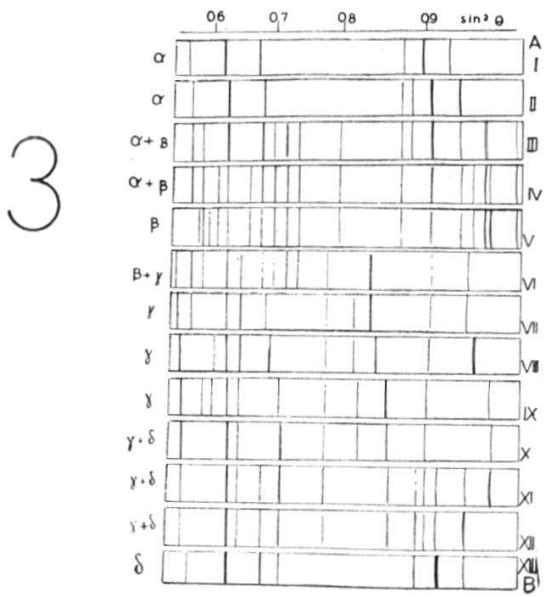
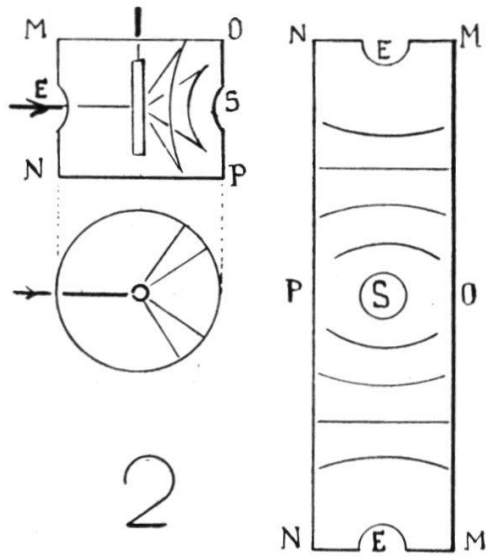
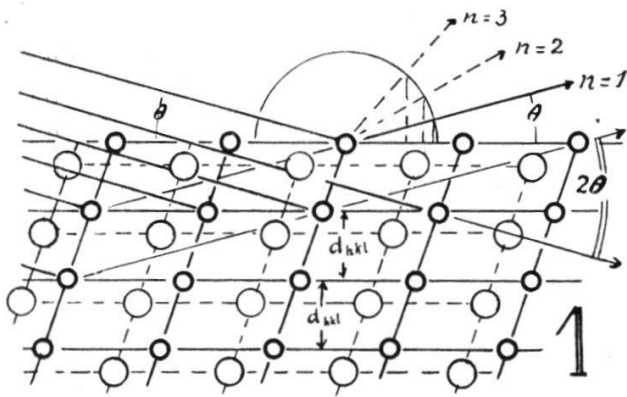
Le spectrogramme obtenu en recueillant sur la pellicule cylindrique l'ensemble des faisceaux diffractés fournit donc les éléments d'un calcul aboutissant à la reconstitution du réseau complexe formé par les atomes du métal ou de l'alliage irradié.

**Métaux.** La plupart des métaux constituent par cristallisation des modèles de structures très simples. Les plus fréquents sont ceux où chaque atome est entouré de 12 autres équidistants. On se rappelle [5]<sup>1</sup> que de tels assemblages réalisent la compacité maxima. Leur symétrie est cubique dans

Cu Ag Au Al Pb Ni Co -  $\alpha$  Fe -  $\gamma$  Pd Pt, etc.,

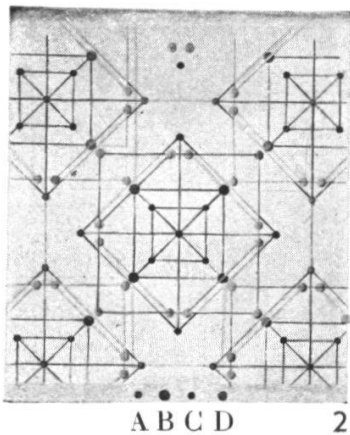
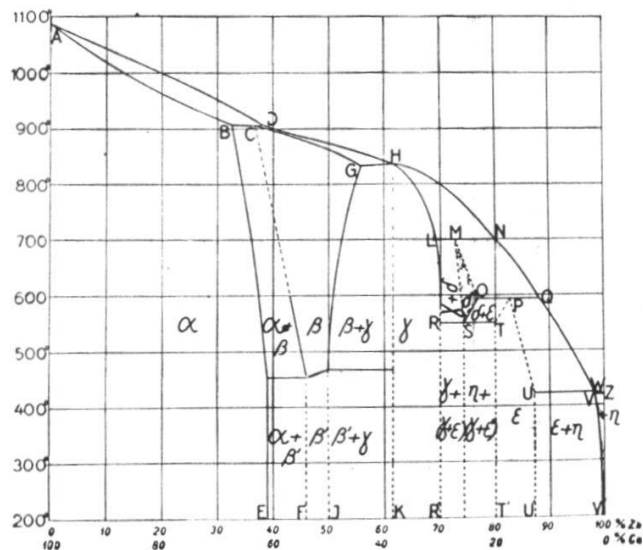
<sup>1</sup> Les chiffres entre [] renvoient à la liste bibliographique placée à la fin de ce travail.

PLANCHE I



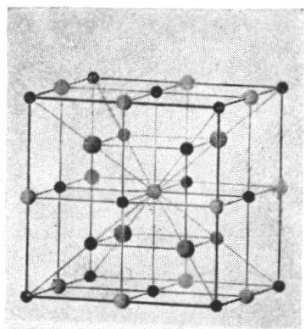
## PLANCHE II

Système Cu-Zn



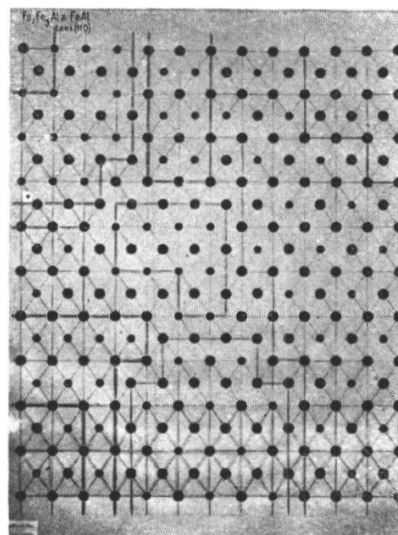
ABCD

2



A B C D

3



4

## PLANCHE I

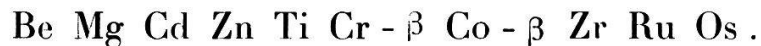
1. Réflexion apparente et déviation d'un faisceau de rayons X par un réseau complexe.
2. Schéma d'appareil pour l'obtention des spectrogrammes.
3. Spectrogrammes d'une série d'alliages analogues aux laitons.
4. Structure atomique de CuZn.
5. Structure atomique de Cu<sub>2</sub>Mg.
6. Structure atomique de CuPt.
7. Spectrogrammes de Fe, Fe<sub>3</sub>Al et FeAl.

## PLANCHE II

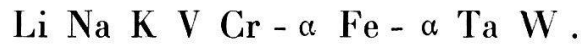
1. Diagramme d'états du système Cu-Zn.
2. Structure des phases  $\beta$  : Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>, Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>, etc.
3. Structure atomique de Fe, Fe<sub>3</sub>Al et FeAl.
4. Remplacement progressif de Fe par Al dans le réseau cubique centré (coupe diagonale), gros points: Fe, petits points: Al.



où chaque cellule élémentaire est un cube à faces centrées; elle est hexagonale dans



Le modèle du cube centré, où chaque atome en coordonne 8 autres équidistants, se rencontre dans



Les éléments cités deux fois dans les séries précédentes sont doués de polymorphisme, c'est-à-dire de l'aptitude à constituer, à diverses températures, des groupements atomiques de modèles différents. Cette propriété se retrouve notamment dans le manganèse, dont la phase  $\alpha$  possède une structure aussi compliquée que les alliages  $\gamma$  décrits plus loin.

On ne peut assimiler ces assemblages d'atomes identiques en réseaux à de simples empilements de sphères égales: le fait que des métaux possédant des propriétés chimiques analogues adoptent ordinairement le même type de structure, que les éléments de valence élevée (Sn, As, Mn, S, I) réalisent des agencements beaucoup plus compliqués que les précédents suggère l'idée que les électrons de valence sont les facteurs décisifs dans le choix des structures possibles. D'ailleurs la cohésion de l'édifice atomique implique l'intervention des électrons.

La liaison hétéropolaire, qui unit des ions de signes opposés, comme dans  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{++} \text{O}^-$ ,  $\text{Ca}^{++} \text{S}^-$ , est un mécanisme qui n'intervient pas dans l'assemblage d'atomes identiques. La liaison dite homopolaire par électrons accouplés et rattachés aux atomes qu'ils enchainent est bien réalisée dans certains corps simples (diamant, soufre), mais elle est incompatible avec certaines propriétés des métaux telles que la conductibilité électrique et leur faculté d'émission thermoïonique. Les électrons doivent jouir d'une grande mobilité dans le réseau des métaux; il faut admettre qu'ils y constituent une sorte de « gaz dégénéré » baignant les atomes réduits à l'état d'ions positifs. La cohésion du métal serait donc assurée par l'ensemble des électrons prélevés sur chaque atome lors de son entrée dans l'association.

**Alliages binaires.** Considérons une gamme d'alliages obtenus par fusion d'un métal A, cuivre, argent ou or, avec un métal B, zinc, cadmium, zinc ou aluminium en proportions croissantes. Irradiés par les rayons X, ces composés fourniront une série de spectrogrammes tels que ceux de la fig. I, 3, où ils sont numérotés de I à XIII. Leur analyse permet d'identifier les pha-

ses cristallines présentes dans chaque alliage et d'en déchiffrer la structure. Comme ces composés sont identiques ou strictement comparables aux laitons, il sera utile de suivre le commentaire de la fig. I, 3 sans perdre de vue le diagramme II, 1.

Spectrogrammes I et II. — Ils renferment des raies que l'analyse et le calcul identifient à celles que produit par diffraction un réseau cubique à faces centrées: celui du métal A. L'addition de métal B provoque un déplacement de toutes ces raies vers la droite, ce qui signifie, en vertu de la formule (1), que la structure de la phase initiale A est restée la même, mais que l'écartement  $d_{hkl}$  des plans réticulaires a varié. L'entrée d'atomes étrangers en faible proportion dans le réseau de A n'en altère donc pas la structure; il en modifie seulement les dimensions. Les cristaux purs de métal A et les cristaux mixtes où B entre en solution solide constituent une phase unique désignée par  $\alpha$ .

III et IV. — Le réseau de A cesse d'augmenter; il est saturé d'atomes étrangers B. Des raies nouvelles apparaissent dans le spectrogramme, indiquant que certains plans réticulaires spécialement chargés d'atomes B déterminent un réseau nouveau; une combinaison chimique, une phase nouvelle  $\beta$  a pris naissance; elle se développe au détriment de la phase  $\alpha$ , dont les raies s'effacent à mesure que la proportion de B augmente et que les raies de  $\beta$  s'affermissent. La fixité de l'emplacement des raies des deux phases indique la constance de leur composition: leurs proportions relatives seules varient.

V. — La phase  $\beta$  forme la totalité de l'alliage.

VI. — Une dose plus forte du métal B fait apparaître une troisième phase  $\gamma$  à côté de  $\beta$ , qui ne constitue déjà plus qu'une faible partie de l'alliage.

Les commentaires des spectrogrammes suivants se calquent exactement sur les précédents. Ils peuvent se résumer en quelques propositions:

a) chaque phase est caractérisée par un spectrogramme particulier formé d'un ensemble de raies distinctes de celles que fournissent les phases voisines et correspondant à une répartition définie de la matière dans un réseau qui lui est propre;

b) une phase  $A_p B_q$  étant constituée, l'addition de nouvelles quantités de B provoque, sans modification de structure, une déformation du réseau jusqu'à ce que celui-ci soit saturé de métal étranger; à partir du moment où l'espace disponible pour les nouveaux atomes est entièrement occupé, une nouvelle phase se constitue à côté de la première; un apport supplémentaire



de B ne fait pas varier les dimensions du réseau aussi longtemps qu'il y a deux phases en présence.

*Structure de la phase  $\beta$ .* On a déjà vu que, dans la série des laitons, cette phase avait pour prototype le composé CuZn; le spectrogramme montre qu'il est cubique et que la cellule élémentaire, dont la répétition indéfinie engendre tout le réseau, renferme une molécule (fig. I, 4). L'atome Cu est au centre du cube; il est entouré de 8 atomes Zn placés aux sommets, qui sont communs à 8 cubes adjacents. Dans ces conditions, chaque Zn est entouré de 8 Cu, de sorte qu'on peut dire aussi bien que les Zn sont aux centres des cubes dont les Cu occupent les sommets. La structure de CuZn est donc nettement distincte de celle des métaux composants, puisque Zn est hexagonal et Cu cubique à faces centrées. Les propriétés physiques (dureté, conductibilité, etc.) de cette combinaison sont, comme à l'ordinaire, bien différentes de celles des éléments dont elle est issue. Peut-être est-il plus prudent de dire qu'elles présentent des particularités que nous ne savons pas encore déduire de celles des atomes constituants.

Le fait que les phases qui forment la totalité de certains alliages de composition définie présentent des structures d'un type particulier est illustré par des exemples pris en dehors du système CuZn. Considérons  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  (fig. I, 5). En se rappelant [5] que le réseau cubique à faces centrées du cuivre pur se ramène à un assemblage de tétraèdres, on voit que  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  peut être décrit comme un réseau de cuivre où la moitié des tétraèdres est supprimée, les atomes Mg prenant la place des tétraèdres disparus.

*Surstructures.* — Le composé CuPt (fig. I, 6) est aussi un produit de substitution; ce sont des atomes de platine qui ont remplacé la moitié des atomes de cuivre dans un réseau de ce métal. Mais la substitution porte sur des atomes occupant dans le cube élémentaire à faces centrées des places qui ne sont pas toutes équivalentes au point de vue géométrique. Il en résulte que la garniture mixte de ce cube ne forme plus qu'une partie du motif dont la répétition périodique reproduit tout le réseau de l'alliage: la périodicité nouvelle s'étend alors à un volume embrassant 8 cubes anciens et renfermant au total  $8 \times 4 = 32$  atomes. Comparée à celle du cuivre pur, la nouvelle structure est d'ordre supérieur (Ueberstruktur); son réseau est un surréseau (superlattice). Le spectrogramme fourni par les rayons X sera celui du cuivre surchargé de lignes accusant la présence du surréseau.

D'autres surstructures résultent de l'intercalation d'atomes B

dans les lacunes d'un réseau A; si les lacunes occupées ne sont pas toutes équivalentes, ou si les places occupées par B ne sont pas toutes les lacunes équivalentes, le nouveau motif  $A_m B_n$  prendra des dimensions linéaires 2, 3, 4... fois plus grandes, occupant un volume 8, 27, 64... fois plus étendu que la cellule élémentaire du réseau A.

*Structure des phases  $\gamma$ .* Le type  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  offre l'exemple d'une cellule cubique géante renfermant 52 atomes, soit 20 Cu et 32 Zn (fig. II, 2). Aucun de ces nombres n'est compatible avec la symétrie cubique. Mais

$$52 \text{ atomes} = 54 \text{ at.} - 2 \text{ at.} = 2 \text{ at. par cellule} \times 3^3 \text{ cellules} - 2 \text{ at.}$$

La substitution partielle du cuivre au zinc dans CuZn, dont chaque cellule cubique renfermait 2 atomes, aurait permis de loger 54 atomes dans un cube d'arête trois fois plus grande que celle de la phase  $\beta$  si les atomes Zn n'avaient pas réclamé plus d'espace que les Cu. Le manque de place conduit à éliminer 2 atomes sur 54. Mais en se mettant à l'aise dans ce grand cube légèrement évacué, les 52 atomes restants en altèrent la symétrie; sacrifiant l'esthétique à la commodité, ils vont occuper des points qui ne sont plus équivalents, mais répartis en 4 catégories, A, B, C et D. Les 8 emplacements A et les 8 B se trouvent sur les diagonales du grand cube; les 12 places C sont sur ses faces, et les 24 places D, dans ses plans diagonaux.

Les 20 Cu occupent les 8 places A et les 12 places C.

Les 32 Zn occupent les 8 places B et les 24 places D.

Ce cas n'est pas le plus compliqué que l'on connaisse: il existe des alliages où la périodicité embrasse des groupes de 416 et même de 532 atomes. La phase  $\gamma$  à 52 atomes apparaît dans les systèmes analogues à Cu-Zn: Cu-Cd, Ag-Zn, Au-Cd, Cu-Al. Dans ce dernier cas, la phase  $\gamma$  a pour composition  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ , de sorte que la répartition des atomes s'établit comme suit:

Les 36 Cu occupent les 12 places C et les 24 places D.

Les 16 Al occupent les 8 places A et les 8 places B.

On pourrait s'attendre à trouver dans  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  la même répartition que dans  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ . Il n'en est rien: Cu occupe les 8 places A, les 8 places B et 4 places C; Cd occupe les 8 postes C disponibles et les 24 places D.

De ces faits se dégagent les conclusions suivantes: dans les phases  $\gamma$  les atomes sont en nombre fixe; les places qui leur sont réservées sont bien localisées, mais la répartition des atomes d'espèces différentes entre ces places n'a rien de pré-

destiné; elle échappe aux obligations d'une distribution symétrique. Il en est ici comme dans une salle de spectacle où les places, bien que fixes, ne déterminent pas le sexe de l'occupant.

Les phases  $\gamma$  présentent une autre singularité, relative au nombre d'électrons de liaison apportés à la communauté par les atomes qui y sont admis: le rapport El./At. du nombre de ces électrons à celui des atomes mis à contribution a une valeur fixe.

$$\text{Dans Cu}_5\text{Cd}_8 \text{ et } \text{Cu}_5\text{Zn}_8 \quad \text{El./At.} = \frac{5 \times 1 + 8 \times 2}{5 + 8} = \frac{21}{13} = \frac{42}{26}$$

$$\text{Dans Cu}_9\text{Al}_4 \quad \text{El./At.} = \frac{9 \times 1 + 4 \times 3}{9 + 4} = \frac{21}{13} = \frac{42}{26}$$

$$\text{Dans Cu}_{31}\text{Sn}_8 \quad \text{El./At.} = \frac{31 \times 1 + 8 \times 4}{31 + 8} = \frac{63}{39} = \frac{21}{13} = \frac{42}{26}$$

A vrai dire, la fixité du rapport El./At. ne se manifeste pas seulement dans les phases  $\gamma$ , mais aussi dans les phases  $\beta$ :

$$\text{Cu Zn, Cu}_3\text{Al, Cu}_5\text{Sn} \quad \text{El./At.} = 3/2 = 21/14 = 42/28$$

et dans les phases  $\varepsilon$  hexagonales :

$$\text{CuZn}_3, \text{Cu}_3\text{Sn, AgCd}_3, \text{Au}_5\text{Al}_3 \quad \text{El./At.} = 7/4 = 21/12 = 42/24.$$

L'ensemble des constatations relatives au rapport El./At. forme l'énoncé de la loi de Hume-Rothery. Lorsqu'on cherche à l'appliquer aux alliages comprenant un métal « de transition » (Fe, Co, Ni, Os, Ir, Pt...), on est obligé d'attribuer à celui-ci la valence *zéro*. Ainsi

$$\text{pour les phases } \beta \text{ AlFe, AlNi, AlCo, El./At.} = 3/2 = \frac{3 + 0}{2}$$

$$\text{pour les phases } \gamma \text{ Zn}_{21}\text{Fe}_5, \text{Zn}_{21}\text{Pt}_5, \text{El./At.} = 21/13 = \frac{21 \times 2 + 5 \times 0}{21 + 5}$$

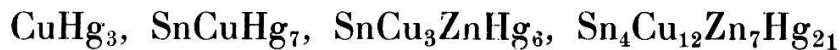
Toutefois, si le métal de transition prédomine dans l'alliage, il ne peut se dispenser de fournir à l'association qui l'accueille moins d'un électron de liaison par atome admis. Ainsi

$$\text{dans SnFe}_5 \quad \text{El./At.} = \frac{1 \times 4 + 5 \times 1}{1 + 5} = \frac{9}{6} = \frac{3}{2}$$

Cette incertitude sur le nombre d'électrons de liaison à attribuer à un nombre défini d'atomes montre que la loi de Hume-Rothery n'exprime qu'une vérité partielle et qu'elle at-

tend encore son expression définitive. Jones [8], partant de notions de mécanique quantique, tente de l'asseoir sur une base rationnelle: il calcule que le nombre des électrons qui assurent la liaison entre les 52 atomes du laiton  $\gamma$  doit être compris entre 80 et 90, la loi empirique indiquant 84.

On vient de constater, en somme, que le nombre des atomes liés par 42 électrons est 28 dans les phases  $\beta$ , 26 dans les phases  $\gamma$  et 24 dans les phases  $\varepsilon$ . Mis sous cette forme plus souple, l'énoncé de la loi de Hume-Rothery se prête aux extensions suggérées par les recherches de Russell [10] sur les alliages ternaires et quaternaires. La variabilité du nombre des atomes associés à un nombre fixe d'électrons, — caractère essentiel des alliages suivant cet auteur, — ressort bien, en effet, de l'examen de la série des dérivés de substitution de  $\text{CuHg}_3$  :



où le nombre des atomes associés à 21 électrons de valence passe de 12 à 11; ou encore de la série



Mais la variation du rapport  $\text{El./At.}$  est ici la conséquence de la substitution de l'étain quadrivalent au mercure bivalent, et les considérations de Russel font abstraction de la structure cristalline propre à chaque phase.

**Structure des cristaux mixtes.** — La répartition des atomes formant  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  et  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  entre les 52 postes A, B, C et D qui leur sont destinés n'offre pas de difficulté. Par contre, les 20 atomes Cu et les 32 Cd qui leur sont associés dans  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  ne se laissent pas attribuer des postes classés en 2 groupes: l'arrangement en (A + C) et (B + D) ne leur convient pas mieux que (B + C) et (A + D). Or le spectrogramme de cet alliage ne contient que les raies des phases  $\gamma$  sans indication de surstructure. Alors ne faut-il pas admettre que les atomes de 2 espèces qui se partagent les places C y sont distribués *au hasard*? Ne doit-il pas en être de même, à plus forte raison, dans les alliages  $\gamma$  de composition voisine,  $\text{Cu}_{19}\text{Cd}_{33}$  et  $\text{Cu}_{21}\text{Cd}_{31}$ , par exemple?

Dans le même ordre d'idées, la persistance de l'unique phase  $\alpha$  dans les laitons renfermant moins de 35 % de Zn n'accuse-t-elle pas une répartition désordonnée des atomes Zn dans le réseau cubique à faces centrées, puisque, dans le cas contraire et jamais réalisé dans les alliages recuits à basse température, toute régularité dans la substitution du Zn au Cu

se marquerait dans les spectrogrammes par des lignes de sur-structure?

Cependant, l'apparition brusque d'une phase  $\beta$  nettement constituée à côté de  $\alpha$  dans les laitons à 40 % de Zn fait soupçonner que cette distribution « au hasard » n'est pas entièrement fortuite et que, si elle nous semble telle, c'est parce que nous acceptons sans contrôle suffisant les données d'une statistique grossière.

Pour nous en convaincre, cherchons à interpréter sous le contrôle de la critique les spectrogrammes fournis par 3 phases du système Fe - Al (fig. I, 7). La persistance des raies du Fe -  $\alpha$  dans les 3 spectrogrammes indique que le cube centré est un élément de structure commun aux 3 phases Fe, Fe<sub>3</sub>Al et FeAl. En effet, assemblons 8 cubes centrés en un grand cube renfermant 16 postes pour atomes que nous répartirons de la manière suivante (fig. II, 3):

- 4 postes A aux sommets et aux centres des faces du grand cube;
- 4 » B au centre et au milieu des arêtes du grand cube;
- 4 » C aux centres de 4 des petits cubes;
- 4 » D aux centres des 4 petits cubes alternant avec les précédents.

Si des atomes Fe garnissent tous les postes A, B, C et D, on a, évidemment, la structure du fer pur. Si Fe occupe A, B et C, ne laissant à Al que les places D, c'est Fe<sub>3</sub>Al qui se constitue. La conquête des postes C et D par l'aluminium parachève FeAl.

La fig. II, 4 représente la coupe diagonale d'un réseau cubique centré où les atomes Fe et Al semblent, à première vue, répartis au hasard. Examinons d'abord la partie droite de cette figure; elle suggère les considérations que voici :

Entre Fe et Fe<sub>3</sub>Al s'intercale une gamme de composés où Fe occupe les postes A, B et C et une partie des D. Les premiers Al substitués à Fe se logent n'importe où dans son réseau pourvu qu'ils y soient entourés de 8 Fe équidistants. Cette distribution au hasard persistera jusqu'à la composition renfermant 25 % d'Al dans les alliages trempés, où les atomes restent figés dans le désordre de leur agitation à haute température. Mais dans les alliages où l'opération du recuit a rendu aux atomes assez de liberté pour leur livrer accès aux places qui leur convenaient le mieux, les Al n'occuperont toutes les places D que s'ils sont en nombre suffisant. En proportion notablement inférieure au quart du nombre total, ils ne réaliseront la structure régulière Fe<sub>3</sub>Al que par endroits. Les îlots où elle est chose accomplie seront éparpillés dans une masse



où Fe domine. Les plans réticulaires successifs de cette masse inhomogène seront inégalement chargés de Fe et d'Al. Comme il en faut des milliers pour donner un faisceau secondaire d'intensité appréciable, les défauts de régularité dans le passage d'un plan au suivant seront si fréquents que la statistique établie par les rayons X n'enregistrera pas ces ébauches locales de sur-structure: elle n'accusera qu'un ensemble de plans réticulaires dont la charge moyenne est sensiblement uniforme, c'est-à-dire un réseau où les Al sont répartis au hasard.

De même (partie gauche de la fig. II, 4) dans les alliages recuits de composition intermédiaire entre  $\text{Fe}_3\text{Al}$  et  $\text{FeAl}$ , les îlots  $\text{FeAl}$  seront semés de façon quelconque dans une masse où la présence du fer en proportion supérieure à la moitié créera des irrégularités comparables à des « fautes de tricot ». L'ensemble agira sur un faisceau de rayons X comme une masse statistiquement homogène et l'interprétation brute de cette statistique risquera fort de n'être pas conforme à la réalité.

\* \* \*

Si l'exposé qui précède a réussi à mettre en évidence quelques-uns des principes qui gouvernent la métallographie moderne, à donner une image nette des phases cristallines qui constituent les alliages et un aperçu des questions que leur étude soulève, son but est atteint. Les lecteurs curieux d'approfondir ce sujet le trouveront développé plus largement dans les ouvrages consultés, dont la liste suit.

\* \* \*

L'auteur exprime sa vive gratitude à M. N. Oulianoff pour le précieux concours qu'il lui a prêté dans la préparation des figures qui illustrent le présent travail.

Lausanne, le 28 janvier 1935.

---

#### LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

1. J. D. BERNAL. — The problem of the metallic state. — *Trans. Faraday Soc.* 25, 1929.
2. W. H. BRAGG et W. L. BRAGG. — The crystalline state. Vol. I. London 1933.
3. W. L. BRAGG. — Structure of alloys. — *Nature* 131, 1933, pp. 749-753.



4. U. DEHLINGER. — Röntgenforschung in der Metallkunde. — *Ergebn. exakt. Naturw.* X, 1931.
  5. L. DÉVERIN. — Structures cristallines et géochimie. — *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.* 58, 1933, p. 35.
  6. P. P. EWALD et C. HERMANN. — Strukturbericht 1913-1928. — *Zeitsch. Krist.* Ergänzungsband 1931.
  7. GLOCKER. — Gitterbindungskräfte und Röntgenspektren. — *Naturwiss.* 20, 1932, p. 536.
  8. JONES. — Theory of alloys in the  $\gamma$ -phase. — *Proc. Roy. Soc.*, vol. A 144, 1934, p. 225.
  9. Referate, Bd. 1-5 (1928-1934). *Zeitschr. f. Krist.*
  10. A. S. RUSSELL. — Quaternary intermetallic compounds. — *Nature* 133, 1934, p. 217.
  11. E. SCHMIDT. — Ueber die Bedeutung der Röntgenstrahleninterferenzen für die Metallkunde. — *Naturwiss.* 20, 1932, p. 530.
  12. G. TAMMANN. — Zur Entwicklung der Metallkunde. — *Naturwiss.* 20, 1932, p. 1.
  13. H. WEISS. — La spectrographie des alliages par les rayons X. — *Bull. Soc. chim. Fr.* (4) 43, 1928, p. 697.
  14. WEERTS. — Umwandlungsvorgänge im  $\beta$ -Messing und  $\beta$ -Silber-Zink-Legierungen. — *Zeitschr. angew. Chem.* 45, 1932, pp. 549 et 576.
  15. A. F. WESTGREN et G. PHRAGMEN. — X-Ray studies on alloys. — *Trans. Faraday Soc.* 25, 1929, p. 379.
-