

## IV – Métallurgie du cuivre et de ses alliages

Côté cuivre:  
des températures plus hautes et de nombreux composés intermétalliques avec bon nombre de points eutectiques, péritectiques, eutectoïdes et péritectoïdes.

Phase	Composition [%pds Cu]	Phase	Composition [%pds Cu]
(Al)	0 à 5.65	(suite)	
$\theta$	52.5 à 53.7	$\delta$	77.4 à 78.3
$\eta_1$	70.0 à 72.2	$\gamma_0$	77.8 à 84
$\eta_2$	70.0 à 72.1	$\gamma_1$	79.7 à 84
$\zeta_1$	74.4 à 77.8	$\beta_0$	83.1 à 84.7
$\zeta_2$	74.4 à 75.2	$\beta$	85.0 à 91.5
$\varepsilon_1$	77.5 à 79.4	$\alpha_2$	88.5 à 89
$\varepsilon_2$	72.2 à 78.7	(Cu)	90.6 à 100

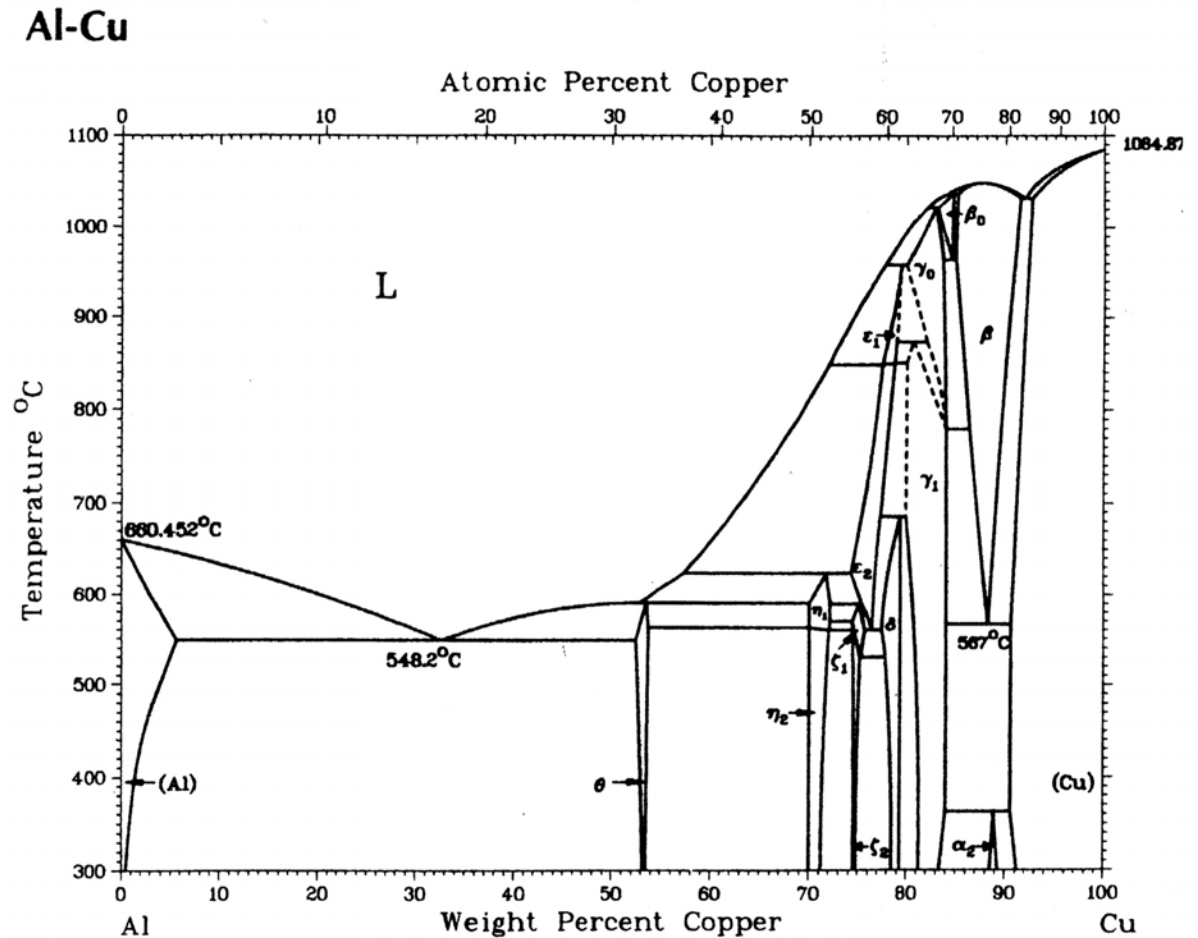


FIGURE II-11 – Diagramme de phase d'équilibre du système Al-Cu.  
Source: ASM International *Handbook online*, Vol. 3, 2011 ; J.L. Murray, 1985.

Un module d'Young plus élevé mais anisotrope:

Bien que cubique et donc de structure cristalline hautement symétrique, son module élastique (module de Young) peut varier avec l'orientation — là, il diffère de l'aluminium. En effet, si pour l'aluminium les variations des modules élastiques selon l'orientation sont faibles, pour le cuivre elles sont fortes. Selon la direction  $\langle 111 \rangle$ , le module d'Young d'un monocristal est  $E = 180 \text{ GPa}$ ; selon la direction  $\langle 110 \rangle$ , il devient  $E = 120 \text{ GPa}$ ; et selon la direction  $\langle 100 \rangle$  du monocristal, il devient  $E = 60 \text{ GPa}$ . Ainsi le module d'Young  $E$  d'un monocristal de cuivre, et donc sa déformation élastique à contrainte donnée, d'un monocristal de cuivre peut varier du simple au triple selon la direction de sollicitation.

Une densité bien plus élevée ( $8.93 \text{ vs. } 2.7 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$ )

Et comme nous l'avons vu un oxide bien moins stable que celui de l'aluminium

## Quelques points de contraste avec l'aluminium

Le cuivre et ses alliages ont des taux d'écroissage élevés

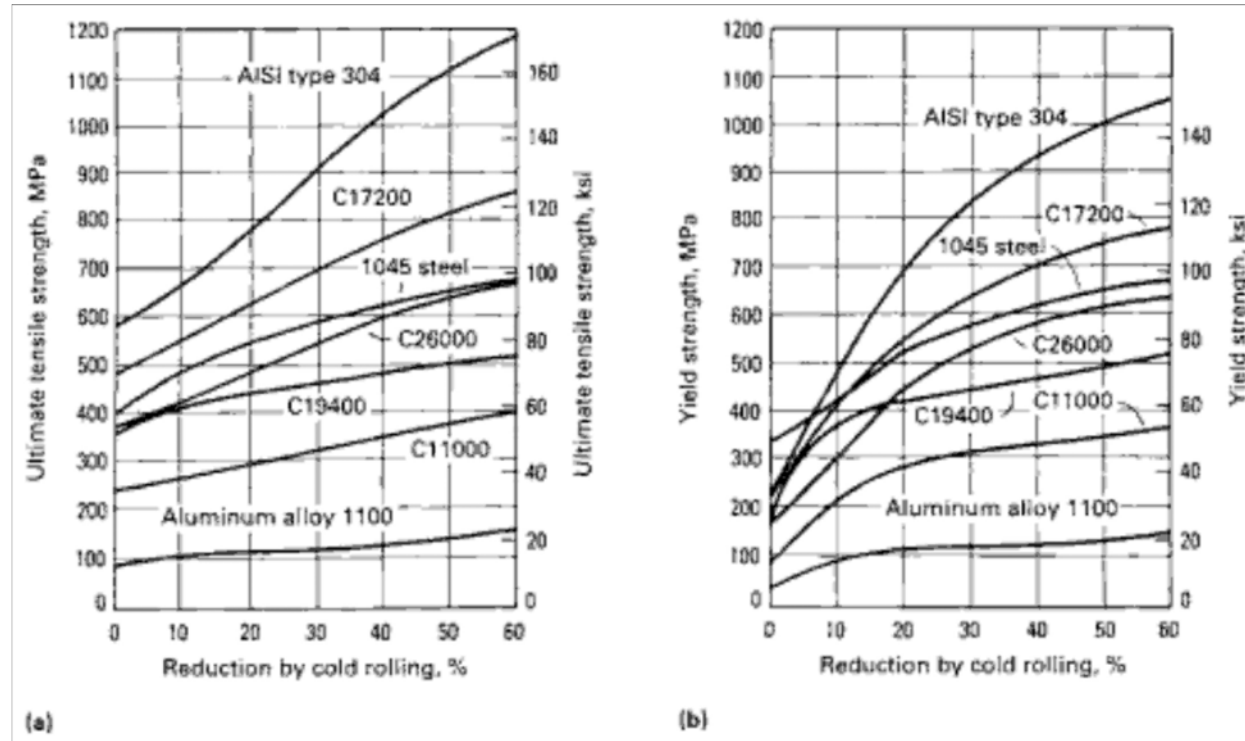


FIGURE III-1 – Écroissage des alliages de cuivre en comparaison avec l'acier (AISI 304 et 1045) et l'aluminium (1100) : (a) résistance mécanique ; (b) limite élastique.

Source: J.R. Davis, *ASM Desk Edition: Copper and copper alloys*, ASM International, 2002.

TABLE III-1 – Conductivité de différents métaux purs

Source: J.R. Davis, *ASM Desk Edition: Copper and copper alloys*, ASM International, 2002.

Métal	Conductivité électrique relative (cuivre = 100)	Conductivité thermique relative (cuivre = 100)
Argent	106	108
Cuivre	100	100
Or	72	76
Aluminium	62	56
Magnésium	39	41
Zinc	29	29
Nickel	25	15
Cadmium	23	24
Cobalt	18	17
Fer	17	17
Acier	13–17	13–17
Platine	16	18
Étain	15	17
Plomb	8	9
Antimoine	4.5	5

## EPFL Le cuivre conducteur

La conductivité électrique/thermique du cuivre est (parfois très) sensible aux éléments d'alliage

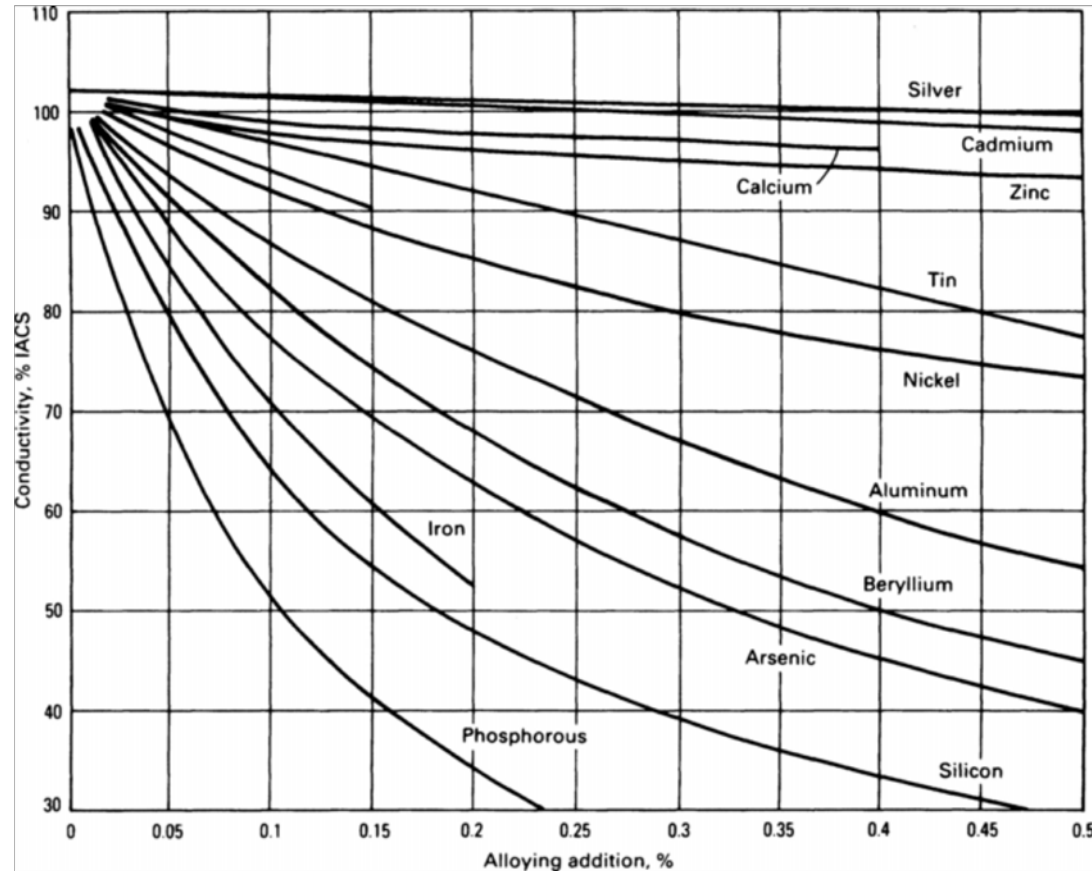


FIGURE III-8 – Conductivité du cuivre en fonction de la teneur de différents éléments d'alliage.  
Source: ASM International *Handbook online*, Vol. 15, 2009.

**EPFL** Le cuivre conducteur

Le cuivre liquide peut dissoudre de l'oxygène.

A teneur suffisamment élevée celui-ci solidifie sous forme de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , nommé *oxydule*.

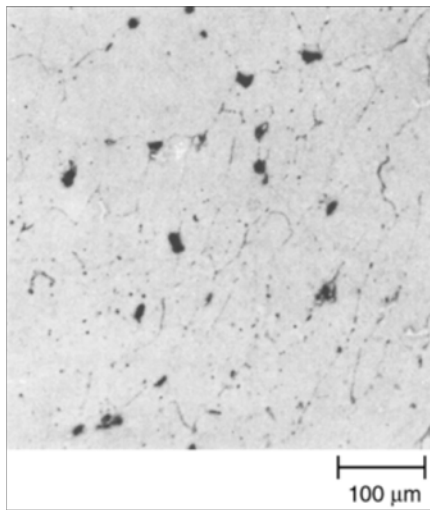
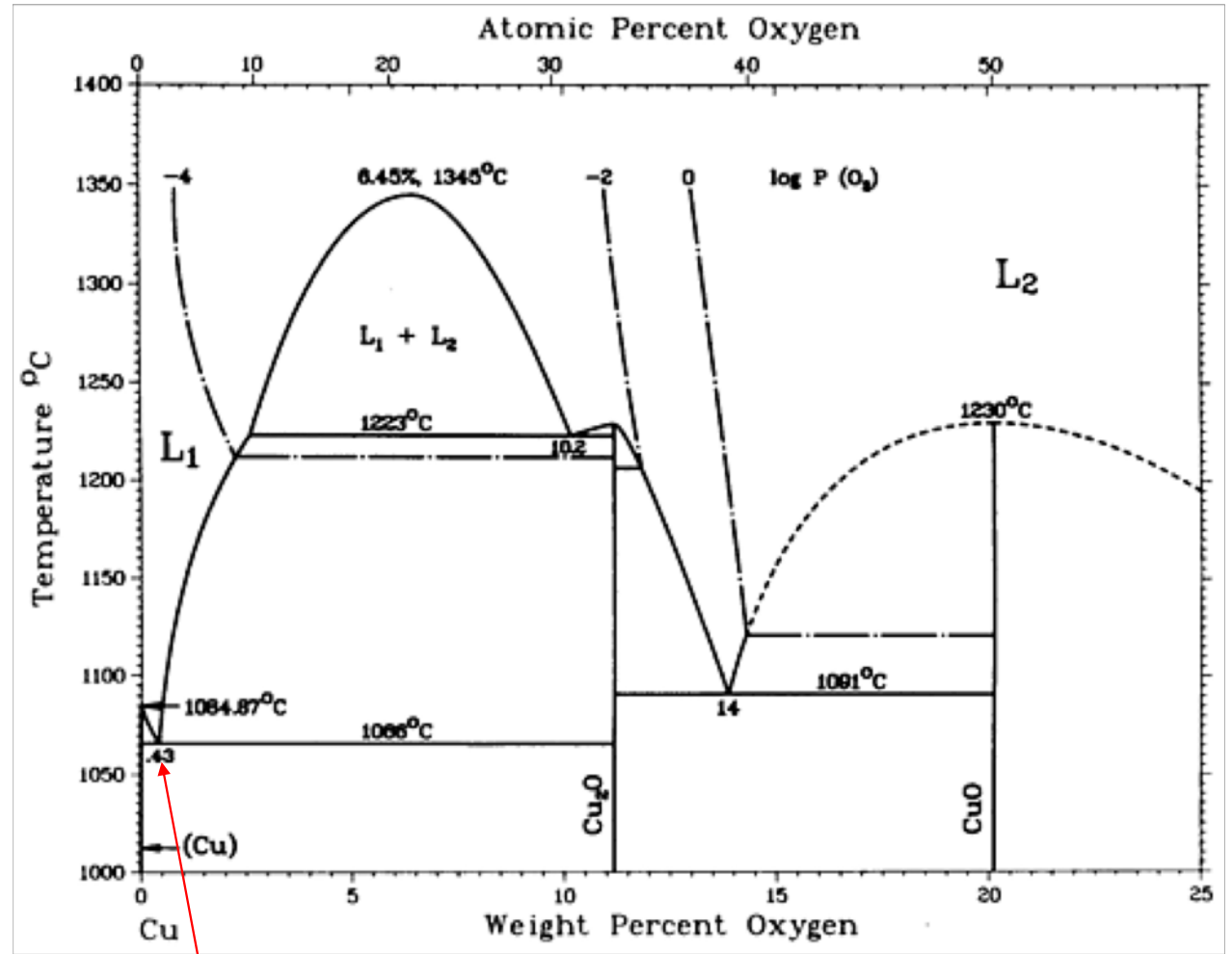


FIGURE III-11 – Microstructure d'un alliage Cu-O hypoeutectique (0.024% pds O). L'eutectique est sombre, les dendrites primaires de cuivre sont claires.  
Source: ASM International *Handbook online*, Vol. 9, 2005.

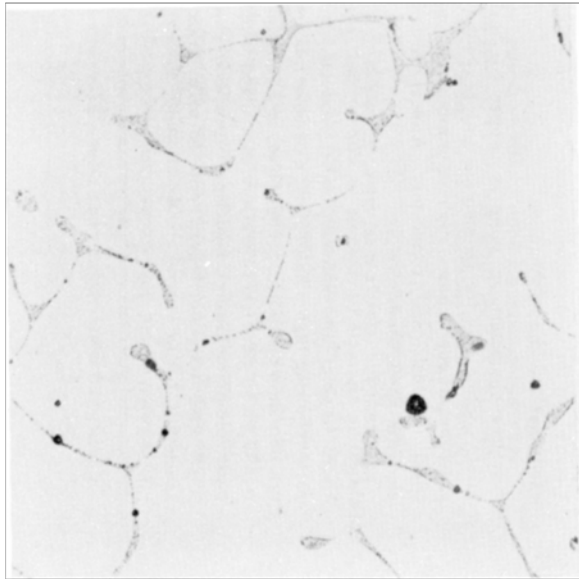


(a) Diagramme de phases du système Cu-O.

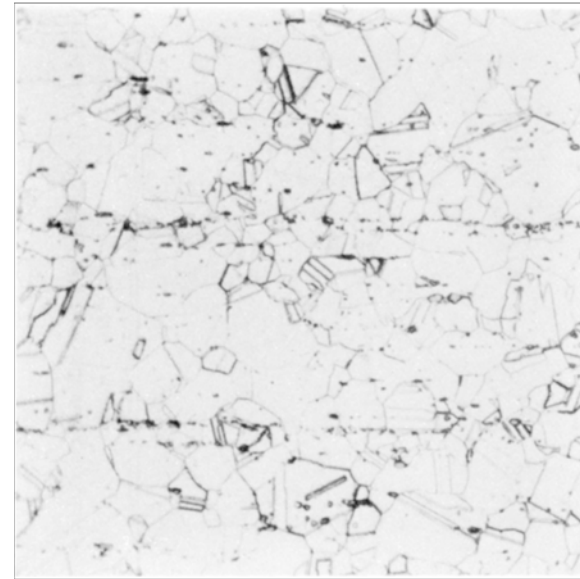
FIGURE III-9 – Diagramme de phase d'équilibre du système Cu-O.  
Source: ASM International *Handbook online*, Vol. 3, 2002 ; J.P. Neumann, 1984.

## EPFL Le cuivre conducteur

Or le cuivre ETP contient 0.02 à 0.05% pds d'oxygène; il contient donc du  $\text{Cu}_2\text{O}$ .



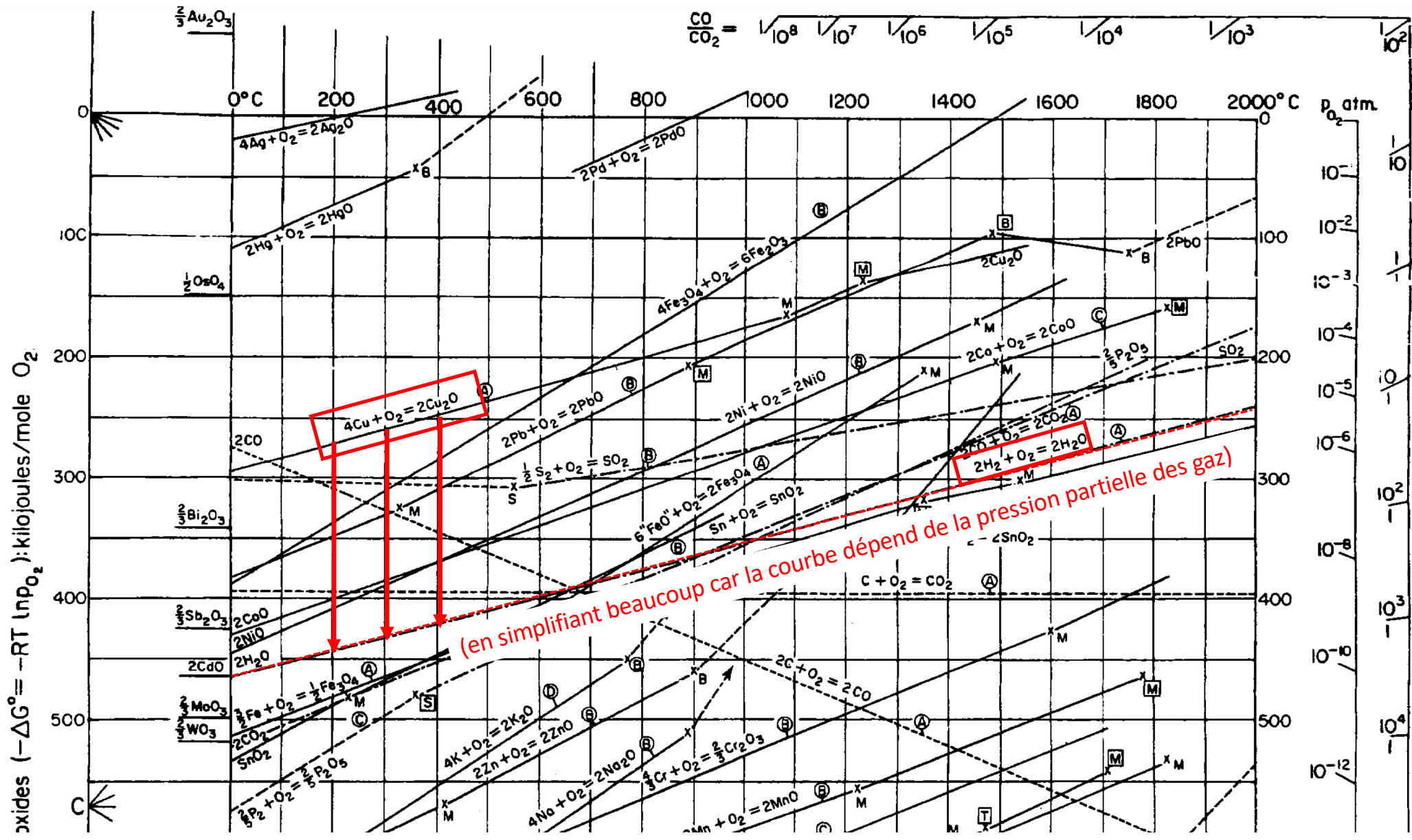
(a) Avant déformation.



(b) Après déformation.

FIGURE III-14 – Microstructure du cuivre ETP.

Source: W.F. Smith, *Structure and Properties of Engineering Alloys*, McGraw-Hill, USA, 1993.



## EPFL Le cuivre conducteur

Le cuivre ETP (pur à 99.9%) conduit bien mais si on le chauffe en présence d'hydrogène, ce dernier diffuse dans le métal, puis réduit l'oxydure ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), formant alors des bulles de vapeur d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  (= oxyde d'hydrogène) trop grosses pour diffuser rapidement, qui restent donc au sein du métal; c'est la "maladie de l'hydrogène" du cuivre.

Pour parer à cela on :

- allie le cuivre avec un élément dont l'oxyde est plus stable que  $\text{Cu}_2\text{O}$  (typiquement le phosphore): la conductivité de l'alliage chute alors si l'élément d'alliage est en solution solide; ou sinon on
- purifie le cuivre en atmosphère réductrice; pour en enlever l'oxygène: c'est le cuivre OFHC (oxygen-free high conductivity).

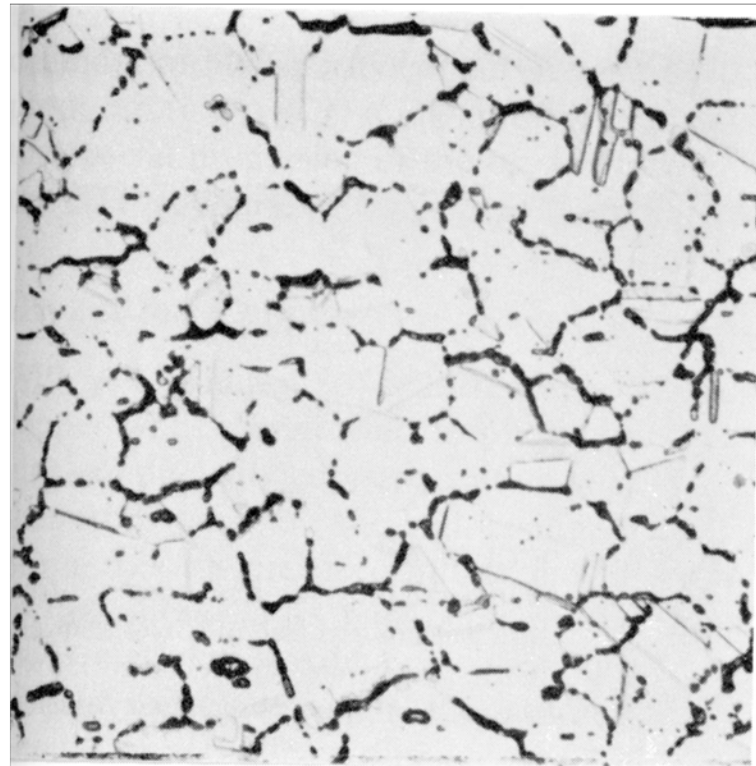


FIGURE III-15 – Cuivre ETP exposé à une atmosphère riche en hydrogène pendant 30min à 850 °C. Les pores sont visibles en noir.  
Source: W.F. Smith, *Structure and Properties of Engineering Alloys*, McGraw-Hill, USA, 1993.

## EPFL Le cuivre conducteur

Le cuivre utilisé comme conducteur est aussi parfois (légèrement) allié pour augmenter sa résistance mécanique:

Cu- 0.08%pds Ag (l'argent abaisse peu la conductivité et inhibe la recristallisation, ce qui est utile si le cuivre utilisé pour sa conductivité chauffe par effet joule);

Cu- $\approx$ 1% Cd, Cr, Zr, ou Cr+Zr: forment des précipités pour un durcissement structural; cela donne des alliages plus durs et résistant mieux à la température élevée que le cuivre pur.

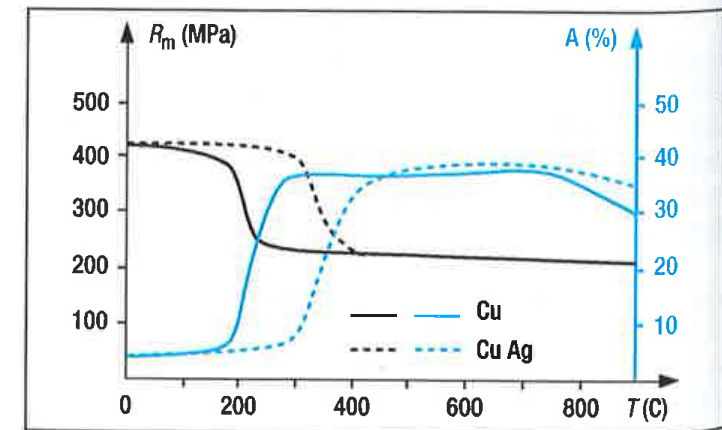


Fig. 3. Suivi de la recristallisation du cuivre et du cuivre-argent

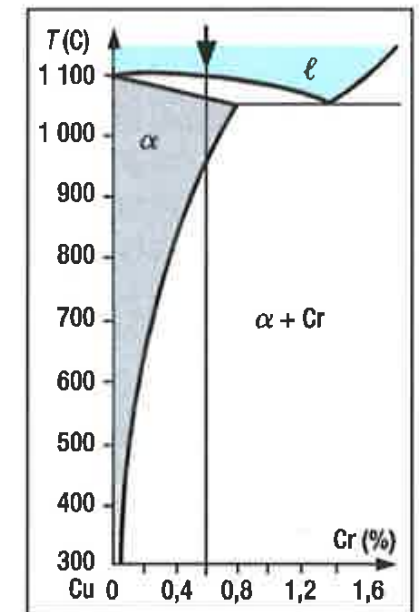


Fig. 4. Diagramme d'équilibre Cu-Cr

## EPFL Le cuivre plus fortement allié: les bronzes et laitons

Il existe toute une série d'alliages du cuivre avec un autre élément d'alliage prédominant:

- les **laitons** (brass): Cu + Zn
- Les **bronzes classiques à l'étain** (tin bronze): Cu + Sn
- Les **bronzes à l'arsenic** (arsenic bronze): Cu + As
- Les **bronzes à l'aluminium** (aluminum bronze): Cu + Al
- Les **bronzes au silicium** (silicon bronze): Cu + Si
- Les **bronzes "au phosphore"** (phosphorous bronze): Cu + Sn + P pour désoxyder

dont les diagrammes de phase ont les mêmes caractéristiques que la partie riche en Cu du diagramme Al-Cu:

- une solubilité relativement grande de l'élément d'alliage dans le cuivre;
- une cascade d'intermétalliques.

Regardons donc le laitons, tout en gardant à l'esprit que tous ces bronzes ont bon nombre de points communs avec celui-ci.

## Cu - Sn

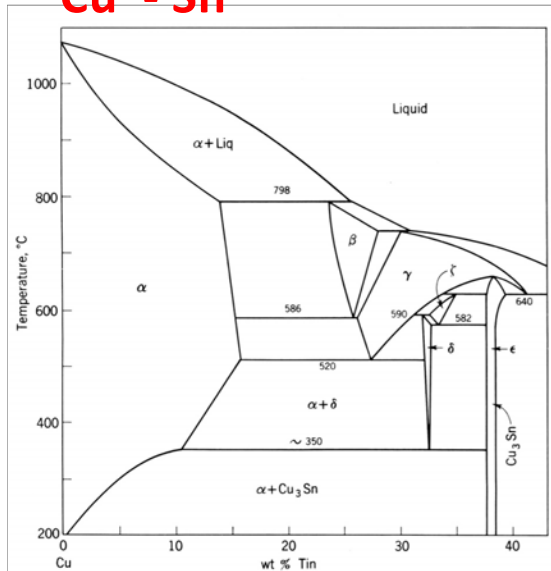


FIGURE III-36 – Diagramme de phase d'équilibre du système Cu-Sn pour les alliages riches en Cu. Source: R.M. Brick, A.W. Pense, R.B. Gordon, *Structure and Properties of Engineering Materials*, 4<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill, USA, 1977.

## Cu - Al

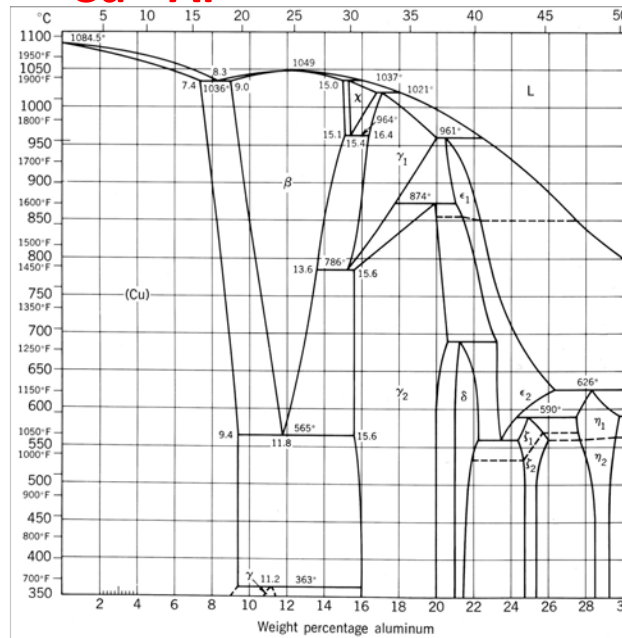


FIGURE III-40 – Diagramme de phase d'équilibre du système Cu-Al pour les alliages riches en Cu. Source: R.M. Brick, A.W. Pense, R.B. Gordon, *Structure and Properties of Engineering Materials*, 4<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill, USA, 1977.

## Cu - Si

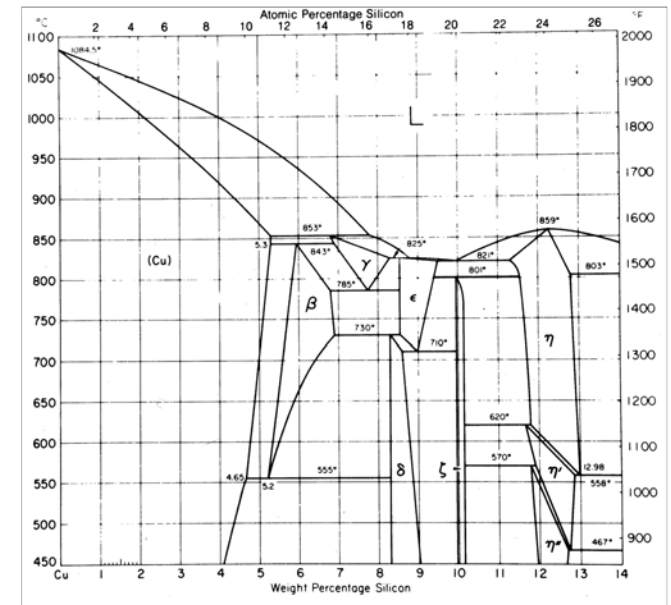
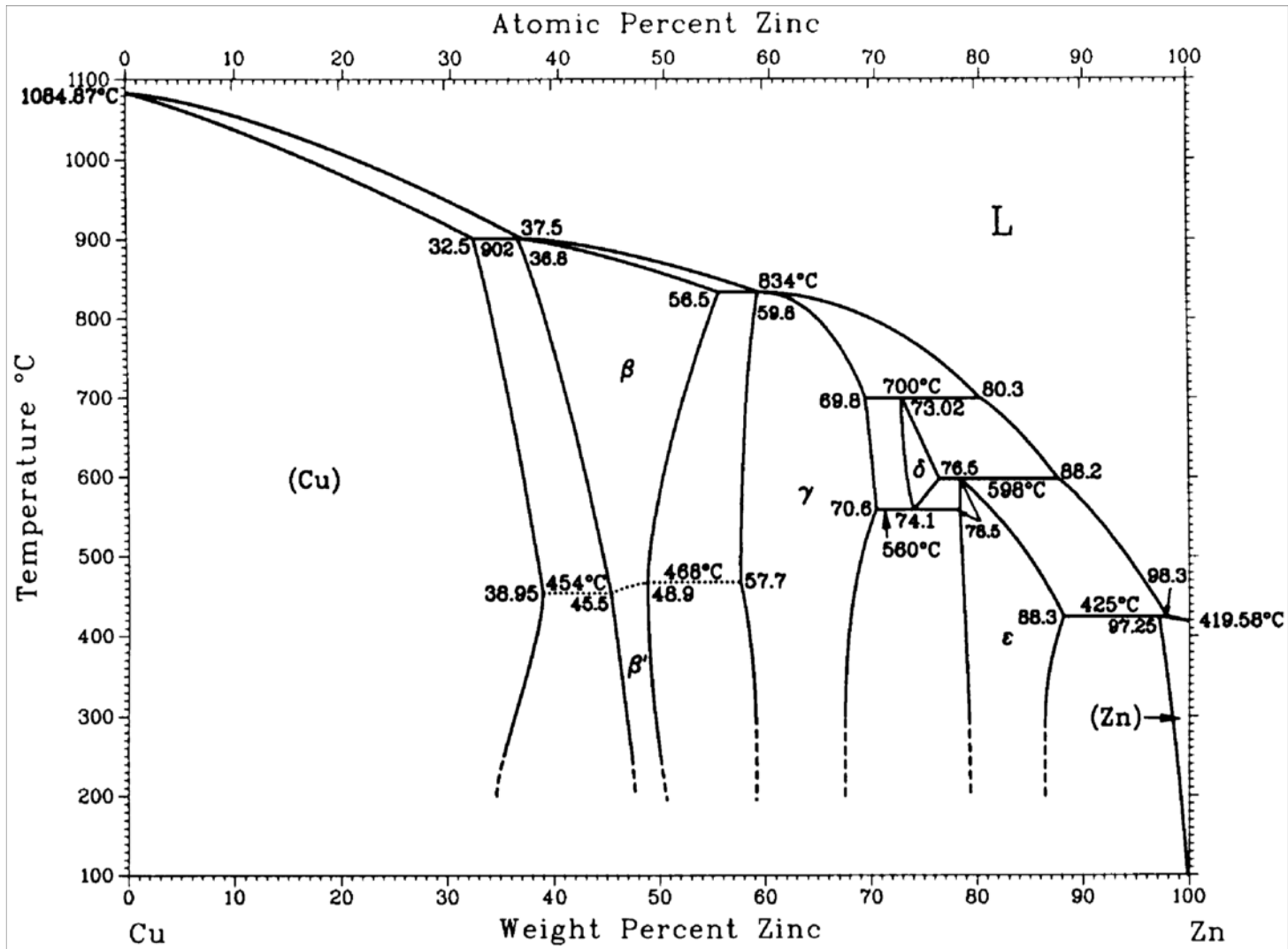


FIGURE III-43 – Diagramme de phase d'équilibre du système Cu-Si pour les alliages riches en Cu. Source: W.F. Smith, *Structure and Properties of Engineering Alloys*, McGraw-Hill, USA, 1993.

# Le cuivre plus fortement allié: les laitons (Cu-Zn)

Cu - Zn



# Le cuivre plus fortement allié: les laitons

La transition de  $\beta$  (désordonné) à  $\beta'$  (ordonné) est une transition désordre-ordre. Sa force motrice résulte de contributions additionnées de l'énergie interne (plus faible dans une structure ordonnée) et de l'entropie (plus élevée dans une structure désordonnée):

$$G = H - TS$$

avec

$$H_{\beta'} < H_{\beta}$$

$$S_{\beta'} < S_{\beta}$$

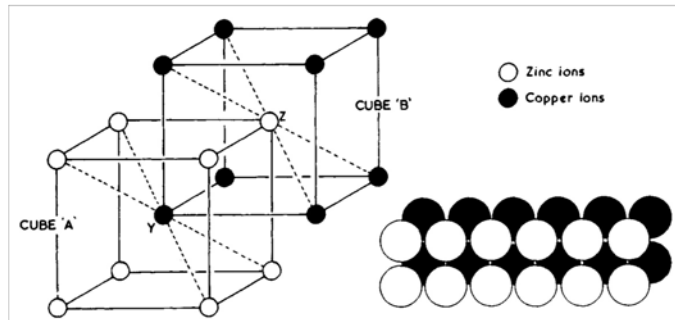


FIGURE III-23 – Structure cristallographique de laitons  $\beta'$ .  
Source: R.A. Higgins, *Engineering Metallurgy*, 6<sup>th</sup> Edition, Arnold, London, 1993.

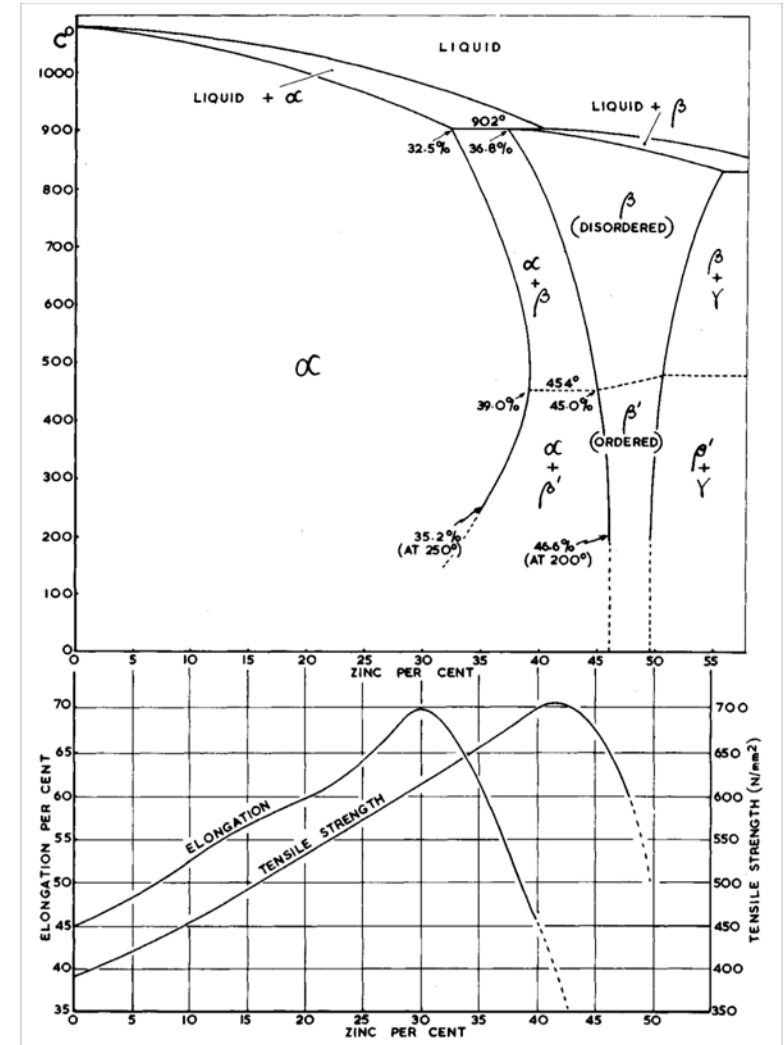


FIGURE III-24 – Propriétés des bronzes en fonction de la teneur en Zn  
Source: R.A. Higgins, *Engineering Metallurgy*, 6<sup>th</sup> Edition, Arnold, London, 1993.

## EPFL Le cuivre plus fortement allié: les laitons

On distingue les **laitons monophasés**, contenant de 0 à 30 %pds de Zn, de couleur allant de l'orange typique du cuivre au jaune (red brass; yellow brass): ils sont malléables, pouvant être mis en forme à froid (et donc écrouis), et sont durcis par le zinc en solution solide, ce d'autant plus qu'il altère le mouvement des dislocations pour rendre le changement de plan de glissement plus difficile (ce qui augmente l'intensité du blocage mutuel des dislocations)

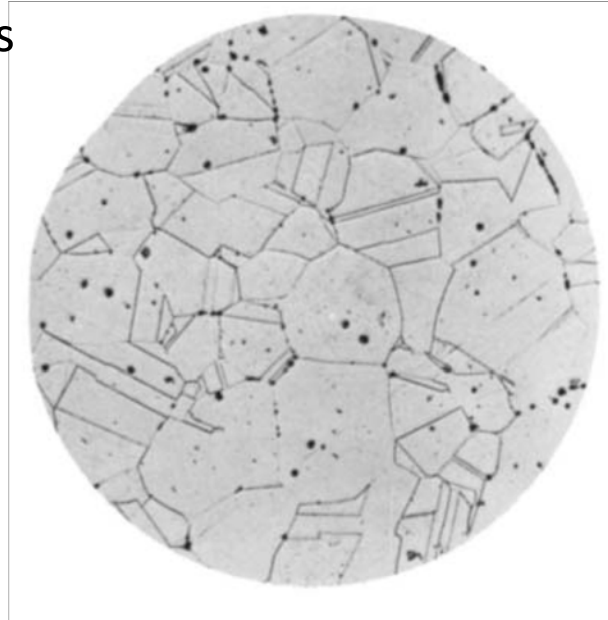
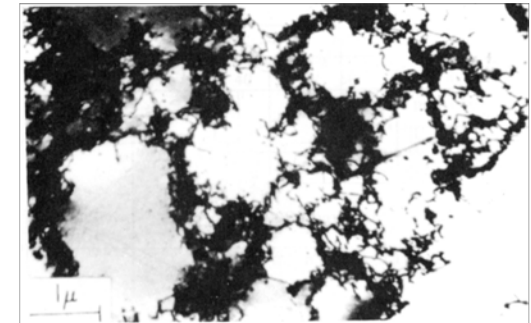


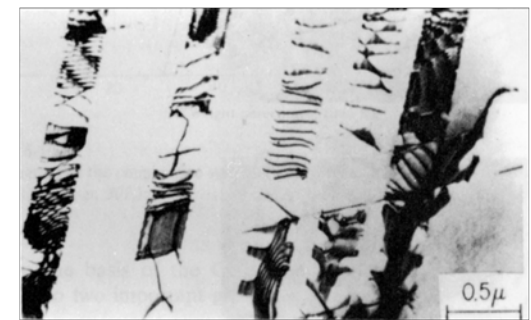
FIGURE III-26 – Maclage dans un laiton monophasé après extrusion et revenu.  
Source: R.A. Higgins, *Engineering Metallurgy*, 6<sup>th</sup> Edition, Arnold, London, 1993.



(a) Cuivre pur.



(b) Cu-15%pds Zn.



(c) Cu-37%pds Zn, les dislocations sont rétreintes à des plans bien définis.

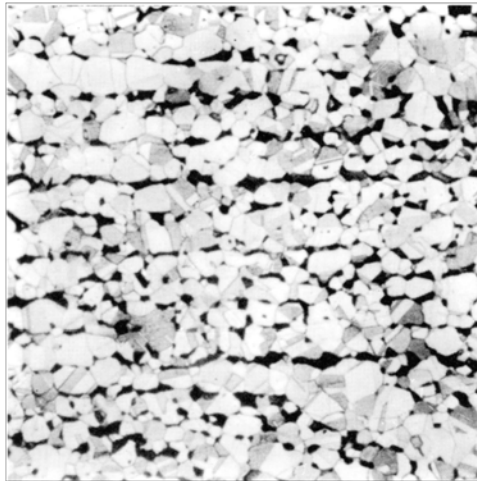
FIGURE III-27 – Déformation plastique de 5 à 10% dans des alliages à différentes teneurs en Zn.  
Source: W.F. Smith, *Structure and Properties of Engineering Alloys*, McGraw-Hill, USA, 1993.

Les **laitons biphasés** sont mis en forme à chaud, dans le domaine de température où ils sont monophasés  $\beta$ , car la phase  $\beta$  est ductile à chaud alors que  $\beta'$  est plus fragile.

Après ou pendant la déformation, lors du refroidissement la phase  $\alpha$  précipite, puis la phase  $\beta$  s'ordonne pour devenir  $\beta'$ .



(a) Avant déformation



(b) Après déformation

FIGURE III-29 – Microstructure d'un laiton biphasé 60-40 (Muntz metal).

En (a) la phase  $\alpha$  est foncée et la phase  $\beta'$  claire, en (b) la phase  $\alpha$  est claire, la phase  $\beta'$  foncée.

Source: W.F. Smith, *Structure and Properties of Engineering Alloys*, McGraw-Hill, USA, 1993.

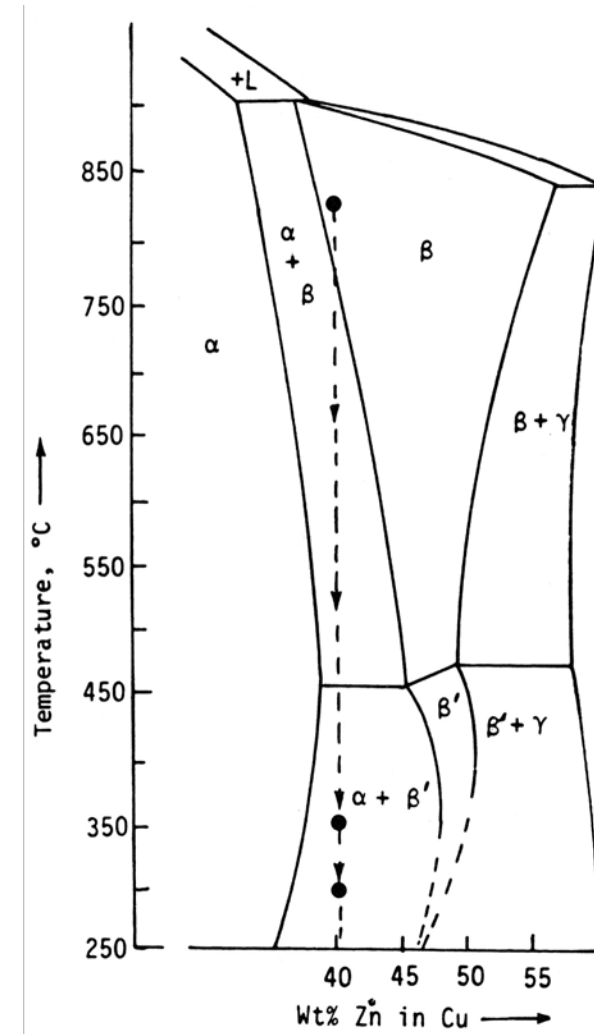


FIGURE III-28 – Diagramme de phase du système Cu-Zn autour de 40%pds de Zn.

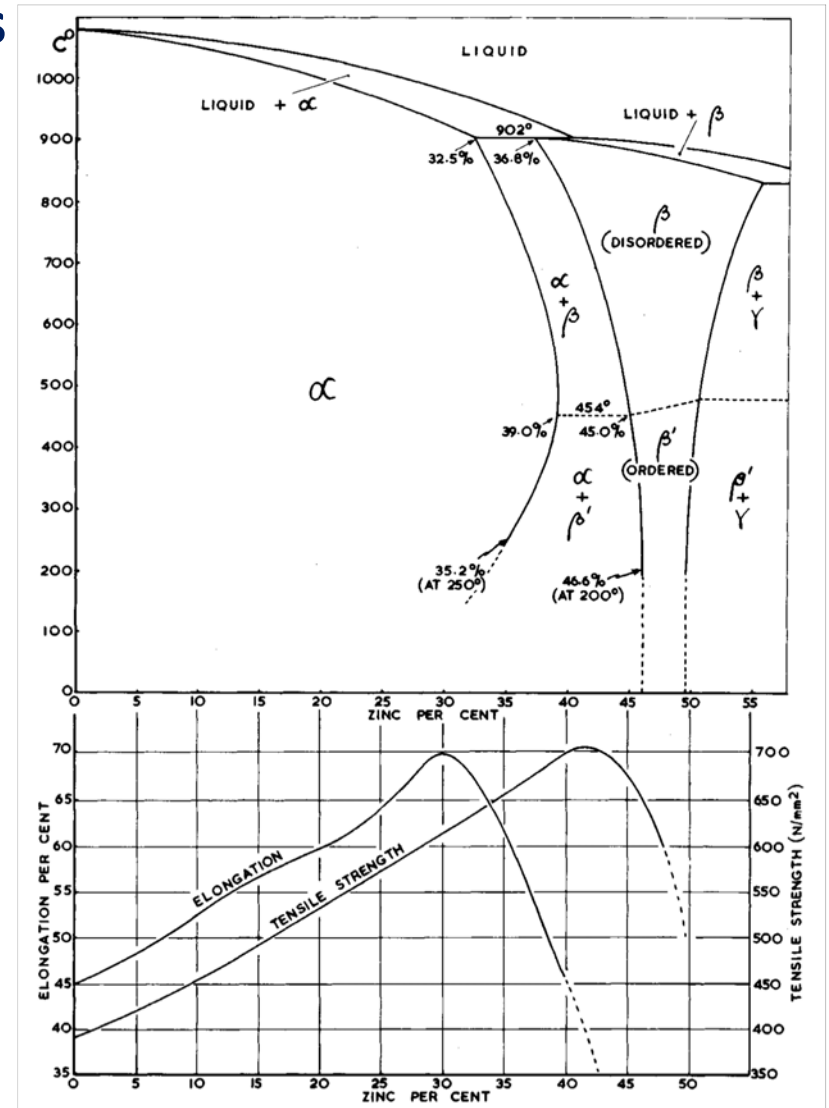
Source: W.F. Smith, *Structure and Properties of Engineering Alloys*, McGraw-Hill, USA, 1993.

## EPFL Le cuivre plus fortement allié: les laitons

La phase ordonnée  $\beta'$  est plus dure que la phase  $\alpha$ , mais moins ductile.

C'est pourquoi les laitons biphasés (aussi appelés *laitons déformables à chaud*; hot-working brass) ont des résistances mécaniques plus élevées mais une ductilité moindre que les laitons monophasés (aussi appelés *laitons déformables à froid*; cold-working brass).

Nous avons là un **quatrième mécanisme de durcissement** des métaux et alliages: la présence d'une seconde phase plus rigide et plus dure que la phase continue qui la contient (appelée souvent matrice).



Une phase plus rigide et plus dure que sa matrice porte en son sein une contrainte nettement plus élevée que la contrainte moyenne appliquée au matériau, faisant que la matrice porte, elle une contrainte inférieure à la moyenne.

Quand la matrice atteint sa limite d'élasticité, la contrainte de déformation du matériau dans son ensemble est augmentée sensiblement par la phase rigide et dure, par comparaison à celle de la matrice seule.

Cette forme de durcissement n'est pas exclusive aux métaux et alliages: elle est à la base des matériaux composites (renforcement d'une matrice moins résistante par un "renfort", comme les fibres de verre ou de carbone dans l'époxy).

### PARTICLE REINFORCEMENT OF DUCTILE MATRICES AGAINST PLASTIC FLOW AND CREEP

G. BAO,<sup>1</sup> J. W. HUTCHINSON<sup>2</sup> and R. M. McMEEKING<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Materials Department, University of California, Santa Barbara, CA 93106, <sup>2</sup>Division of Applied Sciences, Harvard University, Cambridge, MA 02138 and <sup>3</sup>Materials Department and Mechanical Engineering Department, University of California, Santa Barbara, CA 93106, U.S.A.

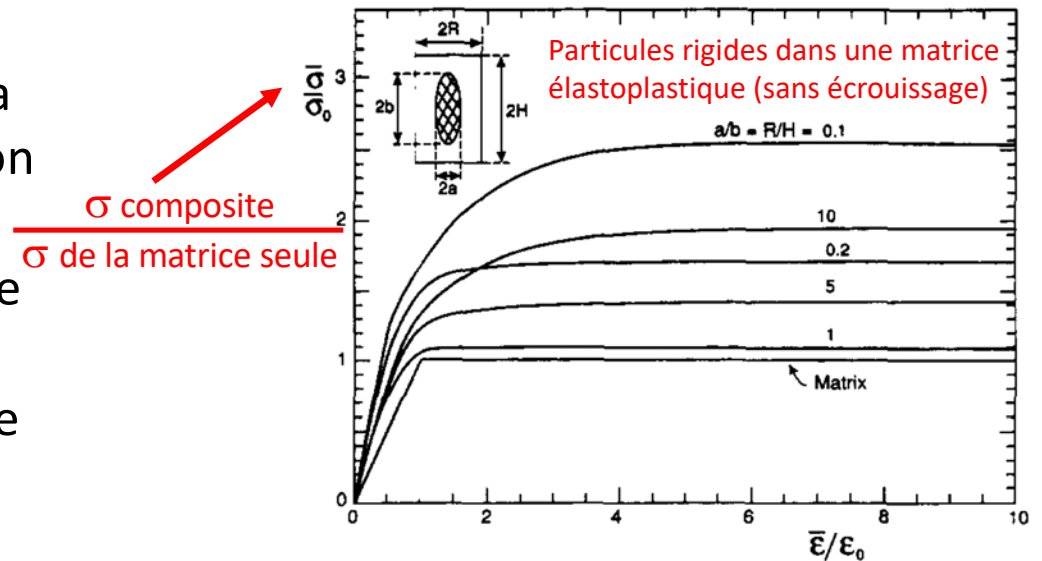


Fig. 5. Uniaxial stress–strain curves for an elastic–perfectly plastic matrix containing aligned ellipsoidal particles of various aspect ratios ranging from needles to spheres to discs. The volume fraction in each case is  $f = 0.2$ , and the cell aspect ratio was taken to be the same as the particle aspect ratio.

## EPFL Le cuivre plus fortement allié: les laitons

Les laitons sont sujets à certaines formes de fragilisation:

(i) la **dézincification**, qui est une dissolution sélective du zinc (moins noble que le cuivre), laissant du cuivre poreux;

Notez que ce phénomène est observé avec d'autres alliages combinant un métal relativement noble avec un autre métal moins noble, et s'appelle le *désalliage* (dealloying)

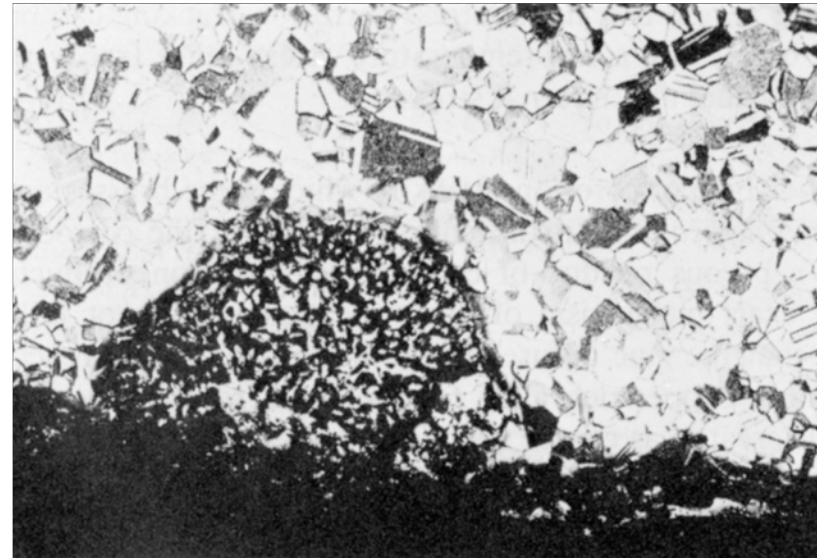


FIGURE III-34 – Dezincification d'un tube de laiton 70-30 (cartridge brass).  
Source: W.F. Smith, *Structure and Properties of Engineering Alloys*, McGraw-Hill, USA, 1993; courtesy of Chase Brass Co.

## EPFL Le cuivre plus fortement allié: les laitons

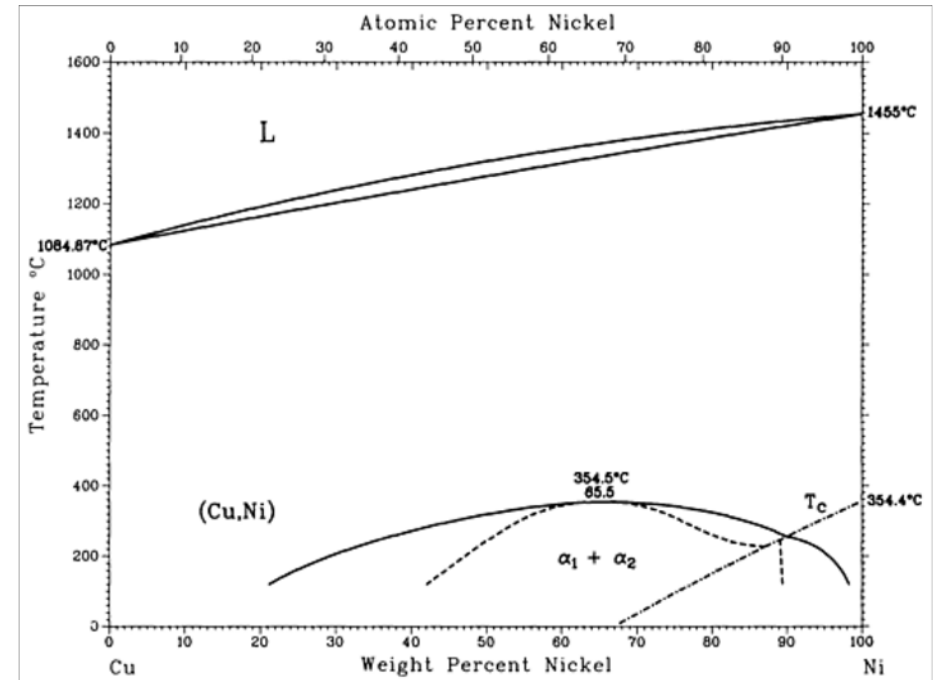
(ii) la **crique ou corrosion saisonnière** (season cracking): une fissuration du cuivre et de ses alliages, notamment le laiton, sous l'action de certains produits chimiques, notamment l'ammoniaque combinée à l'oxygène et l'eau. C'est une forme de *fissuration par corrosion sous contrainte* (stress corrosion cracking) causée le plus souvent par la présence de contraintes internes qui résultent de la mise en forme et donc souvent non visibles. Sans contrainte elle n'a pas lieu. Elle s'élimine donc par un recuit de détentionnement, qui enlève les contraintes internes.



## EPFL Les autres alliages du cuivre

Citons pour finir:

- les **cupronickels**, alliages monophasés entre ces deux métaux cubique faces centrée totalement miscibles, à haute résistance contre la corrosion



(a) Diagramme de phases du système Cu-Ni.

## EPFL Les autres alliages du cuivre

Citons pour finir:

- les **bronzes au béryllium**: ce sont des alliages de cuivre avec jusqu'à 2 %pds environ de Be et de Co. Ce sont les alliages du cuivre à plus haute résistance mécanique (jusqu'à 1.4 GPa !), dont les propriétés résultent d'un traitement de durcissement structural couplé à l'écrouissage. Ils ont l'avantage de ne produire aucune étincelle dans leur emploi (= alliage « antidéflagrant ») et sont donc utilisés dans des environnements où cela représente un risque (raffineries, mines, ..); en outre ils sont utilisés en percussion car ils ont une bonne résonance. Ils sont chers en particulier car le béryllium (en fait son oxide) est toxique.

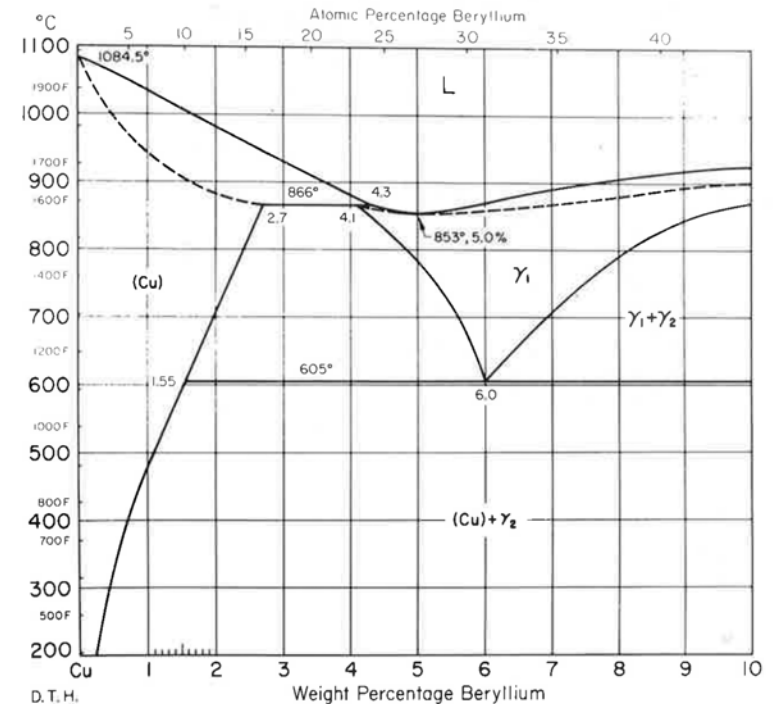


FIGURE 6-37

Copper-rich end of copper-beryllium phase diagram. (After *Metals Handbook*, 8th ed., vol. 8, American Society for Metals, 1973, p. 271.)

## EPFL Les autres alliages du cuivre

Citons pour finir:

- les **maillechorts** (“nickel silver”, “neusilber”), alliages Cu-Ni-Zn, que l’on peut considérer comme les laitons du cupronickel: alliages aux bonnes propriétés mécaniques dont l’aspect ressemble à celui de l’argent – mais attention au fait que le nickel est toxique.
- l’ajout de quelques %pds de **plomb** au cuivre pur et nombre de ses alliages pour en faciliter l’usinage: le plomb rend les copeaux cassants, sans grandement fragiliser l’alliage. Vu la toxicité du plomb on cherche à les remplacer, ce malgré la performance pour l’instant inégalée du plomb à rendre les alliages du cuivre usinables.

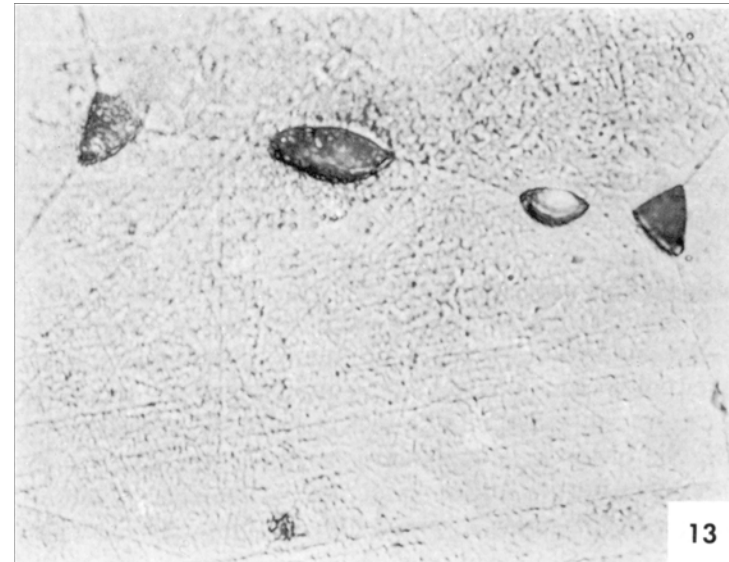
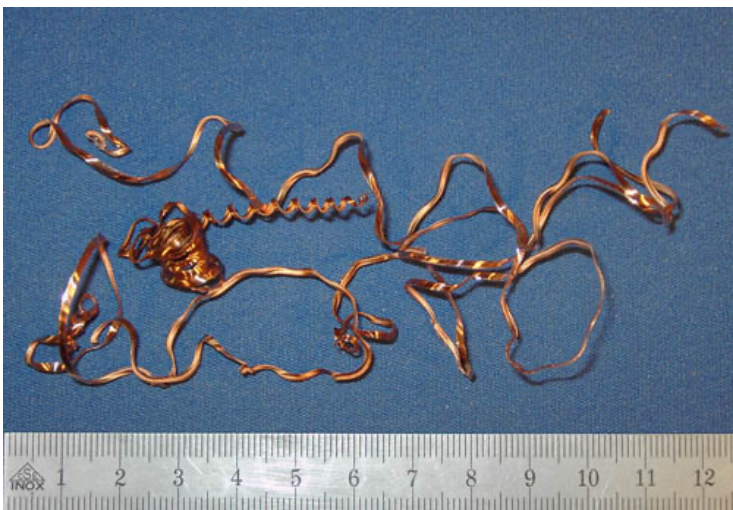
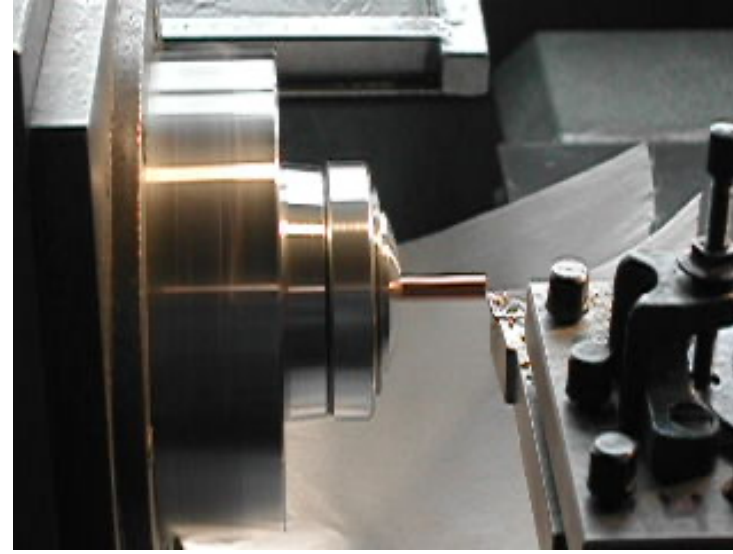
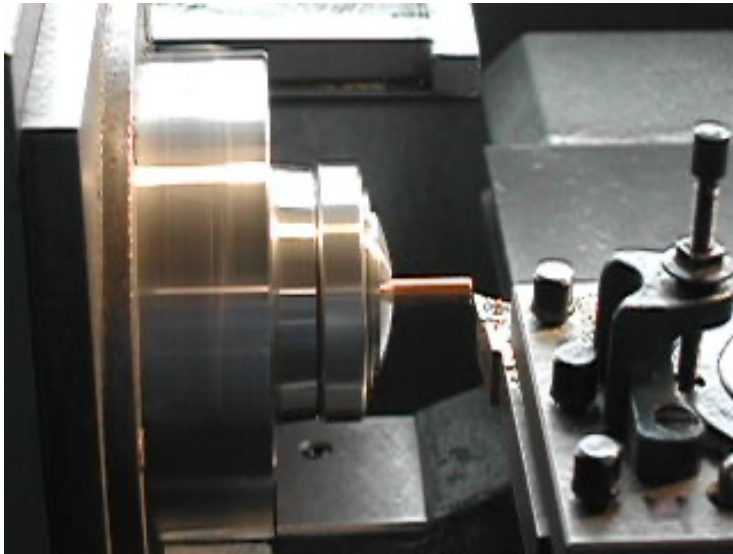


FIGURE III-20 – Globules de plomb dans un alliage à 3%pds Pb.

Source: R.M. Brick, A.W. Pense, R.B. Gordon, *Structure and Properties of Engineering Materials*, 4<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill, USA, 1977.

# Le plomb dans le cuivre



...sans oublier les bronzes mentionnés plus haut, à commencer par les bronzes classiques à l'étain:

Cu-Sn

mais aussi

Cu-Al

Cu-Si

...

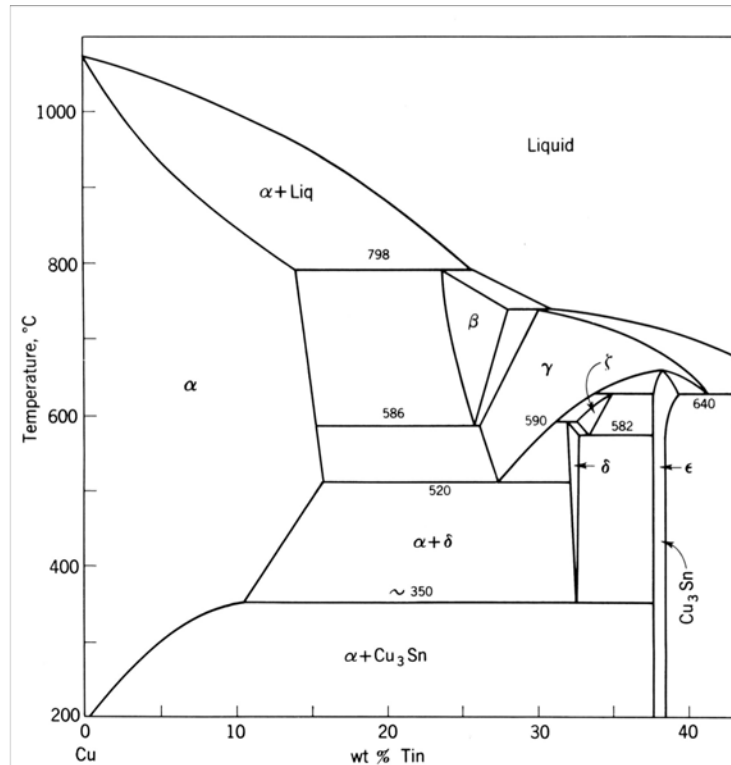


FIGURE III-36 – Diagramme de phase d'équilibre du système Cu-Sn pour les alliages riches en Cu.  
Source: R.M. Brick, A.W. Pense, R.B. Gordon, *Structure and Properties of Engineering Materials*, 4<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill, USA, 1977.

Hephaestus and 2 assistants work on the arms for [Achilles](#), the shield held up by Hephaestus and one of his assistants shows the mirror image of [Thetis](#), sitting and watching the scene. Fresco from [Pompeii](#). By ArchaiOptix - Own work, CC BY-SA 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=91622889> (via <https://en.wikipedia.org/wiki/Hephaestus>)

