الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DR. YAHIA FARES DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Département du Génie Mécanique



Mémoire de Fin d'Études

Présenté pour l'obtention du Diplôme
de Master en Génie Mécanique

Option : Science des matériaux

THEME

Elaboration et caractérisation d'un alliage binaire Cu-Sn 10

Proposé et dirigé par,

Dr. Abd Elmouneim BELHADJ

Préparé et présenté par,

Mr. Hichem LAHOUAZI

Mr. Yahia SAHRAOUI

Remerciements

Avant tout, Dieu merci de nous avoir donné la patience et la volonté pour effectuer ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer toute nos gratitudes à Mr. Dr. Abd Elmouneim BELHADJ, pour nous avoir honorés en acceptant de diriger ce travail pour son encadrement, et sa patience, nous le remercions très chaleureusement pour nous avoir pris en charge.

Ce travail a été effectué à l'unité de fonderie et laboratoire De P.O.V.A.L Berrouaghia, et laboratoire de la faculté des Sciences et Technologie de l'Université de Médéa Yahia FARES.

Nous remercions très sincèrement Madame BENCHOUCHA à laboratoire de P.O.V.A.L pour son aide, ses conseils techniques, et ses précieuses orientations.

Nous remercions également les ingénieurs Cherif TOUMI, Ahmed ABDALLAH, Rachid DOUGDAG, Brahim LALLA, et Mahmoud SGHIR AISSA de l'unité de fonderie De P.O.V.A.L Berrouaghia pour tous les efforts et l'aide déployé en notre faveur.

Nous remercions tout particulièrement Mr Dr. SLATNIYA responsable de laboratoire de R.D.M pour son aide et sa confiance au niveau de laboratoire de l'université de Médéa.

Nous saisirons cette occasion pour remercier aussi Mr. Abdallah MOUSSI et Mr. Sofiane MENACER nos collèges, pour leurs générosité et aide que nous a donné au laboratoire.

Nous tenons à remercier Mr. Dr. Morad BACHENE, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de ce mémoire.

Nous exprimons nos plus sincères remerciements aux autres membres du jury qui ont accepté de juger ce travail, nous citons, Mr. Dr. Salem ABOUDURA.

Sans oublié de remercier vivement tous les enseignants de département de génie mécanique.
A la fin, nos vifs remerciements à tous nos collègues de la promotion sciences des matériaux, et à tous ceux qui nous a aidés de près ou de loin pour réaliser ce travail.

DEDICACE

Je dédie ce Mémoire :

- En souvenir de mon père qui attendait vraiment de me voir dans ce moment, que Dieu l'accueillir dans son vaste paradis,

- A ma mère pour son soutien indéfectible,

- A mes frères et sœurs,

- A Mes neveux et nièces,

- A ma très chère Hiba,

- A mes chers amis : Yahia, Hassene, Ilyes, Zaki, Bill, Ahmed, Morad, Abdou, et tous les autres que je n'ai pas cité sans exception,

- A tous mes proches,

- A tous mes enseignants du primaire à l'université qui ont participés à ma formation,

- A toute la promotion de M2 mécanique.

Hichem LAHOUAZI.

DEDICACE

Je dédie ce Mémoire :

- A mon père et ma mère pour leur soutien indéfectible,

- A mes frères et sœurs,

- A ma très chère fiancé,

- A mes chers amis : Mohamed, Abdellah, Ismail, Hamad, Houssem, Oussama, Rahmi, Bouchaeba, Batouche , et tous les autres que je n'ai pas cité sans exception,

- A tous mes proches,

- A tous mes enseignants du primaire à l'université qui ont participés à ma formation,

- A toute la promotion de M2 mécanique.

Yahia SAHRAOUI.

Résumé

Cette étude traite des caractérisations métallographiques et mécaniques d'alliage binaire Cu-Sn 10 élaboré par fusion.

Nous avons utilisé plusieurs méthodes et machines d'élaboration et caractérisations: four a gaz tourbillon, la spectrométrie, la microstructure, et l'essai de traction le bute de l'obtention des plusieurs caractéristiques d'alliage étudié

Abstract

This study addresses the mecanicals and metalograficals characterization of the benary alloy Cu-Sn 10 elaborated by fusion.

we used a several methods a machines of elaboration and characterization: Whirlpool gas oven, the spectrometry, the microstructure, and the tensile test in the intention of obtaining various characterizations of the alloy in study.

الخلاصة

تتناول هذه الدراسة فحص الخصائص الميتالوغرافية والميكانيكية للخليط الثنائي نحاس- قصدير 10 الذي تم إعداده بالانصهار
قمنا باستعمال عدة طرق و آلات للإعداد و التشخيص : فرن الغاز الدوام' مقياس الأطياف' البنية المجهرية' و تجربة السحب بهدف الحصول على عدة خصائص للخليط المدروس.

sommaire

Introduction générale .

Introduction Générale……1

Chapitre I : Etude bibliographique.

Les alliages de cuivre: 3
I. 1. Introduction : 3
A. Les alliages monophasés : 3
B. Les alliages biphasés (alliage duplex) : 4
I. 2. Les bronzes : 4
I. 2.1. Les composants de bronze : 4
- Le cuivre : 4

A. Généralité sur le Cuivre : 4
B. L'historique du cuivre: 5
- Âge du cuivre : 5

C. Caractéristiques : 6
- Propriétés optiques: 7
- Propriétés physiques : 7
- Propriétés électriques: 8
- Propriétés chimiques : 8

D. Composés du cuivre : 9
E. Les minerais de cuivre : 12
F. Extraction de minerai : 13

- L'étain : 14

A. Généralité sur l'étain : 14
B. L'histoire de l'étain : 15

C. Caractéristiques : 15
- Propriétés physiques : 17
- Propriétés chimiques : 17

D. Variétés allotropiques : 17
E. Les isotopes de l'étain **:** 18
F. Production : …….....18
G. Principaux composés de l'étain **:** 18
I. 2.2. Généralité sur le bronze : 20
A. Historique : 20
B. Les alliages du bronze : 21
- Alliages binaires Cuivre-étain : 21

C. Caractéristiques mécaniques: 23
D. Élaboration des bronzes : 25
E. Les bronzes avec éléments d'addition : 26
F. L'économie du bronze : 26

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentale.

1. Matériaux:.....28
1.1. Matériaux utilisés :.....28
A. Le cuivre :.....28
B. L'étain :.....29
1.2. Elaboration par fusion:.....29
2. Analyse chimique:.....31
2.1 Préparation des échantillons :…….....31
2.2 Le spectromètre :..... 31
3. Examen microscopique :.....33

3.1 Polissage des échantillons :.....33
3.2 Microscopie optique:.....34
4. caractérisation mécanique :.....35
4.1 Machine des essais universelle, 20 KN :.....35
4.2 Éprouvette de traction :.....36

Chapitre III : résultats et discussions.

1. Elaboration par fusion :.....38
2. L'analyse chimique :.....39
3. Microstructure :.....41
- Microscope optique :.....41
4. L'essai de traction :.....44
- Traction :.....45
- Calcule de contraintes et déformations :.....48
- Les courbes de traction :.....50

Conclusion générale.

Conclusion générale :.....55

Les matériaux en général et les métaux en particulier prennent une place importante dans tout développement industriel ou progrès technologique. Vu les exigences de l'industrie moderne, nombreux programmes de recherche sont en route pour le développement d'autres matériaux plus performants et moins coûteux tels que les composites, les céramiques, les polymères…etc. Mais les alliages métalliques occupent toujours une place importante, car les caractéristiques de ces derniers s'améliorent de jour en jour grâce aux recherches.

Grâce à leurs bonne résistance a l'usure, conductivité électrique, et résistance a la corrosion. Les bronzes sont employés dans de diverses applications : habitations (distribution d'eau et de gaz, tuyauteries de chauffage, chauffe- eau et chaudières murales, échangeurs thermiques (centrales électriques conventionnelles et nucléaires), etc.

Notre travail est dédié à l'élaboration et caractérisation métallographique et mécanique d'un des bronzes industriels de fonderie, le bronze binaire a 10% d'étain (Cu90% - Sn 10%)

Ce mémoire de thèse est articulé autour de trois chapitres.

Après quelques généralités sur les alliages de cuivre, le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique des alliages de cuivre. Une attention particulière sera accordée aux alliages bronze ainsi qu'à la description de ces composants, le cuivre et l'étain, leurs histoires, minerais, extractions, économies, et leurs caractéristiques mécaniques, physiques, et chimique.

Les techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation structurale et mécanique utilisées dans le cadre de cette thèse seront décrites dans le deuxième chapitre de cette thèse.

Le troisième chapitre est consacré à regrouper les résultats expérimentaux et leurs interprétations

Nous terminons ce mémoire par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I:

Etude bibliographique

I. Les alliages de cuivre:

I. 1. Introduction :

Le cuivre et ses alliages sont des matériaux employés dans les installations utilisant l'eau de mer. La plupart de leurs applications se réfère à l'une des deux propriétés importantes de ces matériaux :

Leur bonne conductivité thermique et électrique et leur excellente tenue à la corrosion [1, 2, 3].

Le cuivre et ses alliages offrent des possibilités énormes, tant au niveau de la composition, que de la forme fabriquée ou encore que des propriétés. Il existe donc de nombreuses matières différentes qui permettent de répondre à la multitude de combinaisons de propriétés requises en fonction des exigences des diverses utilisations finales.

En effet, il existe une différence élémentaire entre, d'une part, les alliages destinés principalement au travail froid, qui sont monophasés et très ductiles à température ambiante et, d'autre part, les alliages destinés à un travail à chaud, qui sont les plus ductiles et les plus adéquats pour un formage à des températures élevées par le biais, par exemple, du filage ou de l'étampage à chaud.

Les phases d'équilibre des diagrammes des alliages à base de cuivre sont structurellement et morphologiquement analogues et peuvent être décomposées par traitements thermiques (par exemple : traitement isothermes) ou pendant le chauffage à vitesses variables [4].

A. Les alliages monophasés :

Les alliages dont les éléments ajoutés sont dissous dans le métal de base portent l'appellation d'alliages monophasés (ou alpha). Ils se travaillent en général plus facilement à froid que les alliages biphasés, tout en offrant une bonne résistance à la corrosion. Ils sont réputés pour leurs propriétés de ductilité et leur aptitude à la déformation à froid.

Les alliages monophasés typiques sont :

- Les laitons- avec une teneur en zinc jusqu'à 36% et généralement aucun autre élément ajouté.
- Les bronzes d'étain- avec une teneur en étain pouvant atteindre 40%,
- Les alliages cuivre nickel- toutes compositions.

B. Les alliages biphasés (alliage duplex) :

Un alliage biphasé (ou duplex) est forme lors que la quantité totale d'éléments d'alliage dépasse la limite de la solution solide. Il s'agit souvent d'un alliage alpha- bêta. La plasticité à des températures de travail élevées est conférée par la phase bêta.
Les alliages duplex typiques sont :

- Les laitons d'étampage à chaud et les laitons de décolletage rapide,
- Les bronzes d'aluminium duplex.

I. 2. Les bronzes :

I. 2.1. Les composants de bronze :

- Le cuivre :

A. Généralité sur le Cuivre :

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Naturellement présent dans la croûte terrestre, il est essentiel au développement de toute forme de vie.

Il est majoritairement utilisé par l'homme sous forme de métal. Le cuivre pur est un des seuls métaux colorés (voir la section Propriétés physiques). Il présente sur ses surfaces fraîches une teinte rose saumon et est aussi appelé le « métal rouge ». On le désigne parfois sous le nom de cuivre rouge par opposition aux laitons (alliages de cuivre et de zinc) improprement nommés « cuivre jaune ». Métal ductile, il possède des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages [5] .

Le cuivre est le plus ancien métal utilisé par l'homme [6]. Les plus anciennes traces de fusion du cuivre dans des fours à vent ayant été découvertes dans le plateau iranien sur le site archéologique de Sialk III daté de la première moitié du V^{e} millénaire avant jésus christ. — il y a donc près de sept mille ans. Allié à l'étain, il donna lieu à une révolution technologique, « l'âge du bronze », aux alentours de 2 300 ans avant jésus christ.

L'histoire méditerranéenne du cuivre est intimement liée à l'île de Chypre : c'est en effet sur cette île que furent exploitées les premières mines de cuivre natif, qui permirent aux

civilisations minoenne, mycénienne et phénicienne de prospérer. Elles organisèrent le commerce du métal rouge en Méditerranée, si bien que les Romains l'appelèrent aescyprium (littéralement « métal de Chypre »), issu du grec ancien Κύπρος désignant l'île elle-même. Le terme s'est transformé au fil du temps pour devenir « cuivre ».

B. L'historique du cuivre:

- Âge du cuivre :

Le cuivre est, avec l'or, le premier métal à avoir été utilisé par l'Homme parce qu'il fait partie des rares métaux qui se trouvent naturellement en tant que minéral pur, sous une forme native. En Europe occidentale, on situe l'âge du cuivre ou Chalcolithique, entre 3 200 et 2 000 environ avant jésus christ [7], suivant les régions (Italie, Suisse, Alpes, Cévennes, Espagne et Portugal). Cette période technologique est bien plus ancienne à l'est de la Méditerranée. Connu par certaines des plus anciennes civilisations, son usage remonte au moins à 10 000 ans [8]. Des objets en cuivre datant de 8 700 avant jésus christ. Ont été retrouvés au Moyen-Orient [9]. C'est le cas d'un pendentif en cuivre retrouvé au nord de l'actuel Irak [10]. Il est probable que l'or et le fer météorique étaient les seuls métaux utilisés par l'homme avant la découverte du cuivre [11]. On a retrouvé des traces de fusion du cuivre, dues au raffinage de celui-ci à partir de composés simples comme l'azurite et la malachite, datant d'environ 5 000 avant notre ère. Parmi les sites archéologiques d'Anatolie, ÇatalHöyük (~6 000 ans avant jésus christ.) recèle des artefacts en cuivre et des couches de plomb fondu, mais pas de cuivre fondu. Le plus ancien artefact en cuivre fondu découvert (un ciseau en cuivre du site chalcolithique de Prokuplje, en Serbie) date de 5 500 avant jésus crist. Un peu plus tard, le peuple de Can Hasan (~5 000 avant jésus christ.) a laissé des traces de l'utilisation de cuivre fondu. Les sites métallurgiques des Balkans semblent avoir été plus avancés que ceux d'Anatolie. Il est donc assez probable que la technique de fusion du cuivre prenne son origine dans les Balkans. On utilisait par ailleurs le moulage à la cire perdue vers 4 500 à 4 000 avant jésus christ. En Asie du Sud-est [12]. Quant aux dé- buts de l'exploitation minière, des sites miniers d'Alderley Edge dans le Cheshire, Royaume-Uni, ont été datés au carbone 14 et remonteraient à 2 280 et 1 890 ans avant jésus christ [13]. La métallurgie du cuivre semble s'être développée indépendamment dans plusieurs parties du monde. En plus de son développement dans les Balkans vers 5 500 avant jésus christ. Elle s'était développée en Chine avant 2 800 avant jésus crist. Dans les Andes autour de 2 000 avant jésus christ, en Amérique centrale vers l'an 600 et en Afrique occidentale vers l'an 900 avant notre ère [14]. On le trouve de manière systématique dans la civilisation de la vallée de l'Indus pendant le troisième

millénaire avant notre ère. En Europe, Ötzi, une momie masculine bien conservée datant de la période 3 300–3 200 avant jésus christ, a été retrouvée accompagnée d'un fer de hache en cuivre pur à 99,7 %. Des concentrations élevées d'arsenic trouvées dans sa chevelure font penser qu'il travaillait à la fusion du cuivre. Au fil des siècles, l'expérience acquise en métallurgie du cuivre a aidé au développement de celle des autres métaux ; par exemple, la connaissance des techniques de fusion du cuivre a conduit à la découverte des techniques de fusion du fer. Sur le continent américain, la production dans le "Old Copper Complex", situé dans le Michigan et le Wisconsin actuels, date d'environ 6 000 à 3 000 avant jésus christ [15, 16]. Certains ouvrages affirment que les anciennes civilisations américaines, telles que les Mound Builders connais s'aient une méthode de trempe du cuivre qui n'a toujours pas été redécouverte. Selon l'historien Gerard Fowke, il n'existe aucune preuve d'un tel « savoir-faire perdu » et la meilleure technique connue pour durcir le cuivre à cette époque était le battage [17].

C. Caractéristiques :

Métal de couleur rougeâtre ou rouge, le cuivre possède une exceptionnelle conductivité thermique et électrique. Le métal très pur est très résistant à la corrosion, mais aussi très malléable.

L'ion cuivrique Cu^{2+} est soluble dans l'eau, et à faible concentration, il a un effet bactériostatique et fongicide. Dans certaines applications, cette propriété sert à prévenir le développement des germes et champignons (canalisations d'eau sanitaire, culture de la vigne, coques de bateaux et boiseries...).

Il est par ailleurs un oligo-élément vital pour toutes les plantes supérieures et les animaux [18]. Il est naturellement présent dans le corps humain et indispensable au bon fonctionnement de nombreuses fonctions physiologiques : système nerveux et cardiovasculaire, absorption du fer, croissance osseuse, bonne marche des fonctions immunitaires et régulation du cholestérol.

- Identification
    - Dureté (Mohs) : 3,5-4,5
    - Densité : 8,93
    - Fracture : écailleuse
    - Rupture : ductile (peu d'impuretés ou impuretés insolubles) ou cassante (impuretés solubles comme le phosphore)
    - Couleur : rouge métallisé
    - Éclat : métallique
    - Système cristallin : cubique
    - Classe cristalline et groupe d'espace : hexakis octaédrique - m3m
    - Réseau de Bravais : cubique à face centrée
    - macle : macle très fréquente sur {111} par accolement ou pénétration
    - Solubilité : acide nitrique, ammoniaque

- Propriétés optiques
    - Transparence : opaque
    - Éclat : métallique
    - Trait : rouge métallisé, rouge pâle
    - Fluorescence : aucune

- Propriétés physiques :

Dans le tableau périodique des éléments, le cuivre est de la même famille que l'argent et l'or, parce que chacun possède une orbitale S occupée par un seul électron sur des sous-couches totalement remplies, ce qui permet la formation de liaisons métalliques (configuration électronique [Ar] $3d^{10}$ $4s^{1}$). Comme l'argent et l'or, le cuivre se travaille facilement, étant ductile et malléable. La facilité avec laquelle on peut lui donner la forme de fils, ainsi que son excellente conductivité électrique le rendent très utile en électricité. On trouve usuellement le cuivre, comme la plupart des métaux à usage industriel ou commercial, sous une forme polycristallins à grains fins. Les métaux poly cristallins présentent une meilleure solidité que ceux sous forme monocristalline, et plus les grains sont petits, plus la solidité en question est importante [19].

Le cuivre présente une couleur rougeâtre, orangée ou brune due à une couche mince en surface (incluant les oxydes). Le cuivre pur est de couleur rose saumon. Le cuivre, l'osmium (bleu) et l'or (jaune) sont les trois seuls métaux purs présentant une couleur autre que le gris ou l'argent. La couleur caractéristique du cuivre résulte de sa structure électronique. A l'état liquide il apparaît verdâtre, une caractéristique qu'il partage avec l'or lorsque la luminosité est faible.

- Propriétés électriques :

La similitude de leur structure électronique fait que le cuivre, l'argent et l'or sont analogues sur de nombreux points : tous les trois ont une conductivité thermique et électrique élevée, et tous trois sont malléables. Parmi les métaux purs et à température ambiante, le cuivre présente la seconde conductivité la plus élevée ($59{,}6\times10^{6}$ S/m), juste après l'argent. Cette valeur élevée s'explique par le fait que, virtuellement, tous les électrons de valence (un par atome) prennent part à la conduction. Les électrons libres en résultant donnent au cuivre une densité de charges énorme de $13{,}6\times10^{9}$ C/m^{3}. Cette forte densité de charges est responsable de la faible vitesse de glissement des courants dans un câble de cuivre (la vitesse de glissement se calcule comme étant le rapport de la densité de courant à la densité de charges). Par exemple, pour une densité de courant de 5×10^{6} A·m^{-2} (qui est normalement la densité de courant maximum présente dans les circuits domestiques et les réseaux de transport), la vitesse de glissement est juste un peu supérieure à 1/3 mm/s [20].

- Propriétés chimiques :

Le cuivre ne réagit pas avec l'eau, mais réagit lentement avec l'oxygène de l'air en formant une couche d'oxyde de cuivre brun-noir. Contrairement à l'oxydation du fer par une atmosphère humide, cette couche d'oxyde empêche toute corrosion en masse. Une couche verte de carbonate de cuivre, appelée vert-de-gris, se remarque souvent sur les constructions anciennes en cuivre, telles que la statue de la Liberté. La toxicité alimentaire des oxydes formés a justifié l'étamage (ajout d'une couche protectrice d'étain) traditionnel des instruments et récipients culinaire en cuivre.

Le cuivre réagit avec le sulfure d'hydrogène — et toutes les solutions contenant des sulfures, formant divers sulfures de cuivre à sa surface. Dans des solutions contenant des sulfures, le cuivre, présentant un avilissement de potentiel par rapport à l'hydrogène, se corrodera. On peut observer ceci dans la vie de tous les jours, où les surfaces des objets en cuivre se ternissent après exposition à l'air contenant des sulfures.

Le cuivre se dissout lentement dans les solutions aqueuses d'ammoniaque contenant de l'oxygène, parce que l'ammoniac forme avec le cuivre des composés hydrosolubles. Le cuivre réagit en présence d'une association d'oxygène et d'acide chlorhydrique pour former toute une série de chlorures de cuivre. Le chlorure de cuivre(II) bleu/vert, lorsqu'il est porté à ébullition en présence de cuivre métallique, subit une réaction de rétro-dismutation produisant un chlorure de cuivre(I) blanc.

Le cuivre réagit avec une solution acide de peroxyde d'hydrogène qui produit le sel correspondant :

$$Cu + 2\ HCl + H_2O_2 \rightarrow CuCl_2 + 2\ H_2O.$$

Lorsque le cuivre est en contact avec des métaux présentant un potentiel électrochimique différent (par exemple le fer), en particulier en présence d'humidité, la fermeture d'un circuit électrique fera que la jonction se comportera comme une pile électrochimique. Dans le cas par exemple d'une canalisation en cuivre raccordée à une canalisation en fer, la réaction électrochimique entraîne la transformation du fer en d'autres composés et peut éventuellement endommager le raccord.

Au cours du XX^{e} siècle aux États-Unis, la popularité temporaire de l'aluminium pour les câblages électriques domestiques a fait que les circuits de nombre d'habitations se composaient en partie de fils de cuivre et en partie de fils d'aluminium. Le contact entre les deux métaux a occasionné des problèmes pour les usagers et les constructeurs (cf. article consacré aux câbles d'aluminium).

D. Composés du cuivre :

Les composés du cuivre se présentent sous plusieurs états d'oxydation, généralement +2, par lesquels ils confèrent une couleur bleue ou verte due aux minéraux qu'ils constituent, comme la turquoise. Cette propriété des sels de cuivre Cu^{2+} fait qu'ils ont été largement utilisés à travers l'histoire dans la fabrication des pigments. Les éléments architecturaux et les statues en cuivre se corrodent et acquièrent une patine verte caractéristique. Le cuivre se retrouve de manière significative dans les arts décoratifs, à la fois sous forme métallique et sous forme de sels colorés.



Figure 1 : Photographie d'une poudre d'oxyde de cuivre(I) [21]



Figure 2 : Photographie des cristaux de cuivre natif de 12 ×8,5 cm [22].

Les composés de cuivre présentent quatre états d'oxydation :

- le cuivre(I), souvent nommé cuivreux
- le cuivre(II), souvent nommé cuivrique
- le cuivre(III)
- le cuivre(IV)

Les deux premiers types sont les plus abondants et les plus utilisés.

Cuivre(I) :

Le cuivre(I) est la principale forme que l'on rencontre dans ses gîtes. Les halogénures cuivreux sont bien connus, sauf le fluorure : CuCl, CuBr, CuI. On détecte souvent les sucres grâce à la capacité de ces derniers à convertir les composés de cuivre(II) bleus en composés d'oxyde de cuivre(I) (Cu_2O), tel que le réactif de Benedict. Ce sont généralement des composés toxiques

Cuivre(II) :

Le cuivre(II) se rencontre très couramment dans notre vie de tous les jours. Le carbonate de cuivre(II) constitue le dépôt vert qui donne leur aspect spécifique aux toits ou coupoles recouverts de cuivre des bâtiments anciens. Le sulfate de cuivre (II) est constitué d'un pentahydrate bleu cristallin qui est peut-être le composé de cuivre le plus commun au laboratoire. Il est blanc sous sa forme anhydre et bleu sous sa forme hydratée, il peut ainsi servir de test à la présence d'eau. On s'en sert aussi de fongicide, sous le nom de bouillie bordelaise [23]. En lui ajoutant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, on obtient la précipitation d'hydroxyde de cuivre(II), bleu, solide.

Cuivre(III) :

Un composé représentatif du cuivre(III) est le CuF_6^{3-}. Les composés de cuivre(III) sont peu courants mais sont impliqués dans une grande variété de réactions en biochimie non organique et en catalyse homogène. Les cuprates supraconducteurs contiennent du cuivre(III), telque $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Cuivre(IV) :

Les composés de cuivre(IV), tels que les sels de CuF_6^{2-}, sont très rares.

E. Les minerais de cuivre :

Le cuivre est un des rares métaux qui existent à l'état natif. Ce fait d'ailleurs expliquant probablement qu'il fut le premier métal utilisé par les hommes. L'occurrence du cuivre natif est cependant assez faible. On le trouve le plus fréquemment sous forme de sulfure ou de sulfo-sel. On le trouvait en quantités importantes dans l'île de Chypre surnommée l'île aux mille mines[24].



Figure 3 : Mine de cuivre à ciel ouvert, Chino Copper Mine, Nouveau-Mexique, États-Unis [25].

Sulfures :

- La chalcopyrite : $CuFeS_2$: (Cu_2S, Fe_2S_3)
- La bornite : Cu_5FeS_4 : ($5Cu_2S$, Fe_2S_3)
- La covelline : CuS

La chalcocite : Cu_2S

Sulfo-sel :

- L'énargite : $Cu3AsS_4$: ($3Cu_2S$, As_2S_5)

Oxydes :

Le cuivre s'oxyde :

ion cuivreux Cu+, ou ion Cu(I) :

- Cuprite Cu_2O ;

ion cuivrique Cu^{2+}, ou ion Cu(II) :

- TenoriteCuO.

Les potentiels standards des principales demi-réactionssont :

$Cu_2O(s) + H_2O + 2\ e^- \rightarrow 2\ Cu(s)\delta + 2\ OH^-$;

Carbonates:

- Azurite : $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$: ($2CuCO_3$, $Cu(OH)_2$)
- Malachite : $Cu_2(CO_3)(OH)_2$: ($CuCO_3$, $Cu(OH)_2$)

Silicates :

- Chrysocolle : $(Cu, Al)2H_2(Si_2O_5)(OH)_4 * n(H_2O)$

Sulfate et chlorure :

- Brochantite : $Cu_4(SO_4)(OH)_6$
- Atacamite : $Cu_2Cl(OH)_3$

F. Extraction de minerai :

L'essentiel du minerai de cuivre est extrait sous forme de sulfure, dans de grandes mines à ciel ouvert, des filons de porphyre cuprifère qui ont une teneur en cuivre de 0,4 à 1,0 %. Exemples : Chuquicamata, au Chili ; Bingham Canyon Mine, dans l'Utah et El Chino Mine au Nouveau-Mexique (États-Unis). La teneur moyenne en cuivre des roches de la croûte terrestre est d'environ 68 ppm en masse, et 22 ppm en termes d'atomes. En 2005, le Chili était le premier producteur mondial de cuivre avec au moins un tiers de la production

mondiale, suivi par les États-Unis, l'Indonésie et le Pérou, d'après le British Geological Survey[26].

Les principaux pays producteurs sont le Chili, avec quatre des cinq plus importantes mines du cuivre du monde, les États-Unis, le Pérou, l'Australie, la Russie, l'Indonésie, le Canada, la Zambie et la Pologne [27]. On a utilisé le cuivre depuis au moins 10 000 ans, mais plus de 95 % de tout le cuivre jamais extrait et fondu l'a été depuis 1900. Comme pour nombre de ressources naturelles, la quantité totale de cuivre sur terre est importante (environ 10 14 tonnes dans le premier kilomètre de la croûte terrestre, correspondant à environ 5 millions d'années de réserves au taux d'extraction actuel).

Toutefois, seule une petite partie de ces réserves est économiquement viable, étant donnés les prix et les technologies actuelles. Diverses estimations des réserves de cuivre disponibles pour l'extraction vont de 25 à 60 ans, en fonction des hypothèses de départ, telles que la demande en cuivre [28].

Dans le monde moderne, le recyclage est une des principales sources de cuivre [29]. De ce fait, ainsi que du fait d'autres facteurs, l'avenir de la production et de la fourniture en cuivre est l'objet de nombreux débats, incluant le concept de pic du cuivre, analogue à celui de pic pétrolier. Le cours du cuivre, une des mesures de la disponibilité en approvisionnement en cuivre par rapport à la demande mondiale, a quintuplé au cours des 60 dernières années.

- L'étain :

A. Généralité sur l'étain :

L'étain, du latin stannum, est un élément chimique de la famille du carbone, moins couramment appelée famille des cristallogènes, de symbole Sn et de numéro atomique 50. De même que l'élément germanium situé juste au-dessus dans la classification périodique, l'étain existe aux états d'oxydation 0, +2 et +4. Il existe 10 isotopes stables de l'étain, principalement de masses 120, 118 et 116. Il est extrait essentiellement d'un minéral appelé cassitérite où il se trouve sous forme d'oxyde SnO_2. Il est connu depuis l'antiquité où il servait pour protéger la vaisselle de l'oxydation et pour préparer le bronze. Il est toujours utilisé pour cet usage et pour la soudure. Cet élément est peu toxique [30].



Figure 4 : Une photo des lingots d'étain [31]

B. L'histoire de l'étain :

L'étain était connu dans l'Antiquité sur toute la planète. Le nom d'origine latine stannumou stagnumfut d'abord utilisé pour un mélange d'argent et de plomb. Les navires phéniciens franchirent les colonnes d'Hercule et allèrent jusqu'en Bretagne et en Cornouaille (les mythiques « îles Cassitérides ») à la recherche des mines d'étain (en grec ancien κασσίτερος). Plus tard, Jules César a décrit l'exploitation de minerais d'étain dans les mines de Cornouailles en Grande-Bretagne. Depuis la Grande-Bretagne, la route de l'étain, passant en Gaule et empruntant le Rhône, faisait partie des objectifs de la conquête césarienne, laquelle était de "sécuriser" cette voie d'approvisionnement - plus exactement en enlever le contrôle aux Gaulois et aux Grecs qui l'exportaient par le port de Massalia (Marseille).

C. Caractéristiques :

C'est un métal gris-argent, malléable, moyennement ductile à température ambiante. Il est hautement cristallisé et la déformation d'une lame d'étain produit du bruit ; on dit que l'étain « crie » ou « pleure » (phénomène de maclage).

Il résiste à la corrosion par l'eau de mer et l'eau douce, mais peut être attaqué par les acides forts. Cette résistance est de nature cinétique puisque le potentiel normal du couple Sn^{2+}/Sn = -0,136 V. Il est donc thermodynamiquement attaqué par l'eau, et bien sûr par l'oxygène.

L'étain utilisé en décoration a un brillant assez faible par rapport à celui d'autres métaux, mais suffisant pour être difficile à répliquer, sauf avec des peintures métallisées. La surface de l'étain oxydée (patinée) est plus sombre et moins brillante que celle de l'étain neuf.
La couleur étain est un nom de couleur en usage dans la mode, pour désigner une nuance de gris, qui ne peut avoir l'apparence du métal. Dans la décoration et le bâtiment, il s'utilise pour des surfaces grises ayant un certain brillant.

Dans les répertoires commerciaux, on trouve en fil à broder (169 étain) [32]; en matériaux de construction (béton ciré étain) [33].
L'étain est le composant principal d'un pigment jaune historique, l'or mussif, un bi-sulfure d'étain d'aspect doré, utilisé notamment dans l'art byzantin pour les icônes et les mosaïques. Il se compose de fines plaquettes donnant un éclat à la peinture. Il est référencé PY38 au Colour Index. C'est un produit vénéneux, abandonné aujourd'hui au profit de poudres de bronze [34].

Caractérisation de l'étain [35]:

- Masse volumique 7.310 kg/m^3
- Masse atomique 118,710 u
- Configuration électronique [Kr] 4d10 5s2 5p2
- État(s) d'oxydation 4, 2
- Structure cristalline Tétragonal
- PF 505 K
- PE 2.875 K
- Énergie de fusion 7,029 kJ/mol
- Énergie de vaporisation 295,8 kJ/mol
- Électronégativité (Pauling) 1,96
- Chaleur massique 228 J/(kg/K)
- Conductivité électrique 9,17 106 S/m
- Conductivité thermique 66,6 W/(m/K)
- 1^{er} potentiel d'ionisation 708,6 kJ/mol
- 2^{e} potentiel d'ionisation 1.411,8 kJ/mol
- Isotopes les plus stables et les plus fréquents :
    - 116Sn 14,54 %
    - 118Sn 24,23 %
    - 120Sn 32,59 %

- Propriétés physiques :

On connaît trois variétés allotropiques de l'étain. La variété stable est l'étain blanc ou étain b , métal blanc, de densité 7,28, très malléable.

À plus de 161 °C, il se transforme en étain g, fragile, de densité 6,5, qui fond à 232 °C et bout vers 2.270 °C.

À température plus élevée, il s'oxyde en présence d'oxygène pour donner le dioxyde SnO_2, et finit par brûler avec une flamme blanche.

À basse température (12 à 13 °C), l'étain b se transforme lentement en étain a ou étain gris, de densité 5,75, mais vers - 50 °C, la transformation, rapide, le rend pulvérulent : c'est la « peste de l'étain » **[35]**.

- Propriétés chimiques :

L'étain est peu réducteur. Il résiste bien aux agents atmosphériques, ce qui explique son emploi pour l'étamage. Les acides concentrés attaquent l'étain, qui passe sous forme complexe. De valence II (composés stanneux) ou IV (composés stanniques). Les organoétains constituent une catégorie importante de composés : on en connaît plus de 500 **[35]**.

D. Variétés allotropiques :

À la pression atmosphérique, l'étain pur possède trois variétés allotropiques (il peut exister sous trois formes cristallines). Entre 13 °C et 162 °C, l'étain est sous forme β, c'est l'étain blanc, de masse volumique 7,28 $g.cm^{-3}$. Au-dessus de 162 °C, on trouve la forme γ, structure orthorhombique, cassante, que l'on peut pulvériser avec un mortier. En dessous de 13 °C, l'étain blanc se transforme lentement en étain gris, de structure diamant, c'est la forme α, de masse volumique 5,75 $g.cm^{-3}$.

Cette transformation et le changement de densité qui l'accompagne affectent la tenue mécanique du matériau. En dessous de −50 °C, la transformation est rapide et l'étain devient pulvérulent (tombe en poussière). C'est la « peste de l'étain ». Il a été avancé par certains historiens que le changement de forme allotropique de l'étain ait pu jouer un rôle dans les défaites de Napoléon I^{er} en Russie. Exposés à la très basse température ambiante de la campagne de Russie les boutons d'étain des uniformes des soldats devenaient cassants par transformation en étain gris entraînant chez eux un certain inconfort [36].

E. Les isotopes de l'étain :

L'étain possède 39 isotopes connus, de nombre de masse variant de 99 à 137, et 32 isomères nucléaires. Parmi eux, 10 sont stables (trois sont potentiellement radioactifs, mais aucune désintégration n'a pour l'instant été observée), ce qui fait de l'étain l'élément comportant le plus d'isotopes stables, suivi par le xénon. Il y a de grandes chances que cette propriété ait un rapport avec le fait que l'étain possède 50 protons, un nombre magique.

F. Production :

La métallurgie de l'étain est une réduction de l'oxyde SnO_2 par le carbone à haute température [37].

Il existe également un circuit de recyclage qui produit 30% de l'étain. Ainsi, l'étain contenu dans un alliage appelé fer-blanc (acier recouvert de 0,3% d'étain pour le protéger) est récupéré par traitement à la soude à 70°C. L'acier reste à l'état métallique alors que l'étain est attaqué et produit des ions stanate SnO_4^{4-}. Ceux-ci sont ensuite réduits en étain métallique par électrolyse [37].

La France ne possède plus de mine d'étain depuis 1975. Les dernières, en Bretagne (mine de Saint Renan), produisaient 500 tonnes/an [37].

La Malaisie est le pays où se situent la plupart des réserves mondiales d'étain. La cassitérite y est notamment exploitée par dragage des fonds sous-marins, ce qui n'est pas sans poser de sérieux problèmes environnementaux.

G. Principaux composés de l'étain :

- L'oxyde d'étain SnO_2 est utilisé entre 4 et 8% dans certains verres comme opacifiant [37].
- Le tétrachlorure d'étain $SnCl_4$ qui permet de préparer les dérivés organoétains ou comme catalyseur de Friedel-Crafts pour les réactions d'acylation, d'alkylation et de cyclisation[37].
- Les stannates SnO_4^{4-} sont des sources d'étain pour les étamages électrolytiques [37].
- L'octanoate d'étain (II) $Sn(C_7H_{15}COO)_2$ s'utilise comme catalyseur pour la production de mousses de polyuréthane[37].
- Les Organoétains (50 000 t/ans utilisées dans le monde), dont :

- le plus utilisé, le tributylétain n-$(C_4H_9)_3Sn$-H. Il est utilisé pour les peintures navales antifouling[37].
- les dialkylétains (20 940 t) sont utilisés comme stabilisant thermique du PVC [37].
- Le dilaurate de dibutylétain, $(nC_4H_9)_2Sn(OOCC_{11}H_{23})_2$, sert de catalyseur pour la fabrication des caoutchoucs silicones [37].
- L'oxyde de tributylétain $[(n\text{-}C_4H_9)_3Sn]_2$ O est un fongicide utilisé pour la préservation du bois[37].

Quelques composés contenant plus de 40 % de Sn (% étain à gauche) [35]:

- 88,1 Romarchite - SnO
- 84,4 Hydroromarchite - $Sn_3O_2(OH)_2$
- 78,8 Cassiterite - SnO_2
- 78,7 Herzenbergite - SnS
- 74,7 Abhurite - $Sn_3O(OH)_2Cl_2$
- 71,2 Ottemannite - Sn_2S_3
- 65,7 Varlamoffite - $(Sn,Fe)(O,OH)_2$
- 64,9 Berndtite - SnS_2
- 49,4 Stistaite - SnSb
- 48,7 Sorosite - Cu(Sn,Sb)
- 48,4 Schoenfliesite - $MgSn(OH)_6$
- 45,5 Burtite - $CaSn(OH)_6$
- 44,5 Malayaite - $CaSnSiO_5$
- 43,1 Tetrawickmanite - $MnSn(OH)_6$
- 43,1 Wickmanite - $MnSn\ (OH)_6$
- 42,9 Nordenskioldine - $CaSnB_2O_6$
- 42,9 Natanite - $FeSn\ (OH)_6$
- 41,8 Rhodostannite - $Cu_2FeSn_3S_8$
- 41,8 Mushistonite - $(Cu,Zn,Fe)Sn\ (OH)_6$
- 41,5 Vismirnovite - $ZnSn\ (OH)_6$
- 40,8 Tusionite - $MnSn\ (BO_3)_2$
- 403 Toyohaite - $Ag_2FeSn_3S_8$

I. 2.2. Généralité sur le bronze :

Le bronze est un nom générique qui était donné autrefois à tous les alliages de cuivre. Aujourd'hui son sens s'est restreint aux alliages de cuivre et d'étain [38].

Le terme airain désigne aussi le bronze en poésie et dans les textes littéraires, ainsi qu'en campanologie, où il désigne l'alliage utilisé pour la fonderie des cloches.

Les bronzes sont, pour la plupart, composés de plus de 60 % de cuivre (qui peut aller jusqu'à avoisiner les 95 %[39]) et d'une proportion variable, non seulement d'étain, mais aussi qu'accessoirement de silicium et de phosphore, mais pas de zinc en quantité notable (ne pas confondre avec le laiton, dont le terme anglais brass est souvent traduit par bronze).

Leurs caractéristiques principales sont une bonne résistance à l'usure, une résistance moyenne à la corrosion et une bonne conductivité électrique. On les utilise souvent comme matériau de frottement en face de l'acier. La corrosion des pièces en bronze est une entrave à leur usage dans le secteur de la marine et de l'industrie navale.

Le bronze est travaillé par un bronzier.

A. Historique :

Ces alliages ont été pour la première fois utilisés pendant la période justement appelée « âge du bronze », pour fabriquer des outils, des armes, des instruments de musique et des armures plus robustes et résistants que leurs prédécesseurs en cuivre ou en pierre. Pendant l'âge du Bronze ancien, le bronze est souvent composé d'un alliage à base de cuivre et d'arsenic, cette période est nommée l'âge du Bronze-Arsenic : employé comme durcissant, fondant et pour augmenter la brillance du métal, cet arsenic est une impureté naturelle contaminant le minerai de cuivre ou est ajouté intentionnellement comme adjuvant.

Au Bronze final se substitue à ce bronze arsénié (en) un alliage cuivre-étain permettant de fabriquer des métaux plus résistants et ductiles (âge du Bronze-Étain)[40]. L'étain étant difficile à se procurer à cette époque, de nombreux objets étaient fabriqués en alliage cuivre-plomb. Ce bronze étant de moins bonne facture que l'alliage cuivre-étain puisqu'il est plus cassant.

B. Les alliages du bronze :

- Alliages binaires Cuivre-étain :

Les alliages de cette famille ne contiennent que du cuivre et de l'étain. À part quelques exceptions, ces bronzes contiennent entre 3 et 20 % d'étain. On distingue deux types basés sur les phases :

- les bronzes ne contenant que de la phase alpha (α) : jusqu'à environ 16 % d'étain
- les bronzes contenant de la phase alpha (α) et delta (δ).

Les alliages les plus utilisés dans l'industrie sont CuSn5, CuSn8. Et CuSn12. Le chiffre qui suit la désignation du métal secondaire indique son pourcentage dans l'alliage (exemple : CuSn10 : 10 % d'étain et donc 90 % de cuivre).

Généralement, la dureté du bronze augmente en proportion de sa teneur en étain.

Les alliages alpha sont des alliages pour corroyage. Leurs caractéristiques mécaniques augmentent avec le taux de corroyage et avec la teneur en étain. Les deuxièmes sont des alliages de fonderie.

Les bronzes utilisés pour la fabrication des cloches contiennent entre 20 et 25 % d'étain. C'est la phase delta qui donne la sonorité. Cette phase est dure.

Les bronzes à miroir sont composés de 30 à 35 % d'étain. L'étain en surface s'oxyde plus difficilement, alors que le cuivre allié ou en présence d'impuretés s'oxyde communément en formant le vert de gris. On retrouve ici le principe de l'étamage.

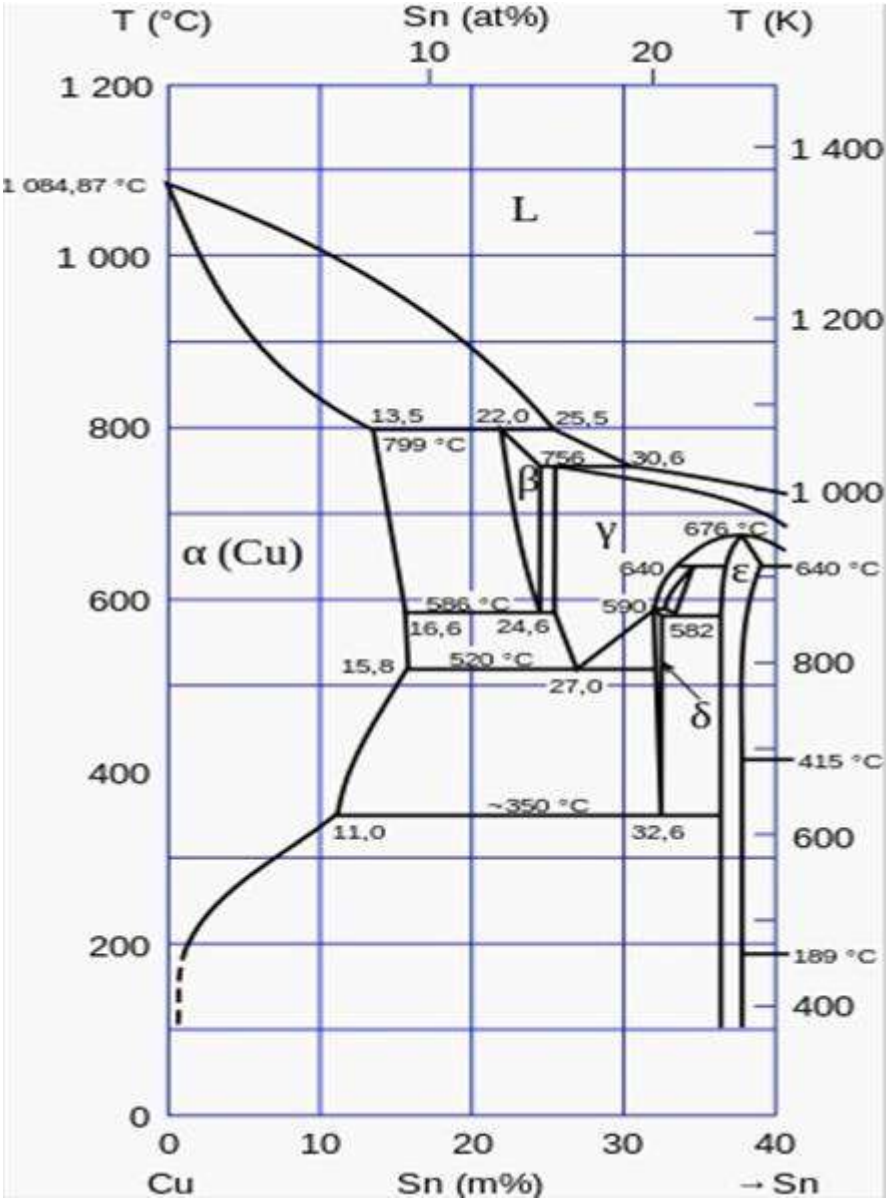


Figure 5 : digramme binaire cuivre-étain pour 40 ٪ d'étain [41]

C. Caractéristiques mécaniques:

Les bronzes sont des alliages de cuivre et d'étain comportant le plus souvent des additions, parfois importantes, de plomb, de zinc et de nickel ; la teneur en étain des alliages industriels varie de 5 à 15 % et peut atteindre 20 % pour certaines applications particulières (cloches).

Tableau 1 : Composition et caractéristiques mécaniques des bronzes [42]

Désignation	Composition chimique							Procédé de moulage (4)	Caractéristiques mécaniques minimales			Dureté Brinell HBS
	Cu(%)	Sn(%)	Pb(%)	Zn(%)	Ni(%)	P(%)	Autres éléments (teneurs maximales) (2)		*Rm*(MPa)	*Rp0,2*(MPa)	*A* (%)	
Cu Sn 3 Zn 9 Pb 7	Reste	2,0 à 3,5	6,0 à 8,0	7,0 à 10,0	=<1,5		ME = 1,0 ; Fe = 0,30 ; S = 0,10 ; Si et Al = 0,01	Sable Coquille	180 180	80	11 2	
Cu Sn 5 Pb 5 Zn 5	Reste	4,0 à 6,0	4,0 à 6,0	4,0 à 6,0	=<1,5			Sable Coquille CC,Centr.	200 250	90 100	12 12	
Cu Sn 7 Pb 6 Zn 4	Reste	6,0 à 8,0	5,0 à 7,0	2,0 à 5,0	=<1,5		ME = 1,0 ; Fe = 0,20 ; S = 0,10 ; Si et Al = 0,01	Sable Coquille CC,Centr.	220 260	100 120	12 12	
Cu Sn 8	Reste	7,0 à 9,0	0,5 à 3,0	=<3,0 (3)	=<1,5		ME = 1,0 ; Fe = 0,20 ; S = 0,10 ; Si et Al = 0,01	Sable Coquille CC,Centr.	250 220 270	130 130 130	16 2 10	
Cu Sn 12	Reste	10,5 13,0	=<2,5	=<2,0 (3)	=<2,0	=<0,30	ME = 0,5 ; Fe = 0,25 ; S = 0,05 ; Si et Al = 0,01	Sable Coquille CC,Centr.	240 270	130 150	5 5	80 90 90
Cu Sn 12 P	Reste	11,0 13,0	=<1,0	=<1,0 (3)	=<2,0	0,05 0,40	ME = 1,2 ; Fe = 0,20 ; S = 0,05 ; Si et Al = 0,01	Sable Coquille CC,Centr.	240 240 270	130 150 150	13 13 15	90 100 90
Cu Sn 14	>=83,5	>=12,5		=<1,0 (3)	Compté comme cuivre		ME = 1,5 Sb =<0,5	Sable CC,Centr.				100 100
Cu Sn 10 Pb 10	Reste	9,0 11,0	8,0 à 11,0	=<2,0	=<2,0	=<0,30	ME = 1,0 ; Fe = 0,25 ; Si et Al = 0,01	Sable Coquille CC,Centr.	180 220	80 140	7 6	
Cu Pb 20 Sn 5	Reste	4,0 à 6,0 2,5	18,0 à	=<2,0	=<23,0			Sable Coquille CC,	150 180	60 80	5 7	

(2) ME = matières étrangères.
(3) Pour certaines utilisations en eau de mer, il est nécessaire de réduire les valeurs maximales indiquées.
(4) CC : coulée continue ; Centr. : Centrifugation.

Les caractéristiques mécaniques dépendent d'abord du pourcentage d'étain qui provoque un durcissement rapide de l'alliage (tableau **2**), mais la vitesse de refroidissement après coulée exerce une influence considérable sur la structure qui peut, pour une même composition, varier de façon importante. Ce phénomène est bien mis en évidence par la comparaison du diagramme d'équilibre théorique (figure **5**), correspondant à des refroidissements extrêmement lents ou à des recuits prolongés, par exemple 6 h à 650 C°, et du diagramme pratique, correspondant aux divers états bruts de fonderie.

Tableau 2 : Bronzes binaires : influence de la teneur en étain sur les caractéristiques mécaniques [43]

Sn (%)	***Rm*** (MPa)	***Rp*** **0,2** (MPa)	***A*** (%)	**HBS**
5	192	–	20	65
9	254	103	19,5	76
11	263	127	16	88
13	254	137	3	95
16	250	170	1,4	118

Tableau 3 : Évolution des caractéristiques d'un bronze Cu Sn 12 coulée en sable sans usinage [44].

État	***Rm*** (MPa)	***A*** (%)
Brut de fonderie (Sable)	273	7
Recuit (6 h à 650 C°)	397	33

Ainsi, un bronze du type Cu Sn 12 (tableau **3**) refroidi rapidement (par exemple pièce mince coulée en sable) aura une structure biphasée alpha, eutectoïde alpha/delta particulièrement adaptée aux applications de frottement et d'usure (coussinets, palliers) ; le même alliage, après recuit de quelques heures à 650 °C, sera pratiquement monophasé et verra ses caractéristiques considérablement améliorées ; sous cet état l'alliage est plutôt destiné à la construction mécanique (robinetterie, brides, accessoires).

Le **plomb** aux faibles teneurs (2 à 5 %) est ajouté pour améliorer l'usinabilité et l'étanchéité des pièces ; à des teneurs plus élevées (5 à 20 %) il améliore la tenue au frottement en particulier quand la lubrification est mal assurée.

Les additions de **zinc** permettent à la fois d'abaisser le prix de l'alliage et de désoxyder le bain.

Le **phosphore**, toujours présent dans les bronzes à de faibles teneurs (0,02 à 0,05 %), fait parfois l'objet d'additions plus importantes pour les pièces de frottement (0,20 à 0,40 % en France).

Le **nickel** enfin, dès 2 à 3 %, affine le grain de l'alliage et exerce une action favorable sur les caractéristiques mécaniques.

Le **soufre**, le **silicium** et l'**aluminium** sont sévèrement limités dans les bronzes (tableau **1**) car ils sont souvent la cause directe d'un manque d'étanchéité. Pour ce dernier élément, il est intéressant de signaler l'évolution de la normalisation qui imposait un maximum de 0,10 % en 1945, 0,02 % en 1959, alors qu'actuellement il est de 0,01 %.

D. Élaboration des bronzes :

L'élaboration des bronzes se fait le plus souvent suivant la technique d'oxydation réduction : fusion oxydante, dans un premier temps, pour éviter la dissolution de gaz réducteur, puis désoxydation soignée avant coulée [45].

La fusion en atmosphère oxydante est réalisée naturellement au four électrique grâce au brassage du bain ; au four à flamme, il est nécessaire de faire appel à des flux oxydants, en général des mélanges contenant des oxydes de cuivre ou de manganèse qui libèrent de l'oxygène en se décomposant (par exemple Co3 Na2 = 50 %, SiO2 = 25 % et MnO2 = 25 %).

Juste avant coulée, le bain est désoxydé, d'abord par une addition complémentaire de zinc (0,5 % de la charge), puis avec du phosphure de cuivre Cu3 P (0,15 % de la charge).

Les températures de coulée sont fixées selon la composition du bronze et l'épaisseur des pièces à couler (tableau **4**).

Tableau 4 : Température de coulée des bronzes [45] .

Teneur en cuivre	**Température de coulée** (°C)		
	Épaisseur des pièces		
	< 10 mm	**de 10 à 20 mm**	**> 20 mm**
95	1 200	1 180	1 140
90	1 190	1 140	1 090
85	1 140	1 100	1 060
80	1 070	1 050	1 030

Le cas des bronzes à teneur élevée en plomb (Cu Sn 10 Pb 10, Cu Pb 20 Sn 5) est un peu particulier : des précautions spéciales doivent être prises pour assurer d'une part une bonne dispersion du plomb dans le bronze (addition de nickel et d'étain, parfois de soufre), d'autre part pour éviter sa liquation pendant la solidification et le refroidissement (retournement des moules après coulée, arrosage à l'eau).
La centrifugation sur coquille métallique et la coulée continue permettent d'obtenir une réparation fine et homogène des nodules de plomb.

E. Les bronzes avec éléments d'addition :

Dans certains alliages on ajoute : du phosphore, du zinc, du plomb. C'est le cas par exemple du CuSn7Pb6Zn4.

Le phosphore permet d'augmenter les caractéristiques mécaniques. Le zinc augmente la coulabilité ainsi que la malléabilité de l'alliage. Le plomb (jusqu'à 6 %) permet une meilleure usinabilité. Les bronzes utilisés pour les pièces de frottement peuvent contenir jusqu'à 30 % de plomb. Enfin, le béryllium apporte une dureté exceptionnelle au bronze, qui se rapproche de la dureté des aciers, tout en gardant toutes les qualités de frottement spécifiques au bronze [46].

F. L'économie du bronze :

Dans la mesure où le bronze est essentiellement composé de cuivre, le premier métal a tendance à suivre le cours du second. Le prix de l'étain impacte également celui du bronze car il s'agit du second composant de ce métal en pourcentage. La tonne de bronze s'échange à environ 10 000 dollars américains sur les marchés [47]. Les premiers clients sont les aciéries et les firmes sidérurgiques [48].

chapitre II:

Matériaux et techniques expérimentales

Dans ce chapitre seront d'abord présentés les matériaux utilisés dans l'élaboration de l'alliage que nous avons étudié et sa composition chimique, son observation microscopique et puis les techniques de préparation des échantillons pour les différents essais.
Nous avons également décrit les techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des échantillons dans le but de l'obtention de leurs comportements en traction.

1. Matériaux:

Le bronze est un matériau largement utilisés dans l'industrie ; son domaine d'application et vaste et spécialement dans le domaine de la plomberie.
Dans ce travail, des alliages à base de cuivre-étain ont fait l'objet de la présente étude. Ces alliages sont utilisés principalement dans la fabrication des vannes et des pompes commercialisées par la société pompes et vannes Algérie (POVAL) de Berrouaghia.

1.1 Matériaux utilisés :

Nous décrivons dans cette partie les matériaux utilisés pour l'élaboration des alliages qui ont servi au cours de cette étude.

A. Le cuivre :

Le cuivre utilisée est sous forme de plaques de (250 x 250 x10 mm environ) avec une pesée de 5.072 Kg, et d'une pureté de 99,9 %. La figure ci-après représente sa fiche technique.


HETZEL & CO., GmbH., NÜRNBERG
Metallhüttenwerk
5.072 kg Cuivre Electrolytique min. 99,9 % Cu en plaques de 250x250x10 environ
Analysen-Aufstellung
Lieferung an: SONACOME, Wilaya de Médéa(Berrouaghia) Verkaufsbestätigung Nr. V-12/121

Block-zahl	Charge	kg	Al	Sb	Pb	Fe	Cu	Mg	Mn	Ni	Sn	Zn	
		5072.-					99,9 minimum						

Nürnberg,
25/04/2015 10:27 AM

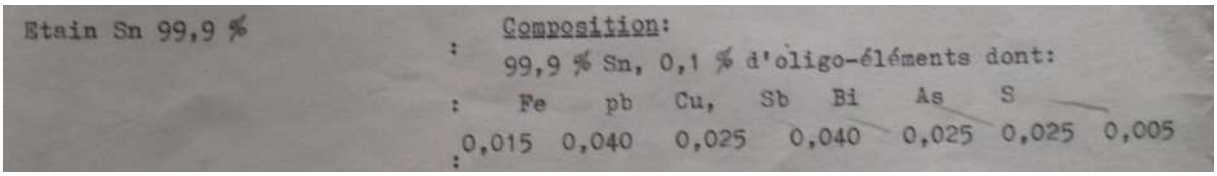
Figue 6 : Fiche technique de l'analyse d'un lingot de cuivre.

B. L'étain :

L'étain utilisé est sous forme de lingot d'une pureté de 99,9 %. Avec la composition qui ce montre dans le tableau et la figure ci-dessous :

Tableau 5 : la composition de lingot de l'étain

L'élément	Sn	Fe	Pb	Cu	Sb	Bi	As	S
Le pourcentage (%)	99.9	0.015	0.040	0.025	0.040	0.025	0.025	0.005


Etain Sn 99,9 % : Composition:
99,9 % Sn, 0,1 % d'oligo-éléments dont:
Fe pb Cu, Sb Bi As S
0,015 0,040 0,025 0,040 0,025 0,025 0,005

Figue 7 : Fiche technique de l'analyse d'un lingot d'étain.

1.2. Elaboration par fusion:

L'élaboration des matériaux a été réalisée par fusion des métaux purs dans un creuset en graphite. La figure représente une prise de vue du four et le creuset avant et au cours de la coulé.





Figure 8 : creuset de fusion au moment de coulée. **Figure 9 :** creuset de fusion froid.

La fusion a été réalisée dans un four à gaz tourbillon. A la température 1050° C, le bain formé est légèrement remué à l'aide d'une cuillère en acier inoxydable, et ce, dans le but d'obtenir un maximum d'homogénéité du matériau. La figure suivante représente le four de fusion :



Figure 10 : Four à gaz tourbillon utilisé au cours de notre étude.

L'alliage à l'état liquide est coulé dans un moule en sable de forme parallélépipédique et d dimensions (70 x60 x 50) cm, et c'est représenté sur la figure suivante :



Figure 11 : la coulée du métal liquide dans le moule.

Le lingot obtenu est scié en plusieurs morceaux destinés à être utilisés comme échantillons pour les essais de tractions et les essais de compressions ainsi que pour analyse chimique.

2. Analyse chimique:

2.1 Préparation des échantillons :

Pour l'analyse chimique nécessite une bonne préparation de la surface. Les échantillons prélevé du bain et versé dans un moule ont subi un polissage mécanique pour présenter une surface plane, la machine de polissage est représentée dans la figure 11 :



Figue 12 : la machine de polissage.

2.2 Le spectromètre :

L'analyse chimique a été réalisée par spectromètre par émission (Philips PV 8050 émission spectromètre).

Cet appareil de contrôle destructif est une grande machine travaillant par la technique de diffraction des rayons lumineux. Utilisé pour contrôler et assurer la qualité des alliages fabriqués.

L'échantillon métallique soumis a une décharge électrique, émet un rayonnement lumineux. Un réseau diffracte la lumière en une certaine quantité de raies dont chacune est caractéristique d'un élément contenu dans le métal.

La quantité de chaque composant est déterminée par mesure de l'intensité lumineuse à l'endroit du rais.

La spectrométrie d'émission est une technique d'analyse rapide qui donne un résultat complet, et simultanée de tous les éléments constitutifs d'un échantillon, Par la connaissance immédiate de la composition des fontes, aciers, bronzes et laitons.

La garantie d'une bonne qualité peut être assurée sans recours à de lents procédés d'analyse chimique.

Les figures suivantes représentent le spectromètre et son afficheur :



Figure 13 : le spectromètre a émission (Philips – PV 8050)



Figure 14 : l'afficheur de spectromètre a émission (Philips – PV 8050).

3. Examen microscopique :

3.1 Polissage des échantillons :

Les échantillons subissent un polissage mécanique en utilisant des papiers abrasif 120 et 600, placés sur un disque rotatif. Une finition avec la pâte d'alumine est ensuite réalisée à l'aide d'un tissu en feutre. Les échantillons sont lavés à l'eau et séché à l'air comprimé.



Figure 15: Appareil de polissage a papier abrasif.



Figure 16: appareil de polissage a pate d'alumine.

Pour révéler la structure, une attaque chimique avec le réactif chlorure ferrique ($FeCl_3$) + acide chlorhydrique (HCl), est enfin procédée.

Composition de réactif:

5 g de $FeCl_3$ + 5 ml HCl + 100 ml H_2O

Temps d'attaque:

L'éprouvette a était soumise a une attaque chimique pendent 15 secondes.

3.2 Microscopie optique:

La microscopie optique (MO) a été utilisée afin d'une part, de déterminer la structure et la texture granulaire de matériau étudié, et d'autre part, pour caractériser l'état d'homogénéisation d'échantillon. Pour cela un microscope optique de type avec des grandissements x100, x200, x250 est utilisé (Figure).



Figure 17: microscopie optique Neophot 2

Un microscope métallographique de type NEOPHOT 2 permet l'observation des objets opaques comme le microscope à réflexion. L'avantage de ce microscope optique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée.

4. caractérisation mécanique :

4.1 Machine des essais universelle, 20 KN :

La machine des essais mécaniques est un appareil robuste, spécialement conçu pour l'enseignement technique. Sa structure flexible permet de réaliser une multitude d'essais différents faisant intervenir des forces de traction, compression, flexion, et d'autres forces grâce à sa réalisation simple et claire.

La force d'essais est produite par un système hydraulique actionné a la main et affichée sue un grand indicateur a aiguille accompagnatrice bien lisible. La figure suivante représente la machine d'essais universelle :

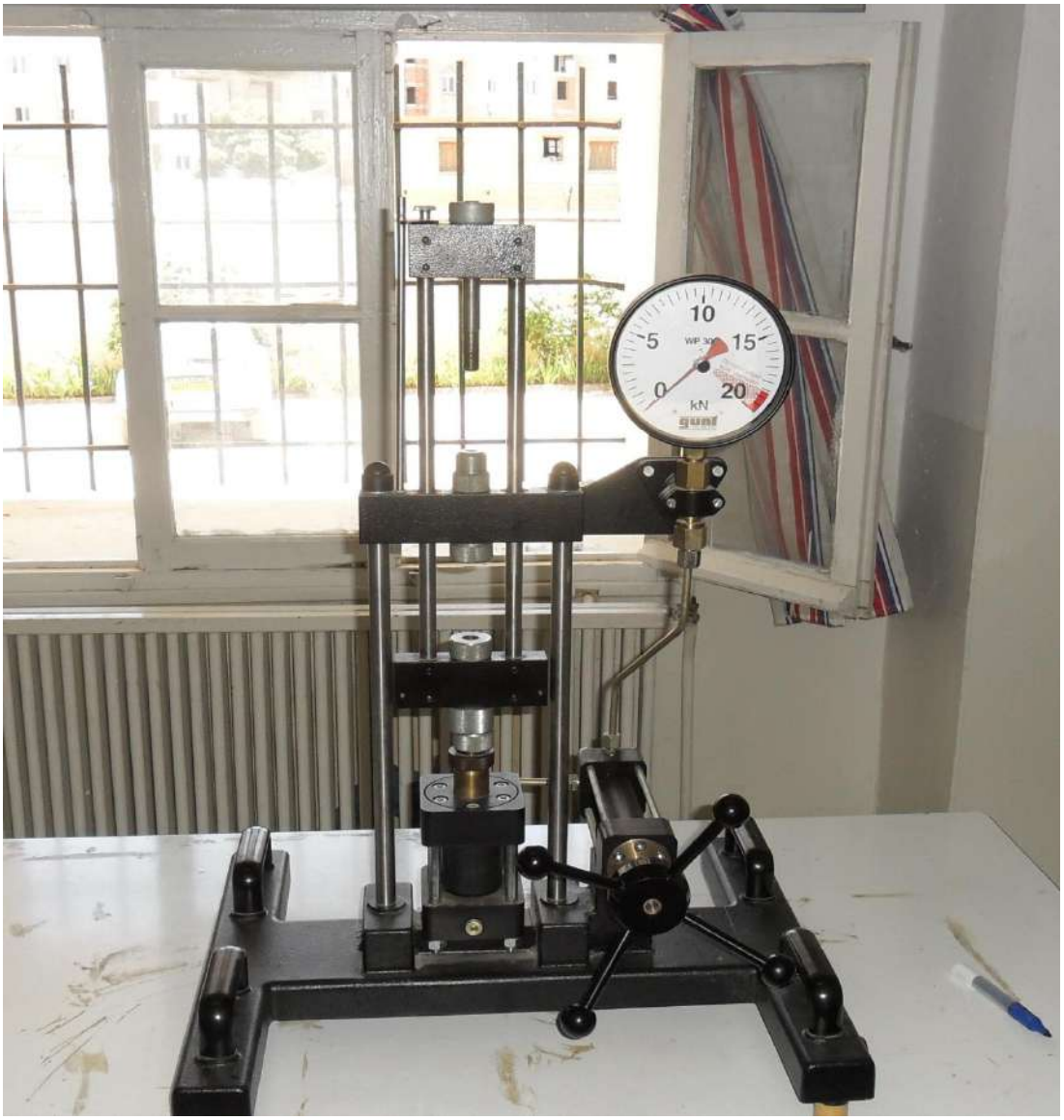


Figure 18: la machine d'essais universelle réduite (gunt 20 KN)

4.2 Éprouvette de traction :

Dans le bute de réaliser les essais de traction la machine supporte des spécimens avec des dimensions spécifiques.

Les éprouvettes sont usinés a base de lingot avec un tour semi-automatique (technoimpex E3N-01), le tour est représenté dans la figure suivante :



Figure 20 : tour semi-automatique (technoimpex E3N-01)

chapitre III:

Résultats et discussions

Ce chapitre décrit les méthodes et les protocoles employées dans l'expérimentale.
Toutes les étapes de préparation et d'exécution des tests seront décrites.

Les résultats et leurs discussions font aussi la partie la plus importante.

1. Elaboration par fusion :

L'objectif de ce travail est l'obtention d'alliage étudié par fusion des métaux purs.

Nous avons mis une quantité de cuivre et d'étain, sous forme de coupure de lingot dans le creuset de fusion préchauffé jusqu'à la température 600 °C depuis une ouverture qui situe au milieu du couvercle de fourre. Le poids est calculé comme suivant :

Poids maximale du creuset = 150 kg.

Pourcentage de cuivre dans notre alliage et 90 % ; et 10% d'étain.

150 Kg → 100%

X_{Cu} → 90%

$X_{Cu} = \frac{150*90}{100} = 135$ Kg.

150 Kg → 100%

X_{Sn} → 10%

$X_{Sn} = \frac{150*10}{100} = 15$ Kg.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 6 : Quantité de cuivre et d'étain mise dans le creuset de 150 (Kg)

Métaux	Quantité (kg)
Cuivre	135
Etain	15

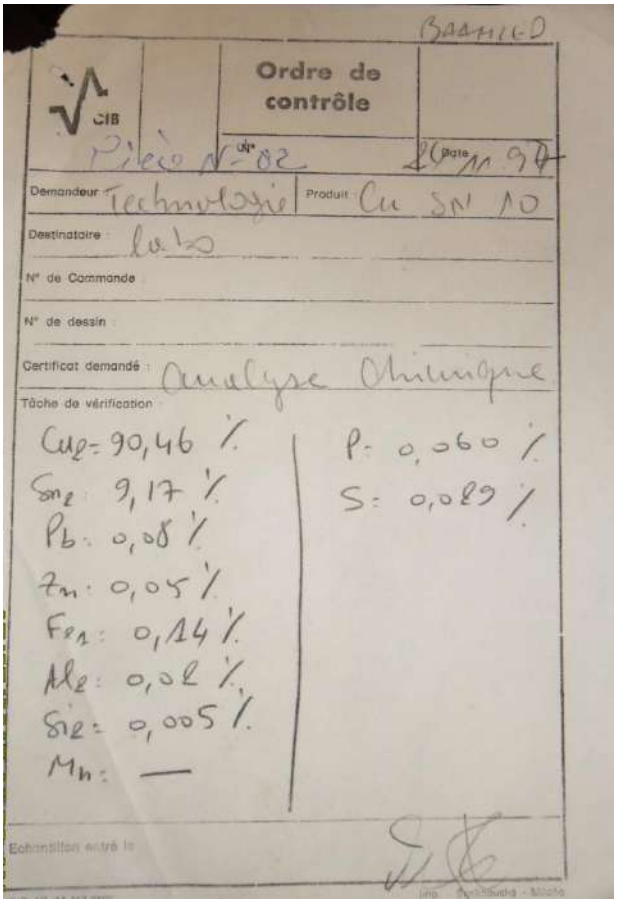
Apres la coulée du contient de creuset dans les moules en sables nous avons réussit à avoir des lingots de bronze brute (des barreaux de 4cm X 6 cm X 40cm de dimensions).



Figure21 : lingots de bronzes après le décochage photo prise au cours de ce travail.

2. L'analyse chimique :

Dans cette étude, notre objectif c'est de connaître la composition chimique par spectroscopie a émission, et les résultats obtenus sont prenait directement de l'afficheur de spectromètre et enregistrer sur des bulletins a main. Les figures suivantes représentent les bulletins :



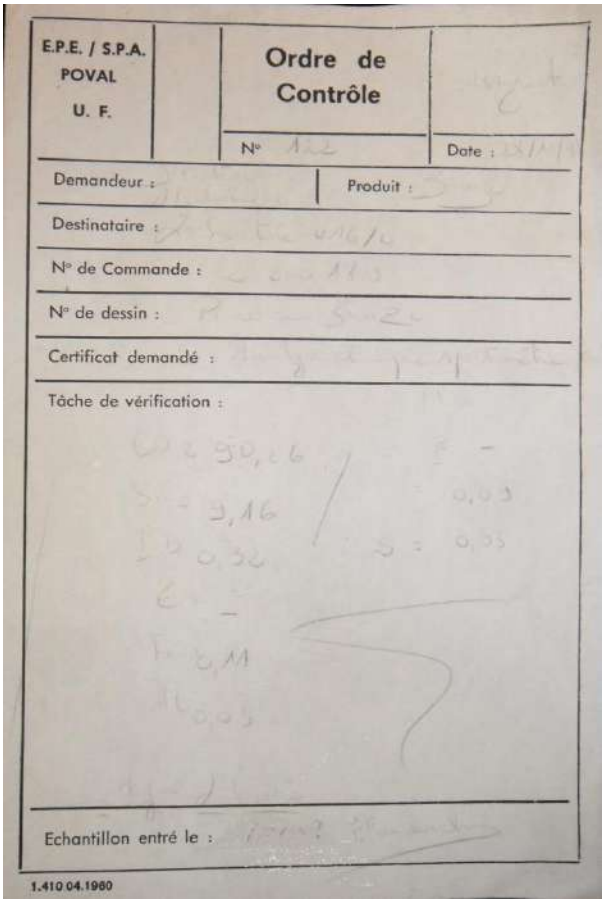


Figure22 : bulletins d'analyse d'éprouvettes (1) et (2) par spectromètre.

Les résultats obtenus sont aussi représentés sur le tableau suivant:

Tableau 7: Composition chimique des échantillons obtenus.

Echantillon	Composition de départ	Composition des élements des échantillons élaborés									
		Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Al	Si	Mn	P	S
1	Cu-Sn10%	90,46%	9,17%	0,08%	0,05%	0,14%	0,02%	0,01%	0,00%	0,06%	0,03%
2		90,26%	9,16%	0,32%	0,00%	0,11%	0,03%	0,00%	0,09%	0,00%	0,03%

3. Microstructure :

- Microscope optique :

Les figures 23 (A, B, et C) montrent la microstructure de l'alliage étudié âpres l'attaque chimique par réactif ($FeCl_3$) dans le microscope optique avec des différents échelles:

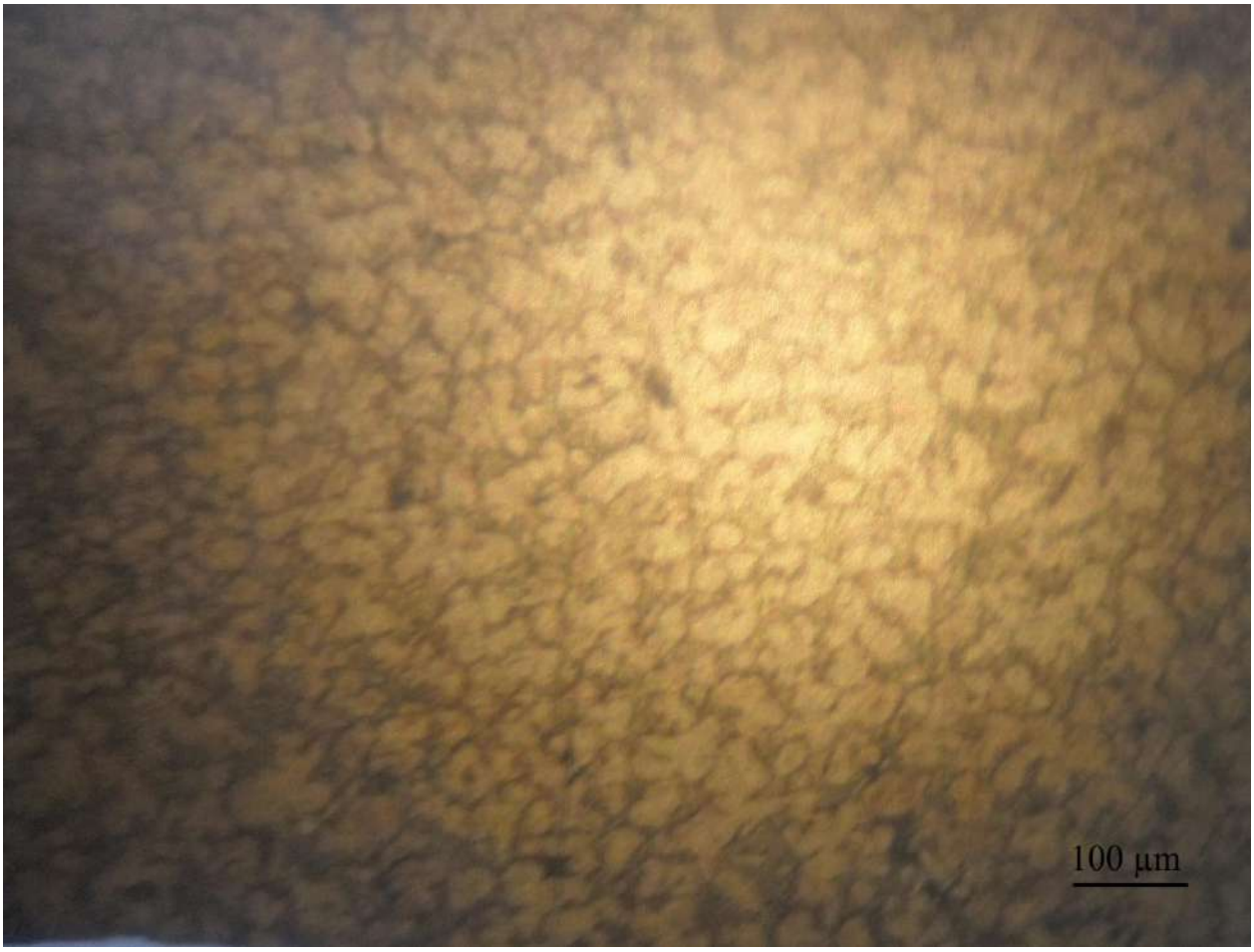


Figure 23.A: Observation microscopique de l'alliage a l'échelle (X100)

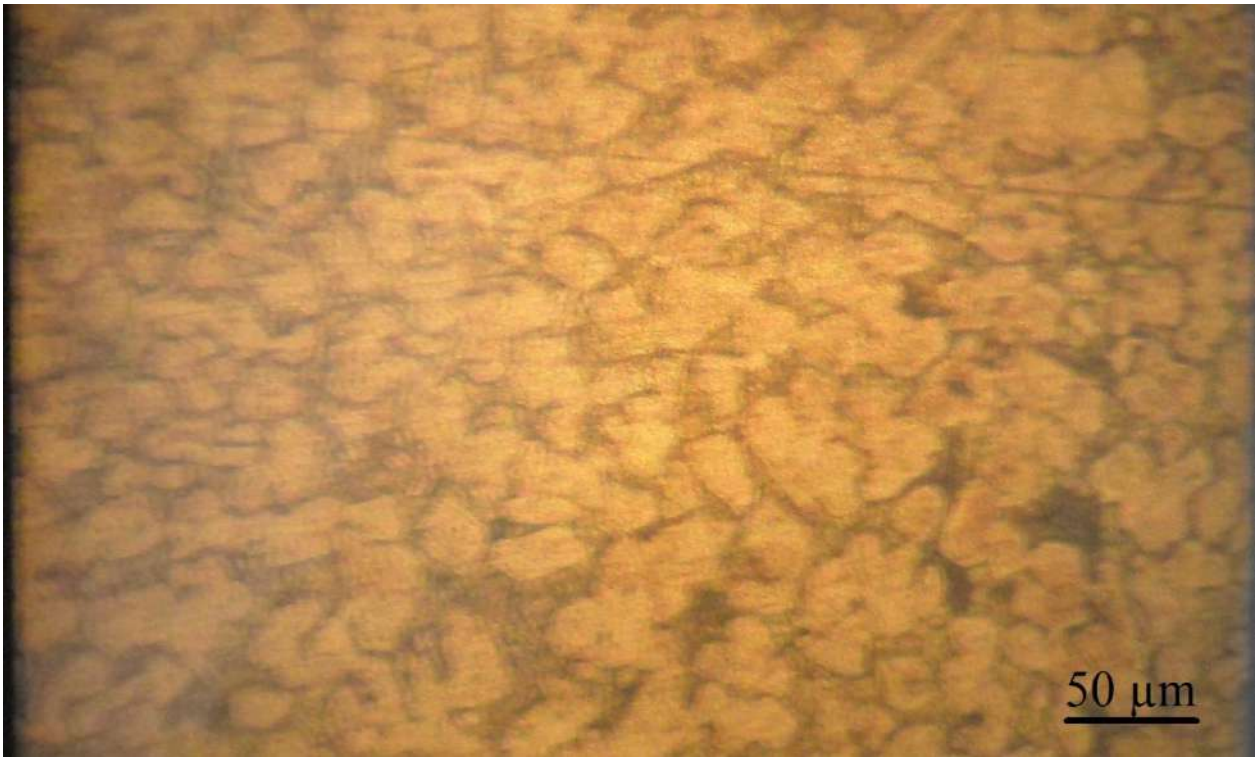


Figure23.B: Observation microscopique de l'alliage a l'échelle (X200)

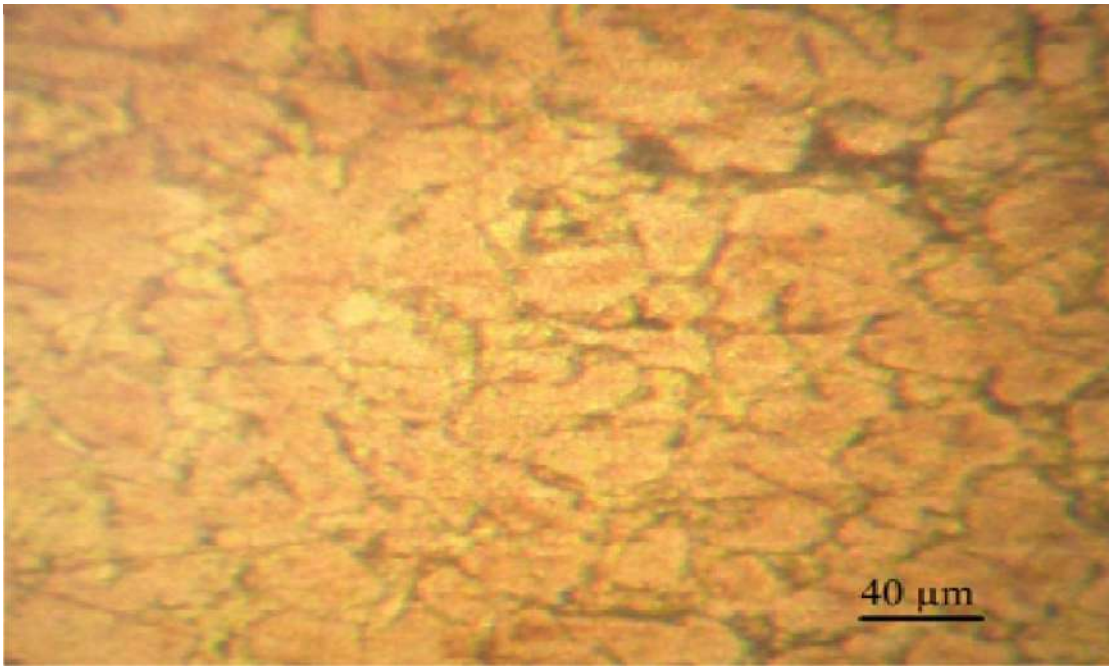


Figure23.C: Observation microscopique de l'alliage a l'échelle (X250)

La structure obtenue contient deux phases différentes :

La première est la phase α : phase principalement constituée de cuivre

La deuxième est la phase ε : solution solide de l'étain dans le cuivre

Nous remarquant aussi que la structure est homogène due à la distribution de l'étain dans le cuivre dans toute la surface visualisée, avec l'apparaissons de quelques petites taches noires dans la structure, nous supposant que c'est des éléments d'additions.

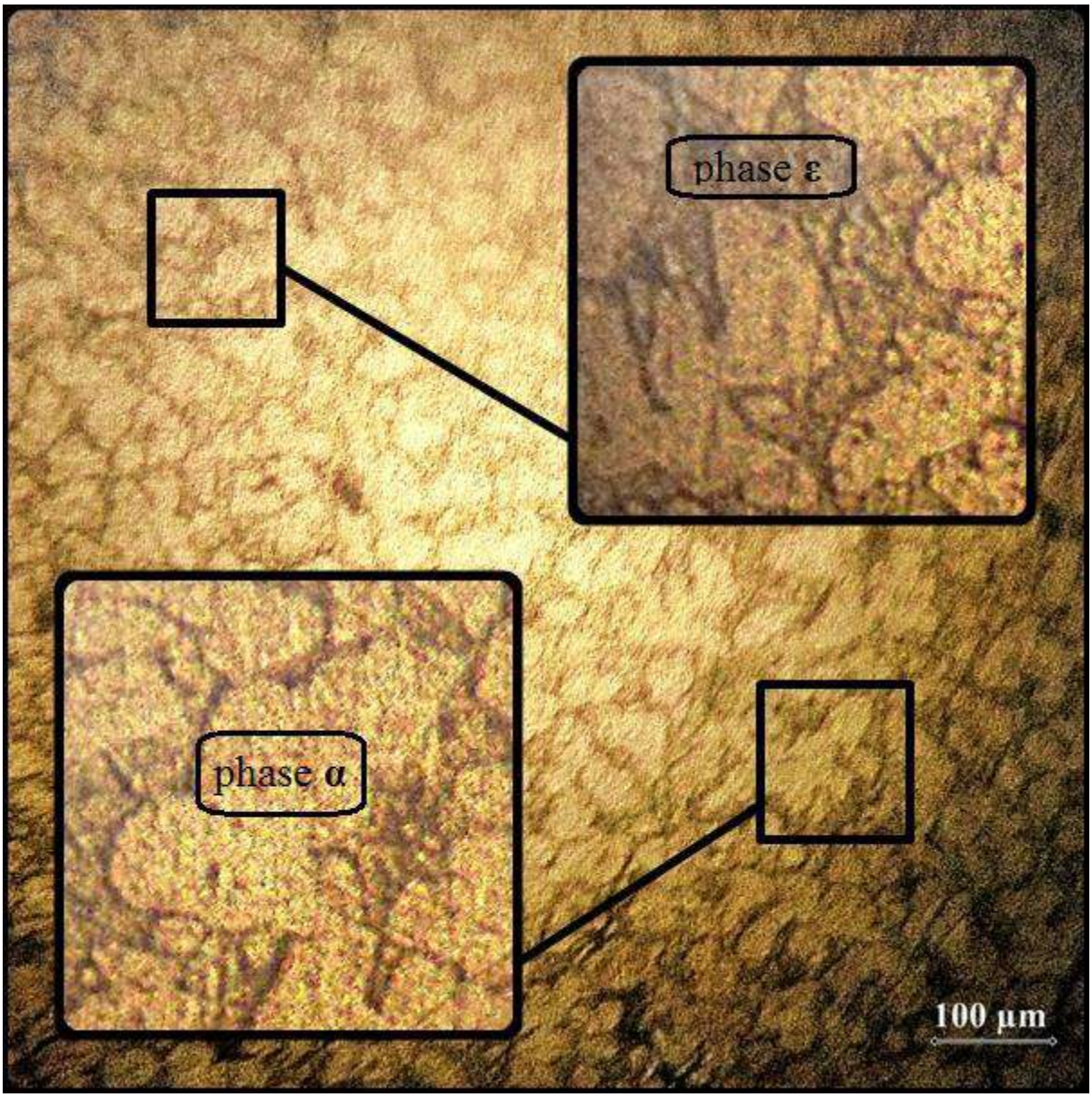


Figure 24 : les phases constituantes de la structure d'alliage.

4. L'essai de traction:

Nous avons usinaient 3 éprouvettes pour l'essai de traction d'après la norme de la machine universelle de traction.



Figure25 : les éprouvettes de traction

Les dimensions sont résume dont le tableau suivant :

Tableau 8: les dimensions les éprouvettes.

Longueur L_o (mm)	30
Diamètre D (mm)	6
Filetage	M 10

La machine de traction nous a donnée l'allongement en fonction de la charge appliquée.

Les résultats des essais de traction sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 9 : les résultats de la charge est de l'allongement

Allongement ΔL (gr)			Charge (KN)
L'échantillon1	L'échantillon 2	L'échantillon 3	
0	0	0	0
10	4	2	0,5
13	8	6	1
15	10	8	1,5
16	13	12	2
18	15	16	2,5
20	18	20	3
21	20	22	3,5
23	22	24	4
25	25	27	4,5
27	28	29	5
29	30	32	5,5
31	33	34	6
33	35	36	6,5
36	38	40	7
39	41	44	7,5
42	45	46	8
48	49	50	8,5
59	55	57	9
83	67	75	9,5
115	100	105	10
154	140	140	10,5
196	179	182	11
234	204	223	11,5
300	292	279	12
372	361	357	12,5
455	435	441	13
565	549	530	13,5
Gr : graduation.			

Les 3 graphes (**A, B, C**) ci-dessous représentent l'allongement des échantillons par rapport à la charge appliquée:

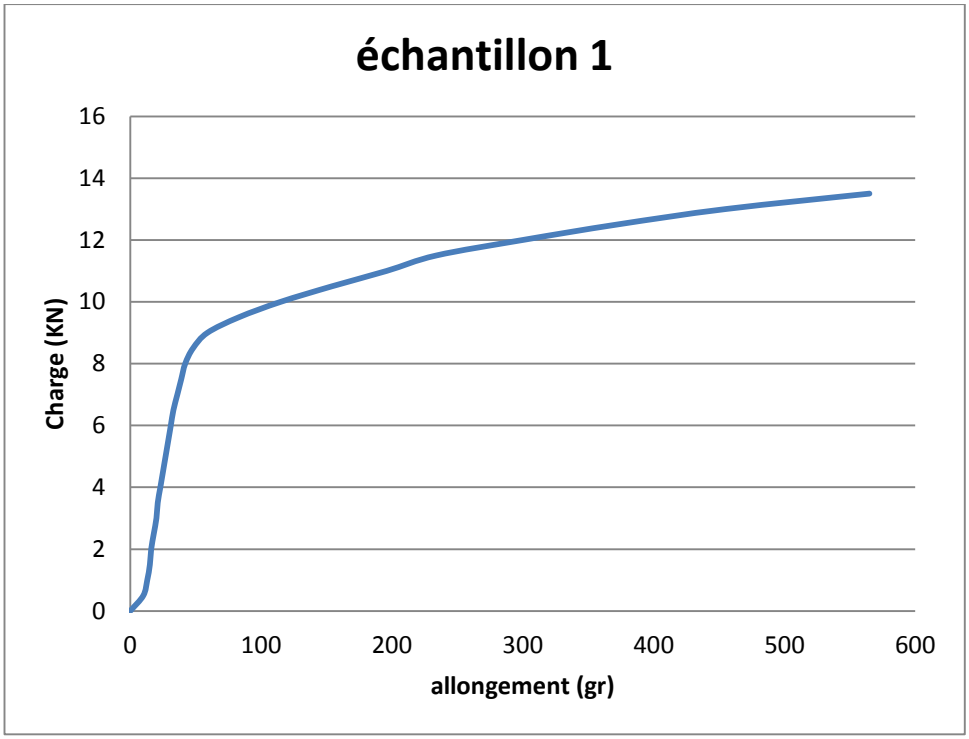


Figure26 A: courbe de traction d'échantillon 1

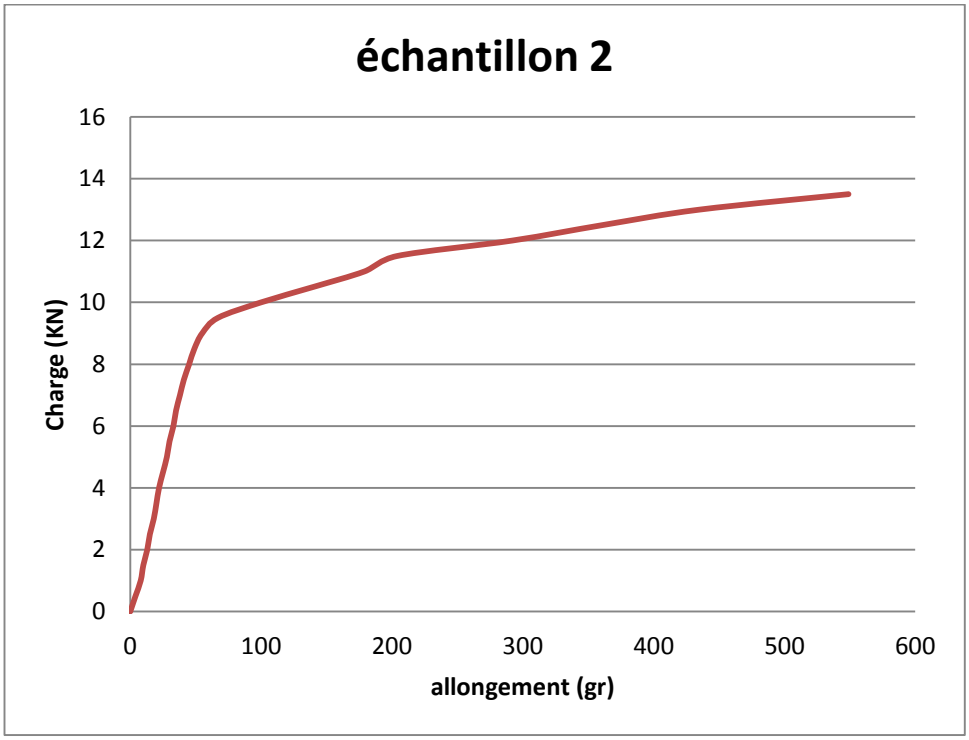


Figure26 B: courbe de traction d'échantillon 2

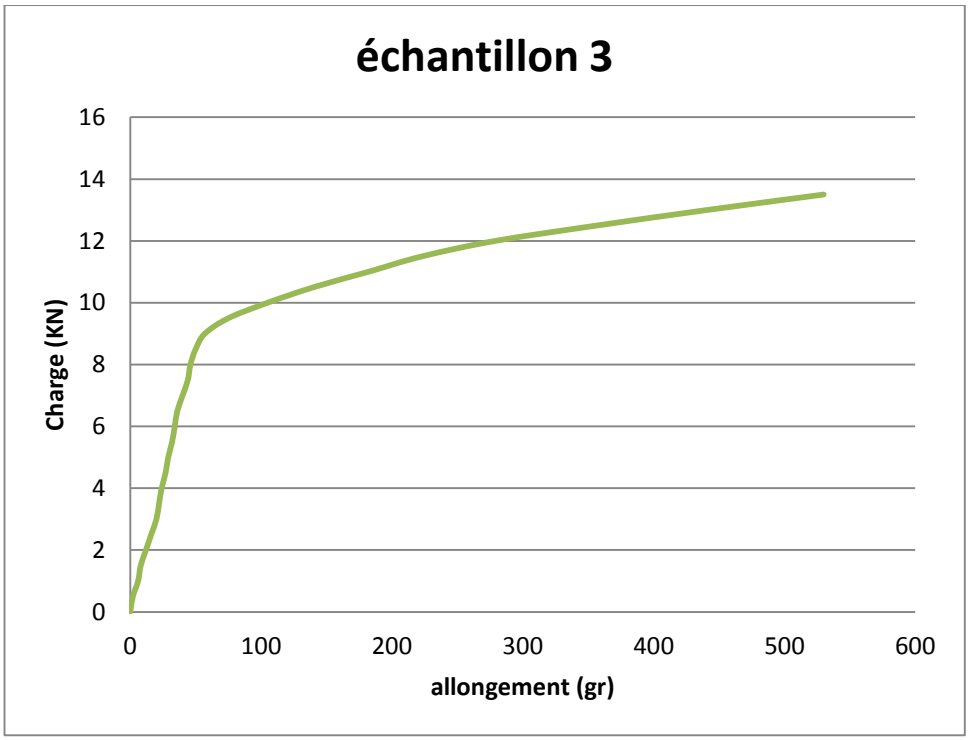


Figure26 C: courbe de traction d'échantillon 3

Nous remarquant que les résultats des 3 essais sont proches l'un a l'autre et sa confirme notre sujétion a propos de l'homogénéisation de l'alliage dans l'analyse structurale.

Pour obtenir les courbes de traction finales nous avant convertie les résultats obtenus de la machine en contrainte et déformations.

- Calcule des contraintes et déformations:

Pour convertir les résultats obtenu du charge et allongement a des contraintes et déformations nous avons suivi les lois suivantes :

S : section de l'éprouvette S = 6 mm.

L : longueur de l'éprouvette L = 30 mm.

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{4\,F}{\pi\,d^2} = \frac{4\,F10^3}{\pi\,d^2} \rightarrow \sigma = F\,\frac{4 * 10^3}{\pi\ *\ 6^2}$$

$$\sigma = F * C^{te1}$$

C^{te1} : constant, $C^{te1} = \frac{4*10^3}{\pi * 6^2}$ = 35,367765.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} = \frac{(gr) * 10^{-2}}{30} \rightarrow \varepsilon = (gr) * \frac{10^{-2}}{30}$$

$$\varepsilon = (gr) * C^{te2}$$

C^{te1} = constant, $C^{te2} = \frac{10^{-3}}{3}$ = 3,333333 *10^{-4}.

Et depuis ces deux formules nous avons calculé le tableau de déformations en fonction de la contrainte suivant :

Tableau 10: Les résultats en contrainte est déformation

La déformation (%)				La contrainte (MPa)
Échantillon 1	Échantillon 2	Échantillon 3	La moyenne	
0	0	0	0	0
0,003333333	0,001333333	0,000666667	0,001777778	17,68385
0,004333333	0,002666667	0,002	0,003	35,3677
0,005	0,003333333	0,002666667	0,003666667	53,05155
0,005333333	0,004333333	0,004	0,004555556	70,7354
0,006	0,005	0,005333333	0,005444444	88,41925
0,006666667	0,006	0,006666667	0,006444444	106,1031
0,007	0,006666667	0,007333333	0,007	123,78695
0,007666667	0,007333333	0,008	0,007666667	141,4708
0,008333333	0,008333333	0,009	0,008555556	159,15465
0,009	0,009333333	0,009666667	0,009333333	176,8385
0,009666667	0,01	0,010666667	0,010111111	194,52235
0,010333333	0,011	0,011333333	0,010888889	212,2062
0,011	0,011666667	0,012	0,011555556	229,89005
0,012	0,012666667	0,013333333	0,012666667	247,5739
0,013	0,013666667	0,014666667	0,013777778	265,25775
0,014	0,015	0,015333333	0,014777778	282,9416
0,016	0,016333333	0,016666667	0,016333333	300,62545
0,019666667	0,018333333	0,019	0,019	318,3093
0,027666667	0,022333333	0,025	0,025	335,99315
0,038333333	0,033333333	0,035	0,035555556	353,677
0,051333333	0,046666667	0,046666667	0,048222222	371,36085
0,065333333	0,059666667	0,060666667	0,061888889	389,0447
0,078	0,068	0,074333333	0,073444444	406,72855
0,1	0,097333333	0,093	0,096777778	424,4124
0,124	0,120333333	0,119	0,121111111	442,09625
0,151666667	0,145	0,147	0,147888889	459,7801
0,188333333	0,183	0,176666667	0,182666667	477,46395

- Les courbes de traction:

Les figures (A, B, C) montrent la déformation en fonction de la contrainte:

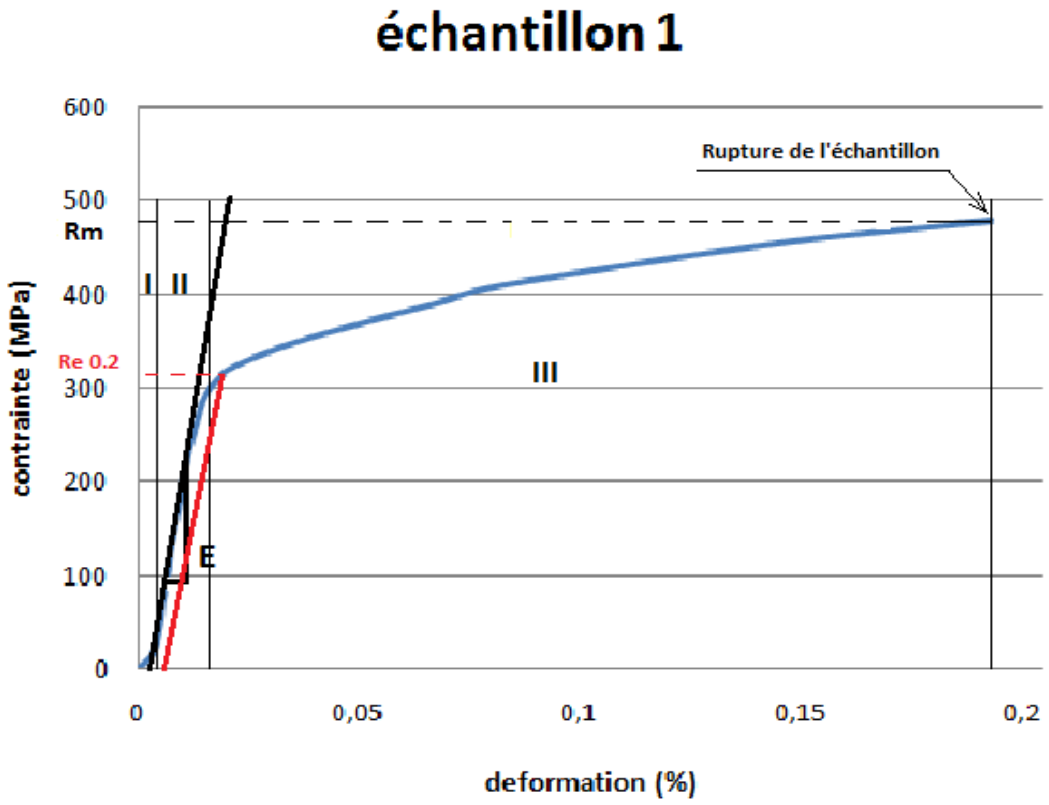


Figure 27.A : courbe de traction (échantillon 1)

Zone I : réarrangement des morts de la machine.

Zone II: domaine élastique (déformation réversible).

Zone III: domaine plastique (déformation irréversible).

- Limite d'élasticité *Re* entre zones élastique et plastique
  - *Re*= 300 MPa
- limite d'élasticité conventionnelle $Re_{0.2}$

  (contrainte correspondant à 0,2 % de déformation)
  - $Re_{0.2}$=*310 MPa*
- Résistance à la traction *Rm* contrainte maximale atteinte durant l'essai de traction
  - *Rm*= 477,46 MPa
- Module d 'Young *E*
  - E= 31,205 GPa

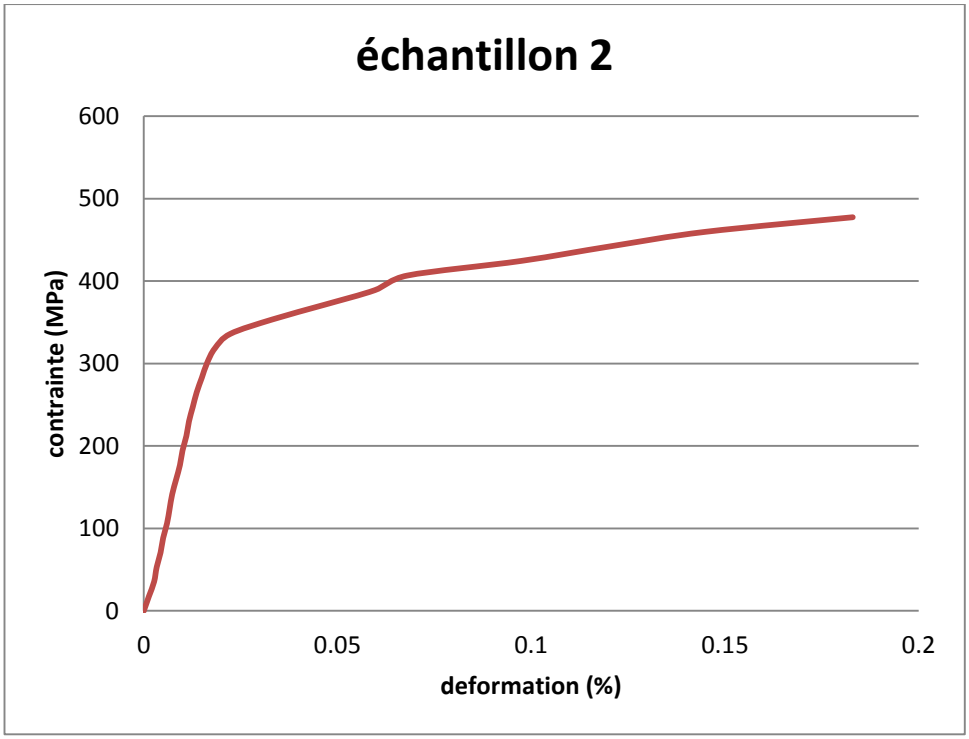


Figure 27.B : courbe de traction (échantillon 2)

- Limite d'élasticité *Re* entre zones élastique et plastique
  - *Re*= 320 MPa
- limite d'élasticité conventionnelle $Re_{0.2}$

  (contrainte correspondant à 0,2 % de déformation)
  - $Re_{0.2}$=*340 MPa*
- Résistance à la traction *Rm* contrainte maximale atteinte durant l'essai de traction
  - *Rm*= 477,46 MPa
- Module d 'Young *E*
  - E= 21,220 GPa

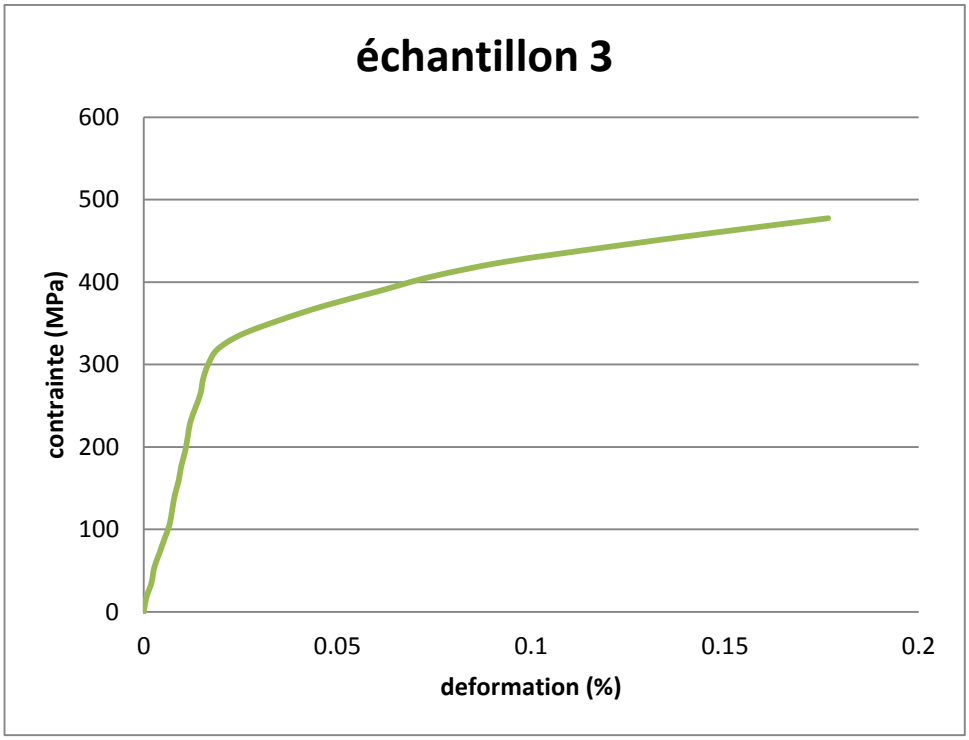


Figure27.C : courbe de traction (échantillon 3)

- Limite d'élasticité *Re* entre zones élastique et plastique
  - *Re*= 320 MPa
- limite d'élasticité conventionnelle $Re_{0.2}$

  (contrainte correspondant à 0,2 % de déformation)
  - $Re_{0.2}$=*330 MPa*
- Résistance à la traction *Rm* contrainte maximale atteinte durant l'essai de traction
  - *Rm*= 477,46 MPa
- Module d 'Young *E*
  - E= 22,719 GPa

Les courbes de traction des 3 échantillons sont représentées sur les figures comparative et moyenne suivante:

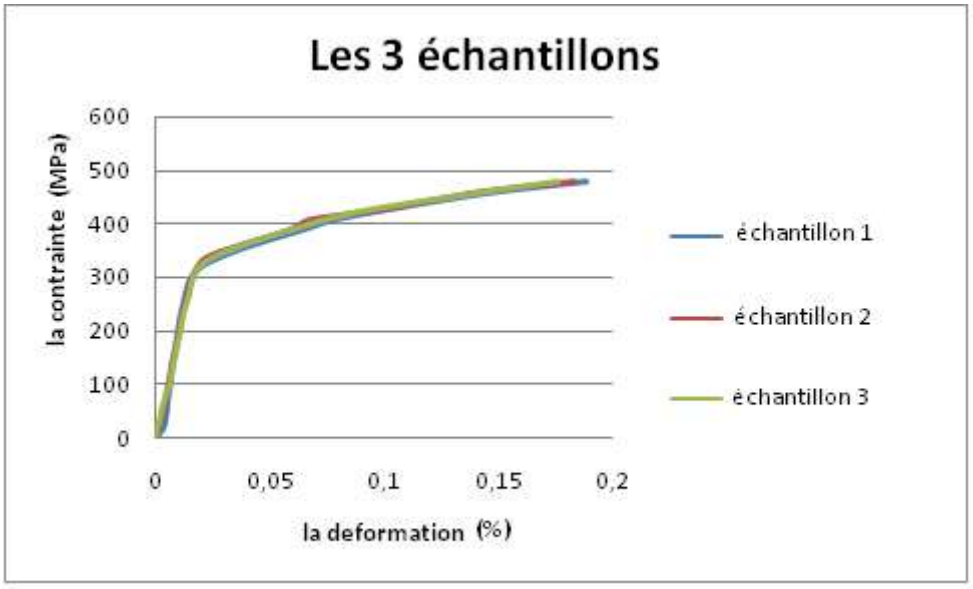


Figure 28 : les courbes de traction des 3 échantillons.

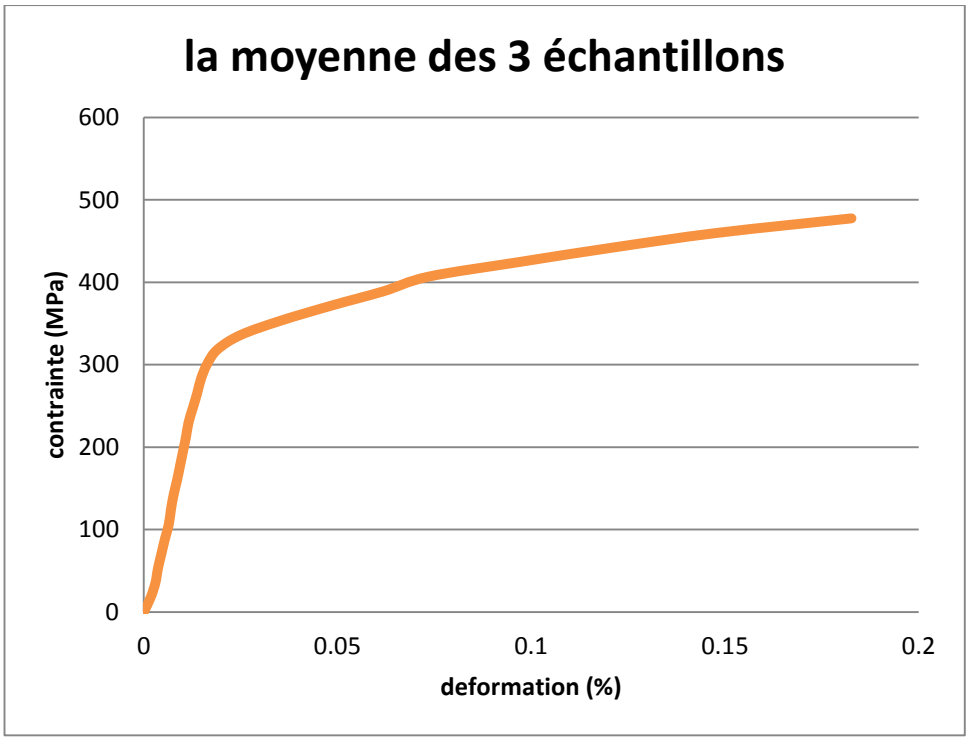


Figure29 : la courbe de traction (le moyenne des résultats des 3 échantillons).

- Limite d'élasticité moyenne *Re* :
  - *Re*= 313 MPa
- limite d'élasticité conventionnelle moyenne $Re_{0.2}$ *:*

  (contrainte correspondant à 0,2 % de déformation)
  - $Re_{0.2}$*=317 MPa*
- Résistance à la traction moyenne *Rm* contrainte maximale atteinte durant l'essai de traction :
  - *Rm*= 477,46 MPa
- Module d 'Young moyen *E:*
  - E= 23,876 GPa

Dans le cadre de ce travail nous avons procédé aux élaborations par fusion d'un alliage de cuivre étain et ses caractérisations mécaniques et métallographiques en effectuent des essais destructifs.

La spectrométrie à émission nous a donné le pourcentage des constituants et éléments d'additions dans notre alliage.

Les résultats d'observation microscopique ont montré que :

- Structure homogène qui ne présent aucun défaut.
- Structure biphasée constituée de :
    - Phase α : riche en cuivre.
    - Phase ε : solution solide d'étain dans le cuivre.

L'essai de traction nous a aidé a conclu les résultats suivantes :

- Notre alliage est dure et possède une bonne résistance a la traction.
- Courbe de traction constituée de deux zones principales:
    - Zone I : domaine élastique qui réduit les résultats ci-dessous :
      Limite d'élasticité *Re*.
      Limite d'élasticité conventionnelle $Re_{0.2}$.
      Module d 'Young *E*.
    - Zone II : domaine plastique qui permet de calculé la résistance à la traction *Rm* contrainte maximale atteinte durant l'essai de traction.

[1]-M. Schumakel, Sea Water Corrosion Handbook, Noyes Data Corporation, Pack Ridge, New Jersey (1979).

[2]-F.L. Laque, Marine Corrosion, Causes and Prevention, John Wiley and Sons, New York (1975).

[3]-Les propriétés du cuivre et de ses alliages, centre d'information du cuivre, laitons et alliages, Paris (1992).

[4]-César Henrique GONZALEZ, Thèse de doctorat, Etude des comportements electro-thermomécaniques et de la stabilisation martensitique d'alliage monocristallins à mémoire de forme base cuivre, Univ. Lyon- France (2002).

[5] Cuivre *Source :* http://fr.wikipedia.org/wiki/Cuivre?oldid=113860883.

[6] Article de Futura sciences :

http://www.futura-sciences.com/magazines/terre/infos/dossiers/d/geologie-cuivre-premier-metal-travaille-homme-779/.

[7] « L'histoire extraordinaire du cuivre ».

[8] e "CSA – Discovery Guides, A Brief History of Copper". Csa.com. lire en ligne, consulté le 12 septembre 2008.

[9] Pascal Mongne (dir.), Archéologies : vingt ans de recherches françaises dans le monde, Paris, éditions Maisonneuve et Larose, 2005, 734 p. (ISBN 2-7068-1886-7, [%5Bhttp://books.google.fr/books?lr=&id=P0zStcYcAFYC&dq=cuivre+8700+arch%C3%A9ologie&q=8700+cuivre%5D lire en ligne]) « La chronologie de Dja'de », p. 453.

[10] Rayner W. Hesse (2007). Rayner W. Hesse. Greenwood Publishing Group. p. 56. ISBN 0-313-33507-9.

[11] (en) Cuprum Copper, consulté le 12 septembre 2008.

[12] Article de Futura sciences : http://www. futura-sciences.com/magazines/terre/infos/dossiers/d/geologie-cuivre-premier-metal-travaille-homme-779/

[13] (en) Timberlake, S. and Prag A.J.N.W. (2005). The Archaeology of Alderley Edge : Survey, excavation and experiment in an ancient mining landscape. Oxford : John and Erica Hedges Ltd.. p. 396.

[14] Cowen, R.. “Essays on Geology, History, and People, chapitre 3: “Fire andMetals:Copper”.
http://www.geology.ucdavis.edu/~{}cowen/~{}GEL115/115CH3.html.
Retrieved 2009-07-07.

[15] Thomas C. Pleger, “A Brief Introduction to the Old Copper Complex of the Western Great Lakes : 4000-1000 BC”, Proceedings of the Twenty-seventh Annual Meeting of the Forest History Association of Wisconsin, Oconto, Wisconsin, 5 octobre 2002, p. 10-18.

[16] Thomas E. Emerson, Dale L. McElrath, Archaic Societies : Diversity and Complexity Across the Midcontinent, SUNY Press, 2009 ISBN 1-4384-2701-8.

[17] Archæological history of Ohio : the Mound builders and later Indians by Gerard Fowke, 1902. p. 704-5.

[18] Underwood E.J., Suttle N.F., 1999. Copper. In : The mineral nutrition of livestock. 3e éd., CABI Publishing, Wallingford, Royaume-Uni, 283-342.

[19] William F. Smith, Javad Hashemi (2003). Foundations of Materials Science and Engineering. McGraw-Hill Professional. p. 223. ISBN 0-07-292194-3.

[20] Seymour, J. (1972). Physical Electronics. Pitman Publishing. p. 25–27, 53–54. ISBN 0-273-41176-4.

[21] CopperIoxide.jpg Source : http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/61/CopperIoxide.jpg Licence : CC-BY-SA-3.0 Contributeurs : ? Artiste d’origine : ?.

[22] Chuquicamata-002.jpg Source : http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/69/Chuquicamata-002.jpg Licence : CC BY-SA 2.0 de Contributeurs : ? Artiste d’origine : ?.

[23] Wiley-Vch, (2007-04-02). “Nonsystematic (Contact) Fungicides”. Ullmann’s Agrochemicals. p. 623. ISBN 978-3-527-31604-5.

[24] American Minéralogist (1975) : 60 : 1013-1018.

[25] Chino_copper_mine.jpg Source : http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/48/Chino_copper_mine.jpg Licence : CCBY-SA-3.0 Contributeurs : 04 :08, 5 Jul 2004 . . en:User:Marshman (122798 bytes) (Chini Open-pit copper mine near Silver City, New Mexico) Artiste d'origine : Eric Guinther (Marshman).

[26] Amparo Morales, María T. Vaquero de Ramírez Estudios de lingüística hispánica: homenaje a María Vaquero La Editorial, UPR, 1999 sur google books.

[27] « Repères : le cuivre, des mines chiliennes aux puces électroniques », sur lesechos.fr, 2 mars 2010.

[28] Brown, Lester (2006). Plan B 2.0 : Rescuing a Planet Under Stress and a Civilization in Trouble. New York : W.W. Norton. p. 109. ISBN 0-393-32831-7.

[29] Leonard, Andrew (2006-03-02). "Peak copper ?". Salon – How the World Works. http://www.salon.com/2006/03/02/peak_copper/ 2008-03-23.

[30] Étain Source : http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89tain?oldid=113568455.

[31] http://indices.usinenouvelle.com/actualites/l-etain-vers-les-30-000-dollars.3420.

[32] « Nuancier DMC numéros et noms », sur sd-g1.archivehost.com.

[33] « Nuancier béton ciré », sur 3dco.fr.

[34] Jean Petit, Jacques Roire et Henri Valot, Encyclopédie de la peinture : formuler, fabriquer, appliquer, t. 3, Puteaux, EREC, 2005, p. 46.

[35] http://www.futura-sciences.com/magazines/matiere/infos/dossiers/d/chimie-metal-tout-savoir-etain-1416/page/5/.

[36] Page 175 dans Dictionnaire des corps purs simples de la chimie - Éléments, atomes et molécules de Robert Luft, édité par Association Cultures et Techniques, en 1997, on peut lire ceci:« il (ce phénomène) est décrit lors de la campagne de Russie par les soldats de Napoléon, bien placés pour faire cette observation, leurs boutons de pantalons étaient en étain ».

[37] Jean-Louis VIGNES - Gilles ANDRE - Frédéric KAPALA Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux 8e Édition : 2005-2013.

[38] Bronze *Source :* http://fr.wikipedia.org/wiki/Bronze?oldid=113775286.

[39] « Le bronze : technique de fonderie ».

[40] (en) Heather Lechtman, « Arsenic Bronze : Dirty Copper or Chosen Alloy ? A View from the Americas », Journal of Field Archaeology, vol. 23, no 4, décembre 1996, p. 477 (DOI 10.2307/530550).

[41] Diagramme_binaire_Cu_Sn_bronze.svg Source: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/fa/Diagramme_binaire_Cu_Sn_bronze.svg Licence : Public domain Contributeurs :?.

[42] la norme NF A 53-707 de décembre 1987. Produits de fonderie. Pièces moulées en bronze et bronze au plomb.

[43] ALTMAYER (M.) et GUILLET (L.). – Métallurgie du cuivre et alliages de cuivre. 714 p., Baillière (1925).

[44] Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques. fonderie et moulage des alliages de cuivre. M 800 – 6.

[45] Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques. fonderie et moulage des alliages de cuivre. M 800 – 7.

[46] *Materials Letters, Volume 59, Issue 12, May 2005, Pages 1463-1469* Hüseyin Turhan

[47] « Cours du bronze, prix de revente chez le ferrailleur ».

[48] « Bronze : tout savoir sur cet alliage (prix, utilisation, composants) ».